

УДК 542.6/542.9

СЛАБЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ И ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В ВОДЕ И ДРУГИХ ЖИДКОСТЯХ

© 2019 г. А. К. Лященко^{a, *}, В. В. Дильман^{a, **}, В. В. Таран^{b, ***}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^bМосковский международный университет, Москва, Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru

**e-mail: viktor.dilman@yandex.ru

***e-mail: allscience@lenta.ru

Поступила в редакцию 16.03.2019 г.

После доработки 24.06.2019 г.

Принята к публикации 01.07.2019 г.

Рассмотрены как быстрые и сверхбыстрые, так и медленные релаксационные процессы при возмущении жидких систем. Разделяются два принципиально отличающихся случая, появляющихся в результате передачи энергии системе: 1) сохраняется ее однородность и исходные структурно-кинетические свойства; 2) появляется неоднородность и наведенные корреляции распределения молекул из-за изменения динамики частиц. Обосновывается возможность длительных времен релаксаций среды, выведенной воздействием извне из ее равновесного состояния. При этом пространственные размеры “пятна воздействия” на локально-возмущенных участках определяют появление длительных времен релаксации в воде и других вязких жидкостях.

Ключевые слова: вода, структура воды, релаксация, структурно-кинетические реакции, ламинарно-макроскопическая жидкая среда, пространственная неоднородность

DOI: 10.1134/S0040357119060083

ВВЕДЕНИЕ

Слабые воздействия связаны с релаксацией и явлениями переноса. Традиционные диффузионные модели не учитывают релаксационные эффекты, приводя к парадоксу бесконечной скорости переноса возмущений. На это впервые обратил внимание Максвелл [1], введя понятие времени релаксации. Его модель не приводит к указанному парадоксу ни в ньютоновских средах, газах, жидкостях, ни в вязкопластичных средах Гука [1–3]. Если $\tau = 0$, то она сводится к законам Фика, Фурье или Ньютона. Однако для всех них скорость переноса возмущений гидродинамических параметров (концентраций, температуры, давления и пр.) оказывается бесконечной, что физически невозможно. Величина τ в реальных процессах меняется от 10^{-12} с, отвечающих элементарной динамике молекул, до многих часов, суток и т.д. Таким образом, с явлениями релаксации сталкиваются и на молекулярном, и на макроскопическом уровнях.

Возможность неучета релаксационных явлений связана с тем, что величина T , которая устанавливает скорость уменьшения диффузионного потока во времени, в процессах молекулярного переноса имеет порядок 10^{-9} – 10^{-11} с. Градиент концентраций в химических процессах за это время практи-

чески не влияет на время T , относящееся к большинству реакций в системе. Если это не так, необходим учет релаксационных явлений, так как за время релаксации градиент концентрации реагентов может заметно измениться [4–7]. Здесь в движущейся жидкости продольное перемешивание в большей степени связано с неоднородностью поля скорости, а не с молекулярным перемешиванием.

Если принять во внимание конечность скорости переноса, приводящего к перемешиванию, то связь между дисперсионным потоком и градиентом концентрации перестает быть локальной. Поток определяется градиентом концентрации в предшествующие моменты времени, т.е. зависит от предыстории процесса. Промежуток времени, характеризующий интервал, по прошествии которого поток проявляется как следствие градиента, есть время релаксации, на протяжении которого среда помнит о своем состоянии. Анализ диффузионного переноса и связанных с ним релаксационных эффектов дан в серии работ [4–11]. Они рассматривают вопросы нестационарной продольной дисперсии в конвективно-диффузионных процессах, причем их авторы приходят к близким выводам. Статья [12] показывает, что тейлоровский диффузионный поток имеет диссипативную при-

роду. В обзорной статье [12] дано обоснование рассматриваемых процессов в рамках расширенной термодинамики необратимых процессов, описывающих явления теплопроводности и диффузии.

Рассмотрим, когда и как возмущения воды и других жидкостей могут привести к длительным временам релаксации вследствие диффузионного перемешивания. Это позволит лучше понять, о чем идет речь, когда говорят о наличии “памяти” воды в периодически возникающих дискуссиях на эту тему.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

При анализе относительно слабых и сверхслабых возмущений жидкости необходимо указать на два принципиально отличающихся случая, появляющихся в результате передачи энергии системе. Главное их различие состоит в том, что в первом варианте сохраняется пространственная структурная однородность системы, а второй приводит к ее локальной неоднородности. В первом случае слабое возмущение не ведет к изменению исходных корреляций в расположении молекул.

Самопроизвольные процессы установления равновесия реализуются за счет теплового движения частиц. Появляется иерархия времен релаксации [2, 3]. Наиболее быстро устанавливается равновесие между энергиями поступательного движения. Затем достаточно быстро устанавливается равновесие между энергиями поступательного движения и вращения молекул. Еще медленнее реализуется передача энергии поступательного движения частиц их колебательным степеням свободы. Наиболее медленно устанавливается температура [3].

Все эти процессы сейчас достаточно изучены. Определяющие их структурно-кинетические реакции реализуются за малые времена. Например, коллективные процессы в воде характеризуются величинами времени релаксации, примерно равными 10^{-11} с. Эта величина определяет характеристики равновесного диэлектрического спектра. Низкочастотная экстраполяция позволяет получить статическую диэлектрическую проницаемость, что говорит об отсутствии каких-либо долговременных релаксационных процессов и структурной памяти равновесной жидкой воды при обычных температурах [14, 15]. Во втором предельном случае процесс связан с передачей энергии системе при локальном воздействии, задаваемом точечным источником. Оно приводит к потоку частиц, имеющему вертикальную и горизонтальную составляющие изменения среды. Причем вторая составляющая обусловлена действиями первой и в свою очередь влияет на вер-

тикальную координату. Таким образом, существует перенос вещества в перпендикулярной плоскости и связанный с ним релаксационный процесс. При отсутствии затухания по вертикальной оси воздействия запасенная энергия в первую очередь определяется измененными движениями молекул по поперечной координате. При его наличии можно учесть различные вклады в дисперсионный поток областей, отличающихся как вертикальной, так и радиальной координатой (рассматривая среднее по сечению в каждом разрезе). В результате появляется поле неоднородной динамики (пятно воздействия и его границы), где структурно-кинетические свойства среды и динамика ее молекул уже не отличаются от свойств исходной жидкости. В данной локальной градиентной области возникают новые корреляции в расположении частиц, где R — радиус корреляции в конкретном разрезе, отвечающий объему возникшей пространственной неоднородности. В таком случае $R = S$ задает размер площадки неоднородности некоторого локального объема V , связанного с появившейся градиентной динамикой и наведенными корреляциями. Переход к исходной жидкости во времени определяется изменением радиуса корреляции $R = S$ к $R = r$ с корреляциями, которые связаны с распределением и динамикой частиц исходной жидкости, задаваемыми структурой ближнего порядка.

Согласно Фишеру [16, 17] гидродинамика работает вплоть до молекулярных размеров, т.е. микро- и макроскопические эффекты можно рассматривать на общей основе. Соответственно, релаксация определяется указанным переходом от $R = S$ к $R = r$ (R зависит от времени). При этом при начальных условиях химического реактора возможно, что $R = S \gg r$. Закон выравнивания градиента того или другого параметра приводит к

$$t = \frac{\vartheta(R)}{SD}, \quad (1)$$

где ϑ — единичный объем. Коэффициент диффузии D является параметром, одновременно характеризующим структурные свойства среды в целом и подвижность диффундирующих частиц. Поперечная координата задает пространственный

масштаб и определяется временем $\tau \sim \frac{R^2}{D}$ (при этом молекулярной диффузией по вертикальной оси в первом приближении пренебрегаем). При относительно слабых воздействиях D не сильно отличается от D_0 — коэффициента самодиффузии. Соответственно, макроскопическое τ сильно растет с увеличением геометрических размеров области наведенных корреляций, и величина R не является произвольной. По порядку величины вре-

мя, отвечающее переходу к покоящейся жидкости, можно оценить. При известных $\tau_0 \cong 10^{-11}-10^{-1}$ с и $r \cong 10^{-8}-10^{-7}$ с для $S = R = 1$ см получаем $\tau = 10^{-3}-10^{-4}$ с, т.е. $\tau \gg \tau_0$.

Дисперсионный поток в таких случаях сходен с градиентным потоком при выключении “внешнего воздействия” в “трубе” радиуса R с переменной скоростью движения частиц у стенок и в центре. Это тоже типичный случай наведенных корреляций.

Для оценки времени выравнивания динамики частиц в таких процессах надо иметь уравнения диффузии (или теплопроводности), зависящие от времени. Такие модели существуют в настоящее время. Они дают строгое молекулярно-кинетическое обоснование указанных процессов. Распространение возмущений в покоящейся среде при их конечной скорости рассмотрено в работах [9, 10] при анализе уравнений гидродинамики с использованием уравнений Больцмана и применением метода Чепмена–Энскога [18]. Получена квазилинейная система уравнений первого порядка гиперболического типа. Результаты переносятся на плотные газы и жидкости. Приближенное выражение для средней концентрации c_0 потока инертной примеси по сечению $a = R$ прямой круглой трубы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_0}{\partial t} + \frac{u_m}{2} \frac{\partial c_0}{\partial x} + \frac{\partial j}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial j}{\partial x} + \frac{5}{6_4} u_m \frac{\partial j}{\partial x} + \frac{5}{6_4} u_m^2 \frac{\partial c_0}{\partial x} + \frac{15D}{R^2} j &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Если мы положим, что поток “выключается”, т.е. скорость $u_m = 0$, тогда осуществляется переход к покоящейся жидкости:

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + \theta \frac{\partial^2 c_0}{\partial t^2} = 0, \quad \theta = \frac{R^2}{15D}. \quad (3)$$

Здесь $\tau = \theta = \frac{R^2}{15D}$.

Приведенное уравнение обосновывает возможность длительных времен релаксации среды, выведенной воздействием извне из ее равновесного состояния. Очевидно, что $\theta \gg \tau_0$. В случае ламинарного течения в плоском канале близкие коэффициенты последнего уравнения для дисперсионного потока получены в ряде моделей.

Например, в [12] $\tau = \frac{\beta^2}{10D}$, в [4] $\tau = \frac{\alpha^2}{16D}$. Это наиболее ранняя оценка, которая относится как к химически нейтральной среде, так и к среде с химической реакцией. Она усиливает дисперсионный процесс, вызванный соотношением временных масштабов динамики частиц. Указанные вопросы обсуждались в [4], где на примере распределе-

ния вещества в трубе получено одномерное релаксационное уравнение для потока:

$$j_m = j_0 \exp \left[\frac{(1 + \gamma c_m^{\gamma-1} T_p / T_x) t}{t_p} \right] \quad (4)$$

при $t_x = 1/k$ и $t_p = \frac{\alpha^2}{16D}$.

В этом случае D – коэффициент молекулярной диффузии, c_m – концентрация, k – константа скорости химической реакции (γ – порядок реакции), α – радиус канала, t – время, t_p – макроскопическое время релаксации, зависящее от размеров реактора. Например, при радиусе трубы примерно 1 см для жидкофазного реактора D примерно 10^{-5} см²/с. Таким образом, рассматриваемые модели объединяют описания сверхбыстрых и долговременных эффектов возмущения системы. При этом пространственные размеры пятна воздействия на локально-возмущенных участках определяют появление макроскопических времен релаксации. Медленные процессы релаксации мезо- и макроскопического уровня как следствие появляются при внешних направленных воздействиях, создающих зоны неоднородности динамики частиц.

Говоря о природе пятна, определяющего наведенные корреляции, следует отметить, что динамика частиц и ее изменение в жидкостях связаны с представлением о наличии в среде некоторой доли “свободного объема”, необходимого для перемещения молекул. Он образуется за счет межмолекулярных промежутков, определяемых тепловым движением и стерическими эффектами, характерными для структуры каждой жидкости. Равновесный свободный объем постоянен при данной температуре и концентрации и задается термодинамическими характеристиками конкретной диффундирующей среды. Именно с этим параметром связана специфика воды с ее ажурной сеткой связей, охватывающей весь объем. Здесь представления Френкеля и Самойлова [20] о вакансиях в “узлах” единой сетки и молекулах в междоузлиях имеют не только историческое значение. Так как в воде присутствует тетраэдрический ближний порядок, использование понятий вакансий и времени “оседлой жизни” в узле вполне оправдано. Имеются и более поздние подтверждения таких процессов [21–23]. Скорость движения частиц в данном случае определяется двумя параметрами. Это энергия разрыва и перераспределения водородных связей и дополнительная энергия, определяемая вероятностью образования дырок (вакансий) в узлах сетки и вероятностью перехода молекул в эту дырку через позиции в междоузлиях. Следует также отметить,

что самостоятельное движение молекул воды по каналам-междоузлиям практически невозможно. Размер перешейка в гексагональном кольце примерно 1.1 \AA при $R(\text{H}_2\text{O}) = 1.4 \text{ \AA}$. Поэтому вакансии в позициях тетраэдрических фрагментов необходимым образом должны участвовать в движении молекул с соответствующим перераспределением водородных связей. Оно может быть рассмотрено в конкретных моделях (например, [24–26]). В равновесной воде усредненное распределение молекул может быть представлено квазихимической схемой, наряду с другими процессами включающей перенос вакансий через границу раздела с газовой фазой [25, 26]. Это описание распространяется на случай растворов инертных газов [26] в схеме взаимодействия собственных и примесных дефектов исходной структуры. Концентрация вакансий в тетраэдрической сетке воды не велика. По порядку величины она должна не сильно отличаться от льда (10^{-5} моль/моль) и определяется теплотой испарения. В то же время она может быть значительно повышена в условиях макроскопического течения и перемешивания. Если медленная реакция задает неравновесный диффузионный поток, то величины D зависят от ее проявления. При этом время релаксации характеризует не только внешние условия опыта и размеры химического реактора. Оно определяет новый уровень корреляции молекул структуры воды, отвечающий заданному неравновесному состоянию. Таким образом, можно говорить о способах направленного получения новых характеристик сетки Н-связей, сохраняющихся достаточно долго. Для подобных медленных реакций время релаксации стремится к бесконечности в соответствии с исходными уравнениями. Проявляется простое экспоненциальное уравнение, сходное по виду с уравнением для молекулярного процесса самодиффузии. Однако ясно, что по физическому смыслу это другой процесс, захватывающий весь объем. Одна из проблем при анализе подобных систем состоит в том, что при проведении экспериментов и их интерпретации жидкая вода обычно считается гомогенно однородной средой (условия получения равновесной системы не акцентируются). Из сказанного выше следует, что в реальных условиях это не всегда так. Вблизи границ раздела фаз градиенты свободного объема (вакансии) довольно высоки. В рассматриваемых здесь процессах неоднородной динамики идет перенос вакансий и увеличение их концентраций в других частях системы. Соответственно, должны возникать направленные релаксационные потоки мезо- и макроуровня (до восстановления равномерного распределения молекул). Эти потоки включают всю сумму существующих в жидкой воде струк-

турно-кинетических реакций, однако большинство из них являются быстрыми и сверхбыстрыми. Перенос вакансий и других нарушений структуры через границы раздела – это медленный процесс. По времени он сопоставим со временем установления равновесия для газовых примесей (несколько часов в разных условиях опыта [26, 27]). Захват и сток вакансий или дырок разного размера на границах раздела фаз является необходимой частью процесса течения жидкости. Однако внешние стоки не являются единственными. Процесс, приводящий к значительному увеличению “концентрации” нарушений в сетке, может приводить к их взаимодействию между собой (агрегация вакансий и др.). Роль неравновесных внутренних стоков (конденсация свободного объема) может быть достаточно велика, включая гомо- и гетерофазные флуктуации и даже образование пор, пузырьков и т.д. Подобные долговременные процессы были невозможны в исходной равновесной однородной жидкости. Таким образом, ее течение является важной составляющей для проявления рассматриваемых эффектов. Несколько указанные гомо- и гетерофазные квази-реакции могут действительно быть реализованы при исходно малой концентрации вакансий в жидкой воде в каждом конкретном случае это вопрос к эксперименту. В то же время ясно, что рассматриваемые разными авторами процессы течения, перемешивания, встряхивания, кручения жидкостей с большими скоростями и др. способствуют такому неравновесному поведению. Более сильно это должно быть выражено в присутствии других медленных химических реакций в системе (растворение газов, установление кислотно-основного равновесия и др.). Данный эффект будет зависеть как от самих структурно-кинетических характеристик жидкости, так и от энергии, накапливаемой химическим реактором, и условий опыта. Запасенная энергия зависит также от размеров пятна воздействия или радиуса трубы. Долговременные гетерогенные флуктуации могут быть получены не только в “трубе”, но и при других вариантах предварительной обработки воды. Например, это наблюдается в случае кипения дегазированной воды в газовом сосуде при пониженном давлении, отвечающем давлению насыщенного пара. В таких случаях в наших экспериментах по установлению равновесия газ–вода (на примере растворов неона) оно не устанавливалось не только в течение обычных трех часов, но и в два-три раза большего времени. В неравновесных условиях могут быть другие сходные эффекты. Выше были указаны только некоторые модельные случаи. В целом, здесь важно, что поверхность раздела жидкость–газовая фаза имеет

структурно-динамический элемент, определяемый концентрацией примесных дырок, вакансий или других “квазичастиц”. Он способен воспринимать накаченную энергию при движении жидкости. Тогда по механизму обратной связи (если она имеется) приповерхностный слой может потерять устойчивость и возникнет конвективное движение, подобное тейлоровской или гиперболической диффузии. Рассматриваемая реакция должна быть чувствительна к слабым воздействиям разного вида (температура, давление, примесные градиентные концентрации, электромагнитное воздействие на разных частотах и др.). В общем случае динамические процессы в таких и более сложных системах будут описываться кинетическими уравнениями разного порядка для квазичастиц, представляя способ перехода к описанию мезо- и макроскопических эффектов. В данной работе в качестве основной долговременной реакции, реализующейся на сетке воды, на первый план выступает квазифизическая реакция, связанная с переносом свободного объема через поверхности раздела (захват и сток вакансий). Приведенные выше теоретические модели, анализирующие диффузионные явления, связанные с примесями и определяющие появление долгих периодов релаксации, относятся к простейшим вариантам появившегося ламинарного течения. В то же время они показывают возможность разработки для ламинарно-макроскопической жидкой среды теории, исходя из ее молекулярной модели. Более сложные эффекты в воде, растворах и других жидкостях возможны при усложнении диффузионно-ламинарного течения (вихри, турбулентное течение и др.). При этом объединение структурно-кинетических и гидродинамических подходов представляется полезным и перспективным и может помочь в рассмотрении и обосновании “сюрпризов” неравновесной воды.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D	коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$
D_0	коэффициент самодиффузии, $\text{см}^2/\text{с}$
R	радиус корреляции в конкретном разрезе, см
t_p	макроскопическое время релаксации, зависящее от размеров реактора, с
τ	время релаксации, с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maxwell J.C.* On the Dynamical Theory of Gases // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1867. V. 157. P. 49.

2. *Любимов Ю.А.* Очерки по истории электромагнетизма и диэлектриков: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
3. *Физический энциклопедический словарь* / Под ред. Прохорова А.М. М.: Советская энциклопедия, 1984.
4. *Давыдов Б.И.* Уравнение диффузии с учетом молекулярной скорости // *Докл. Акад. наук СССР.* 1936. Т. 2. № 7. С. 474.
5. *Дильман В.В.* Обобщенная диффузионная модель продольного перемешивания // *Теор. осн. хим. технол.* 1987. Т. 21. № 1. С. 66.
6. *Дильман В.В., Кронберг А.Е.* Релаксационные явления при продольном перемешивании // *Теор. осн. хим. технол.* 1983. Т. 17. № 5. С. 614.
7. *Дильман В.В., Кронберг А.Е.* О продольной диффузии при ламинарном движении жидкости в круглой трубе // *Изв. Акад. наук СССР. Мех. жидк. газа.* 1984. № 1. С. 81.
8. *Дильман В.В., Полянин А.Д.* Теоретические методы химической технологии // *Хим. пром-сть.* 1984. № 8. С. 460.
9. *Хонькин А.Д.* О тейлоровой и гиперболической моделях нестационарной продольной дисперсии пассивной примеси в конвективно-диффузионных процессах // *Прикл. мат. мех.* 2001. Т. 64. № 4. С. 631.
10. *Хонькин А.Д.* // *Аэродинамика.* М.: Наука, 1976. С. 289.
11. *Satcho J.* Thermodynamics of Taylor dispersion: Constitutive equations // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 47. № 2. P. 1049.
12. *Сердюков С.И.* Уравнения тепло- и массопереноса высших порядков и их обоснование в расширенной неравновесной термодинамике // *Теор. осн. хим. технол.* 2013. Т. 47. № 2. С. 122.
13. *Richert R.J.* // *Phys. Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 703.
14. *Barthel J., Buchner R., Munsterer M.* Electrolyte Data Collection. Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. Chemistry Data Series. V. XII. Part 2. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1995.
15. *Лященко А.К.* Структура воды и водных растворов, релаксационные процессы и механизм взаимодействия миллиметрового излучения на биологические объекты // *Биомед. радиоэлектрон.* 1998. № 2. С. 17.
16. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1961.
17. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: ЛКИ, 2008.
18. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960.
19. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957.
20. *Lyashchenko A.K., Novskova T.A.* Structural dynamics of water and its dielectric and absorption spectra in the range 0–800 cm^{-1} // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 125. № 2–3. P. 130.

21. *Лященко А.К., Дуняшев В.С.* Пространственная структура воды // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. Кутепова А.М. М.: Наука, 2003. Гл. 2. С. 107.
22. *Лященко А.К., Дуняшев Л.В., Дуняшев В.С.* // Журн. структ. хим. 2006. Т. 47. № 7 (приложение). С. 36.
23. *Лященко А.К., Новскова Т.А.* Структурная динамика и спектры ориентационной поляризации воды и других жидкостей // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: ЛКИ, 2008. Гл. 7. С. 417.
24. *Клеменкова З.С., Новскова Т.А., Лященко А.К.* ИК спектры поглощения водных растворов диметилсульфоксида в области $50\text{--}300\text{ см}^{-1}$ и подвижность молекул воды // Журн. физ. хим. 2008 Т. 82. № 4. С. 668.
25. *Лященко А.К., Клеменкова З.С., Новскова Т.А.* О механизме взаимодействия электромагнитного излучения с водными растворами хлорида натрия во всей области ориентационной поляризации // 15 Российский симпозиум с международным участием “Миллиметровые волны в медицине и биологии. Сб. трудов. М.: МТА-КВЧ, 2009. С. 226.
26. *Lileev A.S., Loginova D.V., Lyashchenko A.K.* Dielectric properties of aqueous solutions of the hydrochloric acid // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. P. 364.
27. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф.* Диэлектрическая релаксация в водных растворах диметил-ацетамида в интервале температур // Журн. физ. хим. 1998. Т. 72. № 10. С. 1863.