

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.03.080>

УДК 541.18.02:550.26

С.В. Кушнір

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

Вплив структурування у воді на тиск її насичених парів та величину поверхневого натягу

Представлено академіком НАН України Є.Ф. Шнюковим

На основі припущення, що однорідно структуровані рідини мають постійну енергію активації, виведено дві функції: для тиску насичених парів — $\sqrt[3]{P} = f(T)$, та поверхневого натягу води — $\sqrt{\sigma} = f(T)$, які можуть зберігати пряmlinійність у термобаричних умовах існування відповідної структури. Розрахунки показали, що перша функція добре описує 4-стадійність змін структури води під час нагрівання і придатна для аналізу структурування в інших рідинах. Друга функція підтверджує однорідність структур поверхні інтерфейсу у водах типів I і II та відсутність поверхневої структуризації у водах типів III і IV.

Ключові слова: вода, структурування, структурно-залежні властивості, математичні функції, молекулярні рідини.

Випаровування води відіграє величезну роль у багатьох природних і технологічних процесах (утворення соляних озер і морських евапоритів, формування хмар та кліматичних зон, парові машини і парові технології тощо). Фізичні характеристики цього процесу вивчені вже досить добре [1–3]. Але молекулярна природа цього явища все ще залишається малозрозумілою [4]. Більшість дослідників вважає, що випаровування — це виділення з води окремих молекул H_2O . Проте недавно виявилось, що при випаровуванні в газову фазу можуть переходити і димери $(H_2O)_2$, причому їх потік чомусь зростає в міру наближення до стану насичення [5]. У роботі [6] на підставі даних мас-спектроскопічних досліджень показано, що залежно від умов підготовки ненасичених парів у них можуть самочинно з'являтися асоціати $(H_2O)_4$ і їх протонізовані аналоги.

Відомо, що тиск насичених парів води (P) та інших рідин під час нагрівання зростає за експоненціальним законом. Тому для зручності використання цих даних їх часто задають у вигляді емпіричних рівнянь, які в координатах $\log P = f(1/T)$ описуються майже прямими лініями. Проте в широкому діапазоні температур ці лінії виявляються кривими і розташовуються для різних рідин практично “паралельно” [1]. Отже, $\log P$ для рідин зовсім не враховує вплив структурування, яке характерне для води та інших рідин з достатньо сильними водневими зв'язками (Н-зв'язками). Але це не означає, що не може існувати якась

© С.В. Кушнір, 2018

інша функція P , яка буде враховувати зміни структури води, зумовлені нагріванням в усій області існування її рідкої фази. За мету дослідження ставилося знайти таку функцію.

Спочатку нагадаємо сучасні уявлення про особливості структурування у воді за різних термобаричних умов, сформовані за результатами фізико-хімічного аналізу змін її ентропії під час нагрівання [7]. Молекули H_2O здатні утворювати між собою не більше чотирьох Н-зв'язків. Повністю це число зв'язків (z) використовується лише у твердій фазі (лід). У рідкому стані це число завжди менше чотирьох. Залежно від величини z для основної маси молекул у воді може утворюватися чотири різних типи структур, які послідовно змінюють одна одну в процесі нагрівання.

Тип I. $z = 3$ ($0-100^\circ\text{C}$). Виникають об'ємні кластери $(\text{H}_2\text{O})_n$ з $n = 6-20$ та їх полімери. Відповідні структури відрізняються високою теплоємністю та теплотою випаровування, що робить ці води основним регулятором клімату на Землі [2].

Тип II. $z = 2$ ($100-220^\circ\text{C}$). Утворюються невеликі плоскі (циклічні) кластери $(\text{H}_2\text{O})_m$ з $m = 3-5$, які забезпечують воді високу текучість і легкість фільтрації через осадові породи. Води цього типу відіграють основну роль у розвитку гідротермальних процесів у надрах Землі.

Тип III. $z = 1$ ($220-340^\circ\text{C}$). Основна маса молекул зв'язана в димерах $(\text{H}_2\text{O})_2$, які мають явно виражену здатність до часткової автоіонізації:

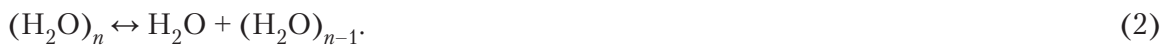


Такі води мають найсильніші кислотні властивості і, відповідно, найвищу хімічну активність. Можуть відігравати важливу роль в утворенні горючих газів із розсіяної органічної речовини в осадових породах [8].

Тип IV. $z = 0$ ($340-374^\circ\text{C}$). Молекули H_2O нездатні утворювати Н-зв'язки, тому вода стає звичайною молекулярною рідиною, яка через високу полярність молекул все ще характеризується відносно високою енергією вандерваальсівської взаємодії [1].

Підкреслимо, що взаємні переходи між різними типами структур не різкі, а поступові; причому у водах I і II типу завжди присутні незначні домішки H_2O і $(\text{H}_2\text{O})_2$ як немінучі дефекти їх динамічних, “мерехтливих” структур.

Схематично процес випаровування води можна зобразити як реакцію розпаду її окремого структурного комплексу:



В умовах насичення швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації парів води. Тому величина P повинна нести певну інформацію про швидкість випаровування, яка залежить від енергії активації ($E_{\text{акт}}$) процесу (2) в конкретних умовах. Цю залежність дає рівняння Арреніуса [1]: $k = se^{-E_{\text{акт}}/RT}$, де k – константа швидкості, s – стала величина, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура. Легко показати, що у разі незмінної $E_{\text{акт}}$ функція $\log k = f(1/T)$ стає прямою лінією, нахил якої залежить від величини $E_{\text{акт}}$.

Для реалізації процесу (2) необхідно, щоб усі молекули комплексу $(\text{H}_2\text{O})_n$ віддали частину своєї теплової енергії одній із них, щоб довести її до стану $E_{\text{акт}}$. Очевидно, що зробити це в маленькому комплексі важче, ніж у великому. Отже, кількість молекул H_2O , що здатні випаровуватися, мусить бути залежною від об'єму (розмірів) комплексу $(\text{H}_2\text{O})_n$, який виділяє цю молекулу в газову фазу. Загальний розмір цього комплексу можна охаракте-

ризувати величиною L^3 , де L — одиниця лінійного розміру. В такому випадку величина P повинна залежати не тільки від константи швидкості (k), але й від L : $P = f(kL^3)$. Якщо така залежність дійсно існує, то крива $\sqrt[3]{P} = f(T)$ у структурно однорідній рідині повинна мати вигляд прямої, нахил якої залежить від величини енергії активації в цій структурі.

Проте ми поки що не враховували, що випаровування нижче температури кипіння проходить тільки на поверхні води, де її структура сильно відрізняється від об'ємної [9]. Тут присутні тільки невеликі плоскі кластери $(\text{H}_2\text{O})_4$ і $(\text{H}_2\text{O})_5$, які на поверхні полімеризуються з утворенням плоскої кластерної сітки, що фактично визначає величину поверхневого натягу у водах типів I і II. Якщо молекули H_2O будуть випаровуватися з цієї сітки, то сила їх зв'язування в структурі залежатиме вже не від L^3 , а від L^2 . У такому випадку можна очікувати, що $P = f(kL^2)$ і прямолінійною може стати функція $\sqrt{P} = f(T)$.

Для перевірки цих прогнозів проведено відповідні розрахунки функцій $\sqrt[3]{P} = f(T)$ і $\sqrt{P} = f(T)$ для води та — для порівняння — аналогічних функцій для поверхневого натягу води, який належить до суто поверхневих властивостей. За основу для розрахунків використано довідкові дані [10], результати наведено на рис. 1. Як видно, структурування у воді впливає тільки на “кубічну” функцію $\sqrt[3]{P} = f(T)$, а у випадку поверхневого натягу — тільки на “квадратну” функцію $\sqrt{\sigma} = f(T)$. Отже, величина P чутлива лише до змін в об'ємній структурі, а σ — тільки до поверхневих структурних змін. Розглянемо детальніше одержані результати.

Функція $\sqrt[3]{P} = f(T)$ набула вигляду ламаної лінії з поступовими переходами, яка складається з чотирьох ділянок: однієї криволінійної (до 100°C) і трьох прямолінійних ($100\text{--}180$; $190\text{--}280$; $290\text{--}374^\circ\text{C}$). Така картина в цілому узгоджується з висновками [7] про існування чотирьох різних типів структурування води, які змінюють один одного в процесі нагрівання. Прямолінійність трьох ділянок в області перегрітих ($>100^\circ\text{C}$) вод можна трактувати як доказ їх структурної однорідності. Криволінійність цієї функції при $t < 100^\circ\text{C}$ свідчить про неоднорідність структури води, яка в цих умовах справді є комплексом різних об'ємних кластерів і їх полімерів.

Відсутність зв'язку функції $\sqrt{P} = f(T)$ із структурними змінами у воді свідчить про те, що інтерфейс повітря/вода не бере участі ані в термодинамічній, ані в структурній рівновазі процесу (2). Зате відомо, що цей інтерфейс знаходиться в іонно-адсорбційній рівновазі з об'ємною водою і дуже швидко обмінюється з нею енергією [11].

Важливі відомості про структурування на поверхні води дає крива $\sqrt{\sigma} = f(T)$. На ній бачимо дві прямолінійні ділянки (до 100°C і в діапазоні $120\text{--}200^\circ\text{C}$), які відповідають об'ємним структурам вод I і II типів. У діапазоні вищих температур структуруваність поверхні зникає і лінія $\sqrt{\sigma}$ стає криволінійною. В роботі [9] автор стверджував, що поверхневі сітки кластерів у водах I і II типу структурно подібні. Функція $\sqrt{\sigma} = f(T)$ підтверджує цей висновок, але підкреслює, що ця подібність є неповною.

Щоб перевірити чутливість $\sqrt[3]{P} = f(T)$ до структурних змін у випадку менш полярних або неполярних рідин проведено відповідні розрахунки для метанолу (CH_3OH), хлорметану (CH_3Cl), тетраклориду метану (CCl_4) та етану (C_2H_6). Важливі характеристики цих речовин зведено в таблиці. Вихідні дані P (в атм) для них взято з [12–14]. Одержані результати наведено на рис. 2.

Звернемо увагу, що перші три рідини з таблиці мають сильно полярні молекули, але з них тільки CH_3Cl не може утворювати Н-зв'язки. І це різко знизило його температуру

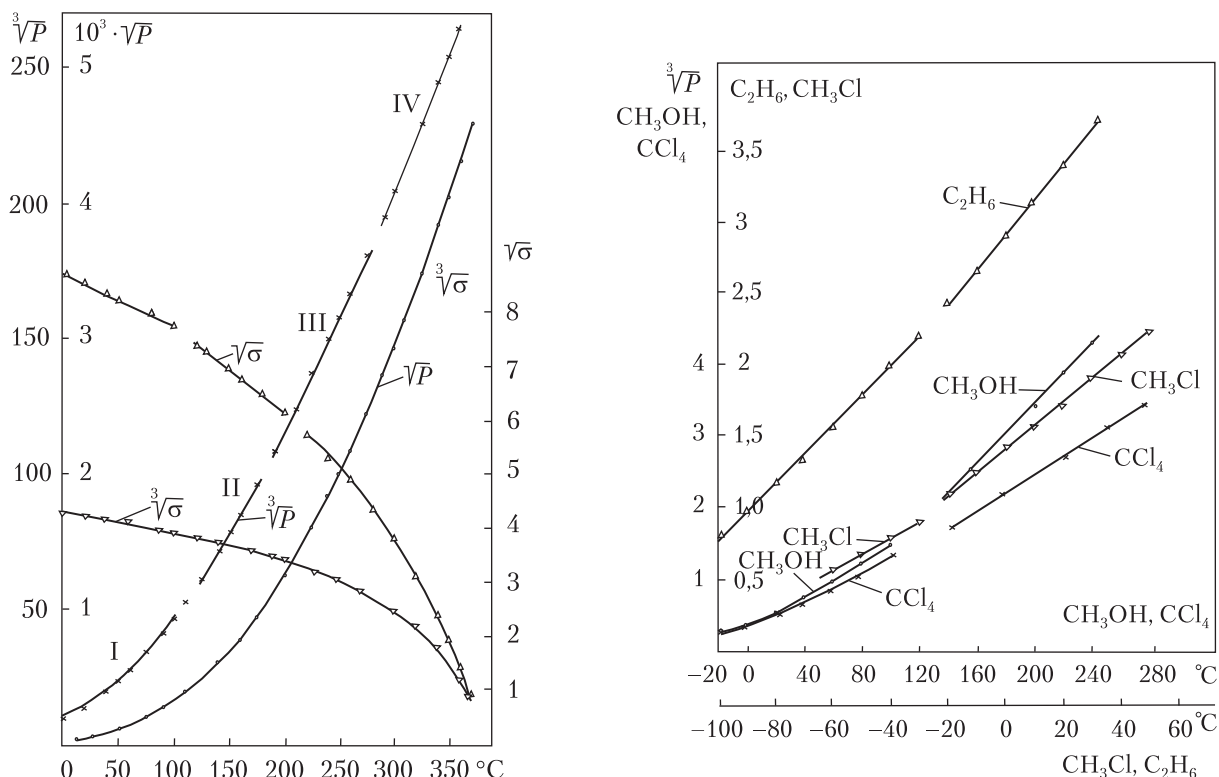


Рис. 1. Порівняння функцій $\sqrt{X} = f(T)$ і $\sqrt[3]{X} = f(T)$ для тиску насичених парів (P , Па) і поверхневого натягу (σ , дин/см) води. I–IV – термобаричні області існування різних структурних типів води

Рис. 2. Структурування в рідинах із слабкою міжмолекулярною взаємодією за показниками функції $\sqrt[3]{P} = f(T)$

Основні характеристики досліджуваних рідин

Молекулярна формула	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CCl ₄	C ₂ H ₆
М, г/моль	18	32	50,5	153,8	30
Дипольний момент, Дб	1,84	1,706	1,86	0	0
Температура кипіння, °C	100	64,7	-22,4	76,5	-88,6

кипіння, що підкреслює слабкість звичайних вандерваальсівських зв'язків між його молекулами. Разом з тим молекули CCl₄ і C₂H₆ взагалі неполярні, але сильно відрізняються своїми молекулярними масами. Оскільки маса є основним фактором вандерваальсівської взаємодії, температура кипіння CCl₄ виявилася навіть вищою від такої для CH₃OH, а C₂H₆ залишається газом, який конденсується при температурі, на 165 °C нижчій.

Як впливає з рис. 2, “кубічна” функція P і тут виправдовує наші розрахунки, але показує, що у випадку слабкої міжмолекулярної взаємодії рідини можуть мати лише два типи структур, які можна назвати низько- і високотемпературними. Для зріджених газів C₂H₆ і CH₃Cl, де міжмолекулярна взаємодія найслабша, обидві структури однорідні, причому для

C_2H_6 різниця між цими структурами майже непомітна. Відзначимо, що для CH_3Cl перехід між цими структурами відбувається в області точки кипіння, коли загальний тиск у системі починає швидко зростати. У разі сильнішої міжмолекулярної взаємодії (CH_3OH , CCl_4) низькотемпературні структури подібно до води виявляються неоднорідними, а високотемпературні структури з'являються також в області вище температури кипіння. Все це дає підстави стверджувати, що існування високотемпературних структур для названих вище рідин обумовлено не температурою, а високим тиском, який дає змогу зберегти ці речовини в рідкому стані.

Сукупність одержаних результатів свідчить про те, що функція $\sqrt[3]{P} = f(T)$ дійсно характеризує об'ємну структурованість води і її можна використовувати для вивчення структуровання в інших рідинах. Не виключено, що за графіками цих функцій вдається визначати навіть енергію активації випаровування різних молекул. Прямолинійність “кубічної” функції P для перегрітих вод типів II, III і IV свідчить не тільки про однорідність їх структур, але й про підпорядкування рівноважному процесу (2), тобто про мономолекулярний механізм їх випаровування. Для звичайних вод типу I цей механізм виявляється необов'язковим. Тому можна очікувати, що в певних умовах (наприклад, у вакуумі) випаровуватися можуть цілі фрагменти поверхні інтерфейсу у вигляді $(H_2O)_2$, $(H_2O)_4$ і $(H_2O)_5$. Для вивчення поверхневого структуровання може бути корисною функція $\sqrt{X} = f(T)$ за умови, що X змінюється в досить широких межах. Проте необхідно відзначити, що обидві емпірично підтвержені функції P і σ ще не мають строгого теоретичного обґрунтування.

Є всі підстави очікувати, що запропоновані “кубічні” і “квадратні” функції структурно-залежних властивостей рідин зможуть знайти застосування в різних розчинах. У такому випадку можна буде говорити про появу нового виду структурного аналізу рідин, який варто назвати структуральним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. Москва: Высш. школа, 1967. 778 с.
2. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). Москва: Мир, 1972. 398 с.
3. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. Киев: Наук. думка, 1991. 672 с.
4. Azarkish H., Behzadmehr A., Fanaei Sheikholeslami T., Sarvari S. M. H., Fréchet L.G. Water evaporation phenomena on micro and nanostructured surfaces. *Int. J. Therm. Sci.* 2015. **90**. P. 112–121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.12.005>
5. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Эмиссия димеров со свободной поверхности нагретой воды. *Прикл. мех. и техн. физика*. 2014. **55**, № 5. С. 115–125.
6. Ходорковский М. А., Артамонова Т. О., Мурашов С. В., Michael D., Ракчеева Л. П., Беляева А. А., Тимофеев Н. А., Мельников А. С., Шахмин А. Л. Исследование состава смеси паров воды с аргонном методом масс-спектрометрии сверхзвукового молекулярного пучка. *Журн. техн. физики*. 2007. **77**, вып. 10. С. 16–23.
7. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз). *Мінералог. зб.* 2012. № 62, вип. 2. С. 236–245.
8. Кушнір С. В. Вплив солоних вод на катагенетичні перетворення розсіяної органічної речовини. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 1995. № 5. С. 93–96.
9. Кушнір С. В. Причини барботажного хімічного ефекту і диференціації іонів при утворенні морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 7. С. 91–98. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.09>
10. Ривкин С. А., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. Москва: Энергия, 1980. 423 с.

11. Smits M., Ghosh A., Sterrer M., Muller M., Bonn M. Ultrafast vibrational energy transfer between surface and bulk water at the air-water interface. *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. 098302. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.098302>
12. Зубарев В. Н., Прусаков П. Г., Сергеева Л. Г. Теплофизические свойства метилового спирта. Москва: Изд-во стандартов, 1973. 202 с.
13. Трегер Ю. А., Пипенов И. Ф., Гольфанд Е. А. Справочник по физико-химическим свойствам хлороорганических соединений C₁-C₈. Ленинград: Химия, 1973. 184 с.
14. Справочник химика. Т. 1: Никольский Б.П. (гл. ред.). Ленинград, Москва: Госхимиздат, 1962. 1071 с.

Надійшло до редакції 06.10.2017

REFERENCES

1. Daniels, R. & Alberty, P. (1967). Physical Chemistry. Moscow: Vysshaya Shkola (in Russian).
2. Horn, R. (1972). Marine chemistry (water structure and chemistry of the hydrosphere). Moscow: Mir (in Russian).
3. Antonchenko, V. Ya., Davydov, A. S. & Il'in, V. V. (1991). Foundations of physics of water. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
4. Azarkish, H., Behzadmehr, A., Fanaei Sheikholeslami, T., Sarvari, S. M. H. & Fréchette, L. G. (2015). Water evaporation phenomena on micro and nanostructured surfaces. *Int. J. Therm. Sci.*, 90, pp. 112-121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jthermalsci.2014.12.005>
5. Bochkarev, A. A. & Polyakova, V. I. (2014). Emission of dimers from free-form of the heated water. *Prikl. mehanika i tehn. fizika*, 55, No. 5, pp. 115-125 (in Russian).
6. Khodorkovsky, M. A., Artamonova, T. O., Murashov, S. V., Michael, D., Rakcheeva, L. P., Belyaeva, A. A., Timofeev, N. A., Melnikov, A. S. & Shakhmin, A. L. (2007). Investigation of the composition of a mixture of water vapor with argon by the mass spectrometry method of a supersonic molecular beam. *Zhurn. tehn. fiziki*, 77, No. 10, pp. 16-23 (in Russian).
7. Kushnir, S. (2012). Structure and properties of clear water under different thermobaric conditions (physical-chemical analysis). *Mineralog. Rev.*, No. 62, Iss. 2, pp. 236-245 (in Ukrainian).
8. Kushnir, S. V. (1995). Influence of salt waters is on katagenetichni transformation of the dissipated organic matter. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 93-96 (in Ukrainian).
9. Kushnir, S. V. (2015). Reasons for the bubbling chemical effect and differentiation of ions in the formation of marine aerosols (physico-chemical analysis). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 91-97 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.091>
10. Rivkin, C. A. & Aleksandrov, A. A. (1980). Thermophysical properties of water and aquatic steam. Moscow: Energiya (in Russian).
11. Smits, M., Ghosh, A., Sterrer, M., Muller, M. & Bonn, M. (2007). Ultrafast vibrational energy transfer between surface and bulk water at the air-water interface. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 098302. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.098302>
12. Zubarev, V. N., Prusakov, P. G. & Sergeeva, L. G. (1973). Thermophysical properties of methyl alcohol. Moscow: Izd-vo standartov (in Russian).
13. Treger, Yu. A., Pipenov, I. F. & Gol'fand, E. A. (1973). Handbook on physico-chemical properties of chlororganic compounds of C₁-C₈. Leningrad: Khimiya (in Russian).
14. Nikol'skiy, B. P. (Eds.). (1962). Reference book of chemistry. Vol. 1. Leningrad, Moscow: Goshimizdat (in Russian).

Received 06.10.2017

С.В. Кушнір

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, Львов

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В ВОДЕ НА ДАВЛЕНИЕ ЕЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

На основании предположения, что однородно структурированные жидкости имеют постоянную энергию активации, выведены две функции: для давления насыщенных паров — $\sqrt[3]{P} = f(T)$ и поверхностного натяжения воды — $\sqrt{\sigma} = f(T)$, которые могут сохранять прямолинейность в термобарических условиях существования соответствующей структуры. Расчеты показали, что первая функция хорошо описывает 4-стадийность изменения структуры воды при нагревании и может использоваться для анализа структурирования в других жидкостях. Вторая функция подтверждает однородность структур поверхности интерфейса в водах типов I и II, а также отсутствие поверхностной структуризации в водах типов III и IV.

Ключевые слова: вода, структурирование, структурно-зависимые свойства, математические функции, молекулярные жидкости.

S.V. Kushnir

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine, Lviv

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

INFLUENCE OF THE STRUCTURIZATION OF WATER ON THE PRESSURE OF ITS SATURATED VAPOR AND ON THE SURFACE TENSION

On the basis of the assumption that homogeneously structured liquids have a permanent energy of activation, two functions are constructed for the pressure of saturated vapors ($\sqrt[3]{P} = f(T)$) and for the surface tension of water ($\sqrt{\sigma} = f(T)$) that can keep straightforwardness under the thermobaric conditions of existence of the corresponding structures. Calculations have showed that the first function well describes 4-phase changes of a water structure at the heating, and it is suitable for the analysis of the structurization in other liquids. The second function confirms the homogeneity of structures of the interface in waters of I and II types and the absence of a surface structurization in waters of III and IV types.

Keywords: water, structurizing, structure-dependent properties, mathematical functions, molecular liquids.