

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ И.И.МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

ОЛЕЙНИК АНДРЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

УДК 532

**ПРИРОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВОДЫ НА ЛИНИИ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР**

Специальность: 01.04.02 – теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теор.-физики ОНУ
Маломуж Николай Петрович

Одесса – 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений.....	4
Введение.....	6
Глава I. Процессы переноса в жидкостях.....	19
1.1. Определение сдвиговой вязкости.....	19
1.2. Обзор теоретических представлений.....	20
1.2.1. Метод кинетических уравнений в теории вязкости.....	21
1.2.2. Подход Бачинского.....	24
1.3. Активационные теории вязкости.....	30
1.4. Экспериментальные свидетельства о характере теплового движения молекул в жидкостях.....	32
1.5. Особенности процесса самодиффузии в жидкости	37
1.6. Специфика процессов переноса в ассоциированных жидкостях.....	40
Постановка задачи.....	42
Глава II. Термодинамические свойства воды на линии сосуществования жидкость-пар.....	44
2.1. Характер температурной зависимости удельного объёма воды.....	45
а) Принцип соответственных состояний.....	45
б) Температурная зависимость удельного объёма воды.....	47
2.2. Разложение термодинамических величин по структурным функциям сетки водородных связей	53
2.3. Температурная зависимость удельного объёма воды и определение положения его минимума	55
2.4. Усреднённый потенциал межмолекулярного взаимодействия в воде.....	57
2.5. Температурная зависимость теплоты парообразования воды на линии сосуществования жидкость-пар.....	60
2.6. Вклад водородных связей в теплоту парообразования воды	62
2.7. Теплота испарения в Ван-дер-Ваальсовском приближении.....	65

2.8. Число водородных связей на одну молекулу.....	67
Глава III. Природа кинематической сдвиговой вязкости воды.....	70
3.1. Сравнительное поведение кинематической сдвиговой вязкости бензола и аргона.....	71
3.2. Зависимость кинематической сдвиговой вязкости аргона от ν и t	76
3.3. Кинематическая сдвиговая вязкость жидкого бензола	81
3.4. Качественный анализ природы кинематической сдвиговой вязкости воды.....	83
3.5. Определение регуляризованного поведения кинематической сдвиговой вязкости воды в критической точке.....	85
3.6. Анализ различных вкладов в кинематическую сдвиговую вязкость воды.....	86
3.7. Прямое влияние водородных связей на сдвиговую вязкость воды.....	90
3.8. Обсуждение результатов.....	94
Глава IV. Относительная самодиффузия молекул воды.....	96
4.1. Коллективная составляющая коэффициента самодиффузии.....	97
4.2. Одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии молекул жидкости	102
Основные результаты.....	107
Выводы.....	109
Литература.....	111

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

k_B – постоянная Больцмана;

h – постоянная Планка;

N_A – постоянная Авогадро;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, T_c – критическая температура жидкости;

$t = T / T_c$ – приведенная температура;

T_m, t_m – температура плавления жидкости;

τ_G – температура Гинзбурга;

$\bar{v} = v / v_c$ – приведенный удельный объем, v_c – критический удельный объем жидкости;

$\tilde{v}_H$ – вклад в удельный объем, обусловленный водородными связями;

ρ – массовая плотность жидкости;

P – давление, P_c – критическое давление жидкости;

$p = P / P_c$ – безразмерное давление;

β_t – изотермическая сжимаемость;

q – теплота испарения, q_0 – теплота парообразования при $t_0 = 0.9$;

$\tilde{q} = \frac{q}{q_0}$ – приведенная теплота испарения;

D_s – коэффициент самодиффузии молекул;

D_1 – одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии молекул;

D_c – коллективный вклад в коэффициент самодиффузии молекул;

D_L – коэффициент самодиффузии лагранжевой частицы радиуса r_L ;

$\Gamma(t)$ – среднеквадратичное смещение молекулы за время t ;

$\vec{v}(t)$ – скорость частицы жидкости;

$\phi(t) = \langle \vec{v}(t), \vec{v}(0) \rangle$ – автокорреляционная функция скорости частицы;

η – динамическая сдвиговая вязкость;

ν – кинематическая сдвиговая вязкость, $\nu = \eta / \rho$;

ν – регуляризованное значение кинематической сдвиговой вязкости, $\nu(t) = \frac{\nu(t)}{\nu_R}$;

P_{ik} – полный тензор механических напряжений;

$T_{ik}(\vec{x})$ – плотность микроскопического тензора натяжений;

τ – время оседлой жизни молекулы воды около временного положения равновесия;

τ_0 – период колебаний молекулы воды около положения временного равновесия;

τ_M – максвелловское время релаксации сдвиговых напряжений;

τ_h и τ_s – характерные времена жесткого и мягкого парных контактов молекул в жидкости;

ε – энергия активации в активационных теориях вязкости жидкости;

ΔS – энтропия активации вязкого течения жидкости;

ΔH – энтальпия активации вязкого течения жидкости;

I – момент инерции молекулы жидкости;

$\Phi(r)$ – потенциал межмолекулярного взаимодействия, $\Phi(r) = \varepsilon_i \varphi\left(\frac{r}{\sigma}\right)$;

σ – молекулярный диаметр, ε_i – характерная энергия взаимодействия;

q – показатель отталкивательной части потенциала межмолекулярного взаимодействия;

r_p – эффективный гидродинамический радиус частицы жидкости;

r_m – твёрдосферный радиус молекулы;

r_{eff} – эффективный микроскопический радиус частицы жидкости.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Несмотря на многочисленные усилия исследователей до настоящего времени процессы переноса в жидкостях изучены совершенно не достаточно [1-9]. Прежде всего, это связано с тем, что при описании структуры жидкости невозможно ввести малый параметр и воспользоваться теорией возмущений в широком интервале термодинамических параметров системы. В случае кристаллической решетки малым параметром является отношение смещения атома от своего равновесного положения в узле к периоду решетки. Для разрежённых газов средние расстояния между молекулами значительно больше радиуса действия сил межмолекулярного взаимодействия. Жидкости по своей структуре и по характеру теплового движения занимают промежуточное место между кристаллами и газами. В них нет дальнего порядка, как в кристаллах, и расстояния между молекулами в среднем того же порядка, что и радиус действия межмолекулярных сил. Именно поэтому для жидкостей не эффективны ни методы кинетической теории газов, ни методы теории твёрдого тела.

Вместе с тем, изучение всевозможных термодинамических и кинетических свойств жидкостей, с учётом особенностей строения составляющих их молекул и особенностей межмолекулярных взаимодействий, всегда представляло собой важную, но крайне трудную для решения проблему.

Первой успешной попыткой объяснения некоторых явлений в жидкостях была теория Ван-дер-Ваальса, в основу которой положен учёт того, что при переходе вещества из жидкого состояния в газообразное структура вещества почти не меняется, а меняется лишь его плотность. При распространении этой теории на всю область жидкого состояния приходится сталкиваться с большими трудностями. Однако, как отмечает Ландау [10, 11], принцип соответственных состояний, справедливый для любого уравнения состояния с двумя параметрами, которые можно убрать, введя относительные величины

$t = \frac{T}{T_c}$, $\tilde{p} = \frac{p}{p_c}$, $\tilde{V} = \frac{V}{V_c}$, где T_c , p_c , V_c – значения температуры, давления и объёма

газа в критической точке, имеет более широкую область применимости, чем обычное уравнение Ван-дер-Ваальса. Эта точка зрения была успешно развита в работах Маломужа Н.П. и др. [12-13], где в относительных переменных исследовались плотность, диэлектрическая проницаемость и кинематическая сдвиговая вязкость воды. Оказалось, что сравнительный анализ экспериментальных зависимостей термодинамических и кинетических параметров различных жидкостей от относительных термодинамических переменных является важным инструментом исследования проявлений влияния особенностей межмолекулярных взаимодействий на макроскопические характеристики веществ.

Среди процессов переноса в жидкостях особое место занимает изучение с молекулярной точки зрения таких кинетических свойств, как вязкость и самодиффузия. Существует обширная литература о природе сдвиговой вязкости η и коэффициента самодиффузии D жидкостей (см. [1-9]). Тем не менее, вопрос об особенностях релаксационных процессов, связанных с вязкостью и самодиффузией частиц в различных жидкостях, во многом пока остается открытым. Наибольшие успехи в теории сдвиговой вязкости и других кинетических коэффициентов были достигнуты для жидкостей со сферическими молекулами, особенно для благородных газов. Формулы для η , предложенные в [1, 2, 4, 9] для жидкого аргона, дают только правильный порядок этой величины. Они не способны описать большинство главных особенностей η во всей жидкостной области, включая точку кристаллизации и критическую точку, или даже кривую сосуществования жидкость-пар. Более того, ситуация становится ещё более сложной для жидкостей с несферическими молекулами и с сильно анизотропным межмолекулярным потенциалом.

Жидкий бензол является простейшим примером такой системы. Молекула бензола имеет форму шайбы в хоккее на льду. Энергии взаимодействия двух колец бензола существенно отличаются в двух характерных конфигурациях,

когда бензольные кольца параллельны или перпендикулярны друг другу [14, 15]. Кроме того, если межчастичное расстояние между двумя соседними молекулами меньше чем $3\text{\AA}$, их энергия взаимодействия становится заметно больше энергии теплового движения. По этой причине коллективные процессы в жидком бензоле представляют большой интерес. Применение активационных теорий [16-19] к бензолу сталкивается со значительными трудностями на больших температурных интервалах [20]. Качественный анализ этой ситуации в целом был дан в [21].

Хотелось бы упомянуть старую работу Бачинского [22], в которой обращалось внимание на плотностную зависимость сдвиговой вязкости, как наиболее существенную.

Одной из задач настоящей диссертации является детальное исследование кинематической сдвиговой вязкости ν бензола. Анализ основан на детальном сравнении температурных и плотностных зависимостей для ν бензола и аргона на их кривых сосуществования. В работе использовались нормированные переменные, характерные для принципа соответственных состояний [10, 11] (см. также [12], где этот подход впервые был успешно применен к исследованию кинематической сдвиговой вязкости воды). Подобным образом изучалась также природа кинематической сдвиговой вязкости аргона. При этом было строго доказано, что кинематическая сдвиговая вязкость бензола не имеет активационного характера. Предложен явный вид формулы, описывающей поведение ν аргона и бензола. Показано, что поведение ν главным образом определяется удельным объёмом.

Общепризнано, что уникальные свойства воды обусловлены её водородными связями [12, 13, 23-28]. Предложены и многочисленные модели жидкого состояния воды [29-38], на основе которых предпринимаются попытки объяснения её важнейших свойств. Однако общей чертой всех предложенных моделей является то, что они позволяют качественно отразить только небольшой круг свойств, чаще всего, одного-двух. Поэтому и на сегодняшний

день проблема адекватной интерпретации основных свойств воды остается очень острой.

Природа сдвиговой вязкости воды была объектом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований (см. [29, 38-42]). Однако, удовлетворительное описание её зависимости от температуры и давления, особенно в широких интервалах их изменения, на сегодняшний день отсутствует. Это связано с серьёзными затруднениями, обусловленными существованием в воде водородных связей. Последние оказывают значительное влияние на локальную структуру воды и характер теплового движения в ней. Их роль, однако, не остаётся постоянной с изменением температуры и давления, что не всегда должным образом учитывалось. Так, описание температурной зависимости сдвиговой вязкости воды на линии её насыщения часто производится с помощью формул вида [5, 43]

$$\eta(T) = \eta_1 \exp(\varepsilon_1/T) + \eta_2 \exp(\varepsilon_2/T) + \dots,$$

характерных для активационной теории вязкости [17, 18]. Используя достаточное количество экспонент всегда можно подогнать экспериментальные данные с любой наперёд заданной точностью. Вместе с тем, придание физического смысла энергиям активации ε_i и предэкспоненциальным множителям η_i является весьма серьёзной проблемой. В частности, использование вкладов, для которых $\frac{\varepsilon_i}{T} < 1$, является вообще недопустимым, поскольку энергия активации не должна быть меньше энергии теплового шума [17]. С этим обстоятельством приходится сталкиваться и при описании температурных зависимостей вязкости жидкостей, не образующих водородных связей. В случае аргона, как показано в [21, 44, 45], формально введённая энергия активации оказывается меньше энергии теплового шума в 2-3 раза.

Остаётся непонятным, как ε_i и η_i связаны с такими важнейшими характеристиками сетки водородных связей, как энергия водородной связи и число связей, образуемых одной молекулой.

Актуальность темы исследования. Уникальные свойства воды в широком интервале её состояний от температуры плавления до критической точки продолжают находиться в центре внимания исследователей, занимающихся проблемами молекулярной физики, биофизики, биохимии и многочисленными техническими и технологическими применениями. Такое положение воды объясняется существованием в ней достаточно сильных водородных связей. В этом отношении вода является наиболее простой системой из всего класса ассоциированных жидкостей. Поэтому анализ термодинамических и кинетических свойств воды является чрезвычайно важным для решения большого круга взаимосвязанных проблем физики ассоциированных жидкостей. Следует учитывать, что водородные связи в воде и водных растворах формируют сетку, которая накладывает существенные ограничения на характер теплового движения молекул воды и её локальную структуру. Здесь речь идёт как о поступательном, так и о вращательном движении молекул воды. При изменении температуры во всей области нормальных состояний, а также в переохлаждённой области, свойства сетки водородных связей изменяются весьма существенно. Это обстоятельство должно проявляться в изменении как термодинамических, так и кинетических свойств. Из анализа экспериментальных данных по квазиупругому некогерентному рассеянию тепловых нейтронов [46-48] и поведения кинематической сдвиговой вязкости [13, 49] следует, что при температурах $T > 315\text{K}$ характер теплового движения молекул воды будет иметь аргоноподобный характер. Это равносильно утверждению, что свойства воды определяются усреднёнными межмолекулярными потенциалами. При $T < 315\text{K}$ специфика поведения свойств воды во многом зависит от ориентационных корреляций. В связи с этим, первостепенное значение приобретает разработка адекватных методов исследования свойств воды и ассоциированных жидкостей в широких температурных интервалах от температуры плавления до критической точки. Весьма актуальна также проблема систематического изучения так называемых структурных функций, которые описывают степень

пространственной упорядоченности сетки водородных связей. Важнейшую роль среди них играет число водородных связей на одну молекулу.

Связь работы с научными программами, планами и темами:

Диссертационная работа выполнена на кафедре теоретической физики физического факультета Одесского национального университета имени И.И.Мечникова. Основная часть диссертационной работы выполнена в рамках научных исследований кафедры и планами работы по госбюджетной теме “Дослідження структурних функцій води, їх застосування до опису її термодинамічних та кінетичних властивостей” (2004, регистрационный номер №0103U004954), а также по госбюджетной теме “Дослідження рівноважних станів і явищ переносу у сильнозв’язаних та низьковимірних системах” (2006, регистрационный номер №0106U001673). Диссертационная работа связана с исследованиями государственного фонда фундаментальных исследований 1) № Ф7/01 ДФ 051-13-С1 (проект № 02.07/00127) по темам: “Вода в екстремальних умовах” и “Дослідження структурних функцій води, їх застосування до опису її термодинамічних та кінетичних властивостей” (2003-2006 гг.); 2) № Ф25.2/111 “Роль сітки водневих зв’язків у формуванні життєтворчих властивостей води” (2007 г.); 3) № Ф25/186-2008 “Роль водневих зв’язків у формуванні властивостей води та біорозчинів. Зміна властивостей сітки водневих зв’язків під впливом солей та протеїнів” (2008-2009 гг.).

Цель и задачи исследования:

- Развить теорию термодинамических свойств и процессов переноса в воде, в первую очередь, процессов формирования самодиффузии и вязкости. Для решения этой проблемы привлекаются следующие общие принципы статистической физики:

- принцип соответственных состояний;
- принцип Гильберта.

Применение принципа соответственных состояний позволяет адекватно отделить вклады, обусловленные водородными связями. Благодаря принципу Гильберта удаётся связать вклады в кинетические коэффициенты воды с

важнейшими характеристиками водородных связей: средним числом водородных связей на одну молекулу, параметром тетраэдричности и т.д., которые являются основными структурными функциями.

- Опираясь на температурные зависимости плотности, теплоты испарения и кинематической сдвиговой вязкости, определить температурную зависимость числа водородных связей на одну молекулу во всем интервале существования воды в её жидком состоянии.
- Рассмотреть физическую природу аномальной температурной зависимости плотности воды и воспроизвести положение точки её максимума.
- Развить теорию сдвиговой вязкости жидкой воды во всем интервале её существования, выделяя в ней аргоноподобные вклады и вклады водородных связей.
- Построить теорию самодиффузии в жидкой воде. Это предусматривает отделение коллективной составляющей коэффициента самодиффузии и оценку одночастичного вклада на основе размерных соображений и граничных соотношений.

Объект и предмет исследования.

Объект исследования – особенности теплового движения молекул воды в широком интервале её состояний, а также их проявление в её термодинамических и кинетических свойствах.

Предмет исследования – температурная зависимость удельного объёма, теплоты испарения, кинематической сдвиговой вязкости и коэффициента самодиффузии молекул воды во всём интервале существования её жидких состояний.

Методы исследования – статистическая теория жидкого состояния, термодинамика жидкостей, физическая кинетика и неравновесная статистическая механика, лагранжева теория тепловых гидродинамических флуктуаций.

Научная новизна полученных результатов. В диссертационной работе развивается принципиально новый подход к исследованию термодинамических

и кинетических свойств воды и других ассоциированных жидкостей. Он опирается на 1) принцип соответственных состояний и 2) принцип Гильберта. Первый из них позволяет чётко выделить независимые вклады, обусловленные усреднёнными центрально-симметричными потенциалами межчастичного взаимодействия и водородными связями, имеющими резко выраженную угловую зависимость. С помощью принципа Гильберта вклады, обусловленные водородными связями, разлагаются в ряды по структурным функциям сетки водородных связей. В качестве важнейших структурных функций используются среднее число водородных связей, образуемых молекулой с её ближайшими соседями, и параметр тетраэдричности. В рамках такого подхода:

- установлено, что удельный объём и теплота испарения воды, а также ряд других термодинамических свойств, практически во всей области её жидкого состояния имеют аргоноподобное поведение. Отклонения от аргоноподобной зависимости не превышают $(3 \div 5)\%$ всюду, за исключением узкой окрестности критической точки ($0.9 < t < 1$), $t = T/T_c$, T_c – критическая температура. В этой области поведение термодинамических свойств воды определяется флуктуационными эффектами;
- определён характер температурной зависимости числа водородных связей, образуемых молекулой с её ближайшими соседями;
- предложено качественно новое объяснение природы немонотонной температурной зависимости плотности воды;
- показано, что кинематическая сдвиговая вязкость ν воды зависит, главным образом, от величины ν удельного объёма: $\nu = \nu(\nu)$. Этот результат напоминает старый вывод Бачинского, но существенно отличается от него показателем степенной зависимости от объёма;
- предложены формулы для описания вязкостей аргона и воды во всём интервале существования их жидких состояний. Их погрешность не превышает 3%. Установлено, что экспоненциальный (активационный) характер изменений сдвиговой вязкости имеет место только в переохлаждённой области и для нормальных состояний воды в интервале температур ($273\text{K} < T < 310\text{K}$);

- определена величина и температурная зависимость одночастичного вклада в коэффициент самодиффузии.

Достоверность результатов определяется применением в диссертационной работе методов, широко используемых в статистической и термодинамической теории жидкостей, статистической гидро- и аэродинамике, а также всесторонним сравнением полученных результатов с экспериментальными данными и результатами компьютерных экспериментов.

Практическое значение полученных результатов. Результаты диссертационной работы имеют существенное значение для теории явлений переноса в сложных ассоциированных жидкостях, в частности, для воды и бензола, а также его многочисленных производных. В работе показано, что

- аргонподобный характер температурной зависимости удельного объёма и теплоты испарения позволяет сделать вывод, что температурная зависимость основных термодинамических характеристик воды определяется усреднёнными межмолекулярными потенциалами. Этот результат позволяет нам по-новому интерпретировать важнейшие особенности поведения термодинамических величин воды;
- число водородных связей, образуемых одной молекулой с её ближайшими соседями, на кривой сосуществования изменяется по закону:

$$n_H(t) \approx 4(1 - 0.86 \cdot t).$$

Эта оценка является чрезвычайно важной для анализа многих физико-химических и химико-биологических процессов, в которых важная роль принадлежит воде и водным растворам. Кроме того, этот результат важен для проверки адекватности компьютерного моделирования свойств воды;

- удельный объём на одну молекулу является аддитивной суммой двух вкладов различной физической природы:

$$v^{(w)}(t) = \mu v^{(Ar)}(t) + v_H(t).$$

Первый из них имеет аргонподобный характер, а второй, описываемый формулой $v_H(t) = 4 \cdot v_H^{(0)}(1 - 0.86 \cdot t)$, учитывает влияние водородных связей. Эти

результаты позволяют нам естественно объяснить немонотонный характер поведения плотности воды, а также её изменение при замерзании. Обобщение этих результатов на другие ассоциированные жидкости позволяет разобраться в температурной зависимости их термодинамических свойств;

- значения и температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости воды определяются, главным образом, зависимостью от удельного объёма. Этот результат имеет определяющее значение для построения последовательной и непротиворечивой теории сдвиговой вязкости воды и других ассоциированных жидкостей. Он позволяет по-новому интерпретировать многочисленные акустические данные и экспериментальные данные по молекулярному рассеянию света;
- коэффициент самодиффузии молекул воды является суммой одночастичного и коллективного вкладов: $D_s = D_1 + D_c$. Определён характер зависимости одночастичного вклада от температуры и плотности. Показано, что процесс самодиффузии молекул воды не имеет ничего общего с активационным механизмом.

Личный вклад соискателя. Диссертант принимал участие в отборе наиболее важных для последующего анализа задач, критической обработке литературных источников по теме диссертации, аналитических и компьютерных расчётах, обсуждении полученных результатов и подготовке статей к публикации. В работе [50] автор диссертации 1) доказал, что характер температурных зависимостей удельного объёма и теплоты испарения воды на линии сосуществования является таким же, как и для аргона; 2) показал, что водородные связи существенно влияют на поведение удельного объёма воды только в окрестности её критической точки; 3) определил температурную зависимость числа водородных связей, приходящихся на одну молекулу.

В работе [51] автор установил, что 1) температурные зависимости удельных объёмов бензола и аргона на их линиях сосуществования полностью подобны; 2) значения кинематической сдвиговой вязкости аргона и бензола на их линиях сосуществования зависят, главным образом, от удельного объёма. В

этой же работе автором диссертации 1) определены регуляризованные значения сдвиговой вязкости аргона и бензола в окрестности критической точки; 2) предложена процедура экстраполяции вязкости аргона в переохлаждённую область; 3) получена формула, описывающая зависимость кинематической сдвиговой вязкости аргона и бензола от удельного объёма.

В работе [52] диссертант 1) исследовал характер температурных зависимостей кинематических сдвиговых вязкостей воды и аргона на их линиях сосуществования от температуры плавления до критической точки; 2) показал, что кинематическая сдвиговая вязкость воды имеет активационный (экспоненциальный) характер только в переохлаждённой области и нормальных состояниях воды при $T < 315K$; 3) определил температурную зависимость числа водородных связей на одну молекулу.

В работе [53] соискателем предложена формула для расчёта одночастичных вкладов в коэффициент самодиффузии и исследована их температурная зависимость для аргона и воды.

В работе [54] диссертант предложил качественно простую модель аномальной температурной зависимости удельного объёма воды; развил методы глубокой экстраполяции удельного объёма аргона в область переохлаждённых состояний, а также регуляризации величин вблизи критической точки; определил положение минимума удельного объёма воды.

Апробация результатов диссертации. Результаты данной работы докладывались на семинарах кафедры теоретической физики Одесского национального университета имени И.И. Мечникова, а также на международных конференциях:

- “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (27-31 мая 2005 года, Киев, КНУ имени Тараса Шевченко).
- “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (21-24 мая 2010 года, Киев, КНУ имени Тараса Шевченко).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях, опубликованных в специализированных научных изданиях, а также

дополнительно освещены в 2 тезисах международных научных конференций. Всего по теме диссертации опубликовано 7 работ:

1. Fisenko A.I. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? / Fisenko A.I., Malomuzh N.P., Oleynik A.V. // CPL. – 2008. – 450. – P. 297–301.
2. Nature of the kinematic shear viscosity of benzene and its derivatives / [Malomuzh N.P., Oleynik A.V., Rudenko O.P., Khlopov A.M.] // UJP. – 2007. – 52, N.10. – P. 939–945.
3. Маломуж Н.П. Природа кинематической сдвиговой вязкости воды / Маломуж Н.П., Олейник А.В. // ЖСХ. – 2008. – 49, N.6. – P. 1092–1101.
4. Маломуж М.П. Природа самодифузії молекул у аргоні та воді. / Маломуж М.П., Олейник А.В. Панкратов К.М. // УФЖ. – 2010. – 55, N.10. – С. 1125–1129.
5. Бардік В.Ю. Аномальна температурна залежність питомого об'єму води поблизу точки плавлення / Бардік В.Ю., Олейник А.В. // Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки. – 2012, №4. – С. 267–272.
6. Shakun K.S. A new approach to the problem of transport processes in water // Тези міжнародної конференції «Physics of liquid matter: modern problems». / Shakun K.S., Oleynik A.V. – Київ, 2005. – С.161.
7. Oleinik A.V. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? // Тези міжнародної конференції «Physics of liquid matter: modern problems». / Oleinik A.V. – Київ, 2010. – С.223.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 5 таблиц и 31 рисунок. Список литературы содержит 111 источников и занимает 10 страниц. Полный объём диссертации 120 страниц.

В Главе I представлен обзор теоретических и экспериментальных исследований процессов переноса в жидкостях. Основное внимание уделено удельной сдвиговой вязкости и самодиффузии в ассоциированных жидкостях и воде.

В Главе II приведено исследование термодинамических свойств воды на линии сосуществования жидкость-пар во всей области существования её жидких состояний.

Глава III посвящена кинематической сдвиговой вязкости воды и бензола на их линии насыщения.

В Главе IV исследуется величина и температурная зависимость одночастичных вкладов в коэффициенты самодиффузии молекул воды и аргона.

Глава I.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ

В этой главе анализируются механизмы формирования сдвиговой вязкости и коэффициента самодиффузии атомарных (простых) жидкостей и жидкостей, в которых формируются водородные связи. К таким жидкостям, в первую очередь, относятся вода, спирты и водные растворы спиртов.

1.1. Определение сдвиговой вязкости

В макроскопической физике та или иная модель сплошной среды определяется структурой тензора механических напряжений P_{ik} , входящего в уравнения движения

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) v_i = f_i + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{ik}}{\partial x_k}, \quad (1.1)$$

где $\vec{v}$ – скорость сплошной среды, $\vec{f}$ – массовая плотность объёмных сил, действующих на среду, ρ – плотность среды.

В гидродинамике вязкой жидкости считается, что процессы внутреннего трения возникают только между слоями жидкости, движущимися с различной скоростью, причём дополнительные напряжения, связанные с трением, должны линейно зависеть от первых производных компонент скорости гидродинамического течения по координатам. Полный тензор механических напряжений в газах и жидкостях (называемых ньютоновскими жидкостями) имеет вид:

$$P_{ik} = -p \delta_{ik} + \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + (\xi - \eta) \delta_{ik} \operatorname{div} \vec{v}, \quad (1.2)$$

где p – давление, η – коэффициент сдвиговой вязкости, ξ – коэффициент объёмной вязкости. Соответствующее уравнение движения в гидродинамике

вязких жидкостей называется уравнением Навье-Стокса. В векторной форме оно имеет вид:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = \vec{f} + \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{v} + \frac{\xi}{\rho} \nabla \operatorname{div} \vec{v}. \quad (1.3)$$

Здесь $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ – коэффициент кинематической вязкости. Величину, обратную сдвиговой вязкости, в гидродинамике называют текучестью.

Коэффициент пропорциональности η не зависит от градиента скорости гидродинамического течения. Жидкости, для которых выполняется это условие, называются ньютоновскими [55]. В неньютоновских жидкостях [55] связь между касательным напряжением и градиентами скорости нелинейна.

Коэффициент объёмной вязкости [56] ξ в (1.2) представляет собой коэффициент пропорциональности между дополнительным давлением, возникающим в вязкой сжимаемой жидкости и скоростью объёмной деформации. Диссипация энергии при сдвиговой вязкости происходит вследствие переноса импульса, а при объёмной вязкости – путём обмена энергией между степенями свободы при изменении объёма. Зависимость вязкости жидкостей от температуры и давления будет обсуждаться в следующих параграфах.

1.2. Обзор теоретических представлений

С момента введения Ньютоном понятия вязкости было предпринято множество разнообразных теоретических попыток построения коэффициента сдвиговой вязкости. Наибольший прогресс в этом вопросе был достигнут в теории разрежённых газов, где были применены мощные методы кинетических уравнений [4, 9, 57, 58]. В случае плотных газов их применимость не является вполне оправданной, однако и в этом случае были получены достаточно удовлетворительные формулы для расчёта коэффициента сдвиговой вязкости [4, 9, 58]. Краткий обзор полученных таким путём результатов будет

представлен в параграфе 1.2.1. этой главы. Применение этих результатов к жидкостям оказывается невозможным, поскольку в этом случае невозможно ограничиться анализом эффектов, описываемых одночастичными и двухчастичными функциями распределения. В жидкостях определяющая роль принадлежит многочастичным корреляциям. Кроме того, ситуацию значительно усложняют эффекты несферичности молекул, а также влияние сильно анизотропных взаимодействий, подобных водородным связям. В этой связи следует обратить особое внимание на работу Бачинского [22], в которой изучается специфика поведения вязкостей органических жидкостей типа бензола, алкоголей, пентана и т.п., а также воды, брома и жидкой ртути. Им было показано, что сдвиговая вязкость большинства рассмотренных жидкостей зависит в первую очередь от удельного объёма, занимаемого молекулой жидкости. К сожалению, в последующие годы это обстоятельство, как правило, игнорировалось, что приводило к значительным неувязкам и трудностям.

1.2.1. Метод кинетических уравнений в теории вязкости

Установление взаимосвязи между коэффициентами сдвиговой и объёмной вязкостей опирается на следующие общие соображения. Коэффициенты вязкости появляются в результате усреднения микроскопического тензора натяжений с функциями распределения, которые определяются из кинетических уравнений. Для иллюстрации этого подхода ограничимся здесь обзором выражений для сдвиговой вязкости, которые получаются для разрежённых газов, состоящих из изотропных молекул. В этом случае плотность микроскопического тензора натяжений имеет структуру:

$$T_{ik}(\bar{x}) = \sum_a \left(\frac{1}{m} p_{(a)i} p_{(a)k} - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \frac{\partial \phi(x_{ab})}{\partial x_{ab}} \frac{x_{ab}^i x_{ab}^k}{x_{ab}} \right) \delta(\bar{x}_a - \bar{x}), \quad (1.4)$$

где $\bar{x}_{ab} = \bar{x}_a - \bar{x}_b$, $x_{ab} = |\bar{x}_{ab}|$, $\bar{x}_a$ – радиус-вектор a -ой частицы среды, $\phi(x_{ab})$ – потенциальная энергия взаимодействия между частицами, m – масса частиц, $p_{(a)i}$ – i -компонента импульса a -ой частицы.

В состоянии локального равновесия усреднение тензора натяжений производится с функцией распределения вида:

$$f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2\theta} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right), \quad (1.5)$$

которая соответствует однородному распределению молекул по объёму системы и максвелловскому распределению по скоростям (n , $\vec{u}$ – локально-равновесные значения плотности и гидродинамической скорости, которые являются медленно меняющимися функциями $\vec{r}$ и t , $\theta = k_B T$ – температура в энергетических единицах). В частности, после усреднения (1.4) по равновесной функции распределения, получается стандартный результат для давления P внутри системы:

$$\langle T_{ik}(\vec{x}) \rangle = \frac{1}{3} \left(nk_B T + \frac{2}{3} n^2 \int_0^\infty \phi'(r) g(r) r^3 dr \right) \delta_{ik} \equiv \frac{1}{3} P \delta_{ik}, \quad (1.6)$$

где $g(r)$ – бинарная функция распределения, $\phi(r)$ – парный межмолекулярный потенциал.

Для нахождения среднего значения микроскопического тензора натяжений в неравновесном состоянии необходимо использовать одночастичную неравновесную функцию распределения, которая удовлетворяет уравнению Больцмана [4, 9, 57-59]:

$$\begin{aligned} \partial_t f_1 + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}_1} = \int d\vec{v}_2 \int \sigma(\chi; \vec{v}) \vec{v} \times \\ \times [f_1(\vec{r}, \vec{v}_1'; t) f_1(\vec{r}, \vec{v}_2'; t) - f_1(\vec{r}, \vec{v}_1; t) f_1(\vec{r}, \vec{v}_2; t)] d\Omega, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где $\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$, $\vec{e}$ – единичный вектор, направленный от центра одной сталкивающейся сферы к центру другой при столкновении, $\vec{v}_2' = \vec{v}_2 - \vec{e}(\vec{g} \cdot \vec{e})$, $\vec{v}_1' = \vec{v}_1 + \vec{e}(\vec{v} \cdot \vec{e})$. В линеаризованном приближении из (1.4) и (1.7) следует:

$$P_{ij} = \delta_{ij} P - \frac{2\eta}{m} \left(A_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \bar{u} \right), \quad (1.8)$$

где $A_{ij} = \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ и

$$\eta \approx \frac{\sqrt{mkT}}{(\sigma/2)^2}. \quad (1.9)$$

Более точный расчёт сдвиговой вязкости в модели твердых сфер приводит лишь к уточнению численного коэффициента [9]:

$$\eta_{(1)} = \frac{5}{16(\sigma/2)^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (1.10)$$

Дальнейшее обобщение формулы Энскога (1.10) производится при следующих предположениях, сформулированных в [4, 9, 58]:

- 1) пренебрегается многочастичными столкновениями;
- 2) учитывается, что вследствие геометрических эффектов частота столкновений меняется (свободный объём системы, состоящей из плотных шаров меньше её полного объёма из-за объёма самих шаров);
- 3) учитывается мгновенный перенос импульса от центра масс одной частицы к центру масс другой при столкновении.

Решение уравнения Больцмана производится методом Чепмена – Энскога. При этом столкновительный член предварительно линеаризуется путём разложения функций распределения в ряд по степеням расстояния между центрами молекул в момент столкновения. Для вязкости получается выражение [4]

$$\eta^E = \frac{1}{Y^E} \left(1 + \frac{8}{15} \pi (\sigma/2)^3 Y^E + 0.761 \left(\frac{2}{3} \pi (\sigma/2)^3 Y^E \right) \right) \eta^B, \quad (1.11)$$

где η^B – вязкость, найденная решением уравнения Больцмана. В рамках теории Энскога были получены также коэффициенты самодиффузии и теплопроводности. Сравнение коэффициентов сдвиговой вязкости,

рассчитанных теоретически, с экспериментом показало [58], что модель Энскога удовлетворительно описывает вязкость плотных газов. Кроме того, по порядку величины она даёт правильное значение для коэффициента сдвиговой вязкости жидкостей.

1.2.2. Подход Бачинского

В общем случае коэффициент сдвиговой вязкости η системы зависит от температуры T и удельного объёма v , который определяется как $v=1/n$, где n – численная плотность системы. Однако зависимости $\eta=\eta(T,v)$ от температуры и удельного объёма не равноправны. Это связано с тем, что значение вязкости жидкостей определяющим образом зависит от особенностей межчастичного потенциала взаимодействия. Сила взаимодействия, в свою очередь, должна зависеть от среднего расстояния $\langle r_{12} \rangle$ между частицами, или от удельного объёма: $\langle r_{12} \rangle = v^{-1/3}$. Бачинский предположил, что подобно уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, сдвиговая вязкость зависит от разности удельного v и собственного v_0 объёмов молекулы:

$$\eta = \frac{c}{v - v_0} . \quad (1.12)$$

Подобная зависимость сдвиговой вязкости от удельного объёма иллюстрируется на Рис.1.1, заимствованном из работы [22].

Видим, что изменению вязкости жидкостей в $(3 \div 4)$ раза соответствует изменение удельного объёма на $(15 \div 20)\%$. Для оправдания элементов сходства характера зависимости сдвиговой вязкости от удельного объёма с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса в Табл.1.1 приводятся значения v_0 , полученные из экспериментальных данных по вязкости и уравнению состояния.

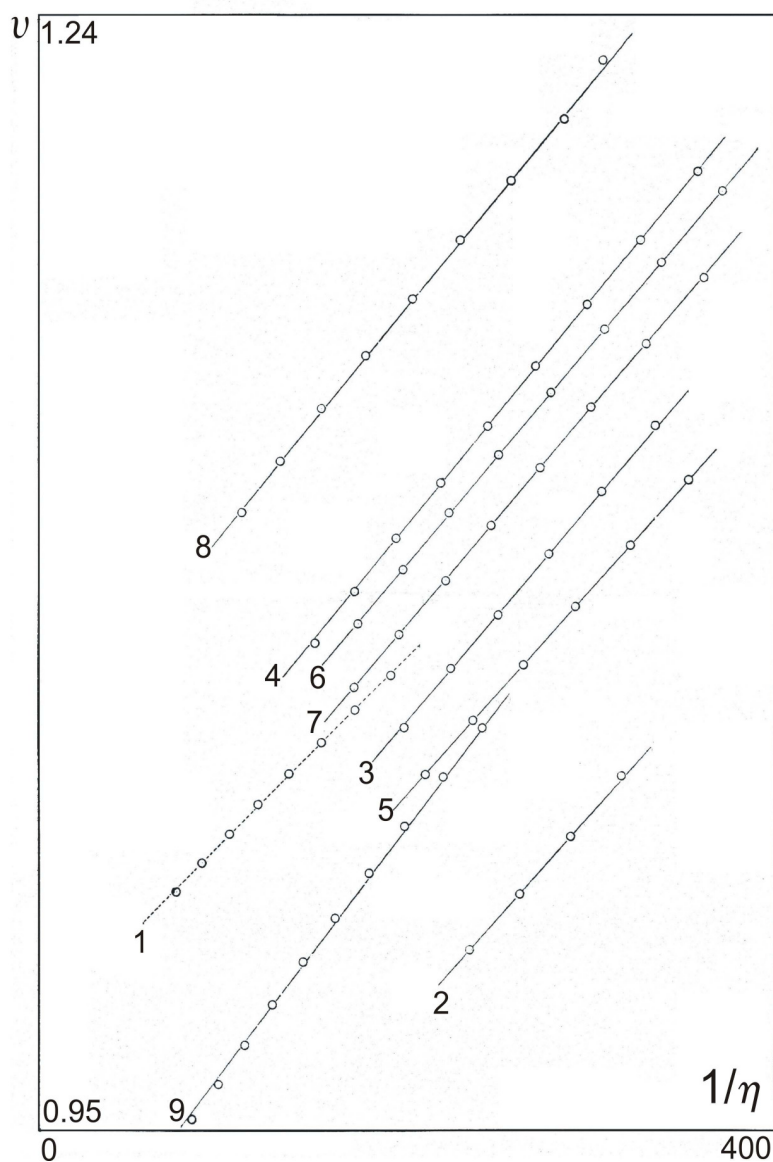


Рис.1.1. Зависимость обратной сдвиговой вязкости ($1/\eta$) от удельного объёма v для жидкостей [22]: 1) четыреххлористого углерода (CCl_4), ради экономии места на чертеже эта прямая передвинута вверх на 0.4, муравьинокислых 2) метила ($HCOOCH^3$), 3) этила ($HCOOCH^2CH^3$) и 4) пропила ($HCOOCH^2CH^2CH^3$), уксуснокислых 5) метила (CH^3COOCH^3) и 6) этила ($CH^3COOCH^2CH^3$), 7) пропионовокислого метила ($CH^3CH^2COOCH^3$), 8) бензола (C_6H_6) и 9) уксусной кислоты (CH^3COOH).

Таблица 1.1. Сравнение численных значений собственных объёмов молекулы v_0 и $v_0^{(w)}$, полученных из экспериментальных значений вязкости и уравнения состояния Ван-дер-Ваальса [22].

Вещество	v_0	$v_0^{(w)}$	$v_0 / v_0^{(w)}$
Вода	1.04	1.03	1.01
Бром	0.287	0.283	1.02
Уксусная кислота	0.9015	0.9483	0.95
Пентан	1.333	1.435	0.93
Изопентан	1.3390	1.4227	0.94
Гексан	1.3143	1.422	0.92
Гептан	1.3028	1.424	0.91
Октан	1.3024	1.4327	0.91
Четыреххлористый углерод	0.5782	0.5978	0.97
Этиловый эфир	1.1585	1.27	0.91
Муравьинокислый метил	0.8703	0.9553	0.91
Муравьинокислый этил	0.9429	1.0313	0.91
Муравьинокислый пропил	0.9929	1.0777	0.92
Уксуснокислый метил	0.9308	1.025	0.91
Уксуснокислый этил	0.9835	1.1667	0.91
Уксуснокислый пропил	1.0245	1.1273	0.91
Пропионовый метил	0.9692	1.067	0.91
Пропионовый этил	1.0112	1.1243	0.90
Маслянокислый метил	1.0105	1.1103	0.91
Изомаслянокислый метил	1.0103	1.1067	0.91
Бензол	1.0476	1.0947	0.96
Уксусная кислота	0.9015	0.9507	0.95

Значения $v_0^{(w)}$ определяются по значениям удельного объёма в критической точке. Как известно, для уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{k_B T}{v - v_0^{(w)}} - \frac{a}{v^2} \quad (1.13)$$

$v_0^{(w)}$ связано с критическим значением v_c соотношением: $v_0^{(w)} = \frac{1}{3} v_{cr}$. Видим, что различия между v_0 и $v_0^{(w)}$ не превышают $(5 \div 8)\%$. Это явно свидетельствует о том, что исходное предположение Бачинского о доминирующей роли зависимости сдвиговой вязкости от удельного объёма является вполне корректным. Ещё одним важным аргументом в пользу подхода Бачинского является сопоставление коэффициента c , входящего в формулу (1.12), с коэффициентом a , входящим в уравнение Ван-дер-Ваальса. Существование связи между ними ожидается на основании следующих соображений. Коэффициент a в уравнении (1.13) описывает эффекты молекулярного притяжения. С другой стороны, характер зависимости сдвиговой вязкости от удельного объёма был получен на основе допущения, что η в рассматриваемом классе жидкостей обусловлена, главным образом, силами молекулярного взаимодействия. Необходимо отметить, что за пределами жесткого кора последние сводятся к силам притяжения. На основании качественных аргументов Бачинский заключает, что коэффициенты a и c связаны соотношением:

$$c \sim \sqrt{a} . \quad (1.14)$$

Более точно, опираясь на соображения механического подобия (см. [60]), Бачинский устанавливает соотношение:

$$\frac{c}{\sqrt{Ma}} = const , \quad (1.15)$$

где M – молекулярная масса. Значение a можно оценить с помощью набора критических параметров жидкости. Из уравнения Ван-дер-Ваальса (1.13) следует, что

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{v_0^{(w)}}, \quad v_c = 3v_0^{(w)}.$$

Таким образом, константа a равняется

$$a = \frac{9}{8} T_c v_c.$$

Сравнение численных значений соотношения $\frac{c}{\sqrt{Ma}}$ при выписанном значении коэффициента a приведено в Табл.1.2.

Таблица 1.2. Численные значения характеристического отношения $\frac{c}{\sqrt{Ma}}$ для ряда жидкостей [22].

	$\frac{c}{\sqrt{Ma}}$
Вода	7.02
Бром	8.44
Бензол	15.19
Пентан	16.50
Углекислота	30.77
Уксусная кислота	19.50

Используя приближенные уравнения состояния жидкостей на их кривых сосуществования, Бачинский предложил также приближенные формулы для температурной зависимости сдвиговой вязкости. В частности, таковой является формула:

$$\eta = \frac{c}{\frac{v_c}{4 - 2(T/T_c)} - v_0}. \quad (1.16)$$

Недостаточность аргументации Бачинского объясняется относительной узостью интервала жидких состояний, в котором проверялась адекватность формулы (1.12). Из-за узости интервала изменений удельного объёма значения сдвиговой вязкости исследованных жидкостей можно аппроксимировать практически с одинаковой точностью как формулой (1.12), так и формулами вида

$$\eta = \frac{c_m}{(v - v_0)^m},$$

в которых показатель степени m предполагается как большим, так и меньшим единицы. Это обстоятельство является чрезвычайно важным и будет в дальнейшем иметь решающее значение.

Физическому истолкованию формулы Бачинского был посвящен ряд работ [6]. Как отмечено в [6], константа c на самом деле зависит от давления. С увеличением последнего она значительно растёт, и при высоких давлениях формула Бачинского становится некорректной. Также там отмечено, что вязкость не может зависеть только от объёма. Если бы это было так, то кривые зависимости вязкости от объёма для разных температур совпадали бы или имели бы одинаковый наклон. Для некоторых веществ они, действительно, совпадают при малых давлениях, но заметно расходятся при высоких.

Существенные трудности, связанные с применением представлений Бачинского о характере формирования сдвиговой вязкости, возникают также при описании η сильновязких (стеклующихся) жидкостей. В этом случае экспериментальные значения вязкости наиболее успешно аппроксимируются подгоночной формулой Фогеля-Фульчера-Тамманна [61]:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T^*}, \quad (1.17)$$

где A , B и T^* – подгоночные параметры. С физической точки зрения это означает, что потенциалы межмолекулярного взаимодействия в сильновязких жидкостях являются существенно анизотропными и многочастичными. В этом случае применение аргументов, основанных на соотношении $\langle r_{12} \rangle = v^{-1/3}$, будет неудовлетворительным.

1.3. Активационные теории вязкости

При описании температурной зависимости сдвиговой вязкости жидкостей часто используются формулы, которые соответствуют представлениям об активационном характере теплового движения молекул. В наиболее общем виде такие формулы были получены в 30-е – 40-е годы 20 столетия Френкелем [18] и Эйрингом [19].

Френкель обращал внимание на близость плотностей, молярных теплоёмкостей, а также рентгенограмм жидкостей и твёрдых тел вблизи точки плавления. Отсюда делается вывод о квазикристаллической структуре жидкостей, а также близости характеров теплового движения частиц в жидкостях и соответствующих кристаллах.

Френкель предположил что, каждая частица колеблется около временного положения равновесия в течение времени τ , а затем перепрыгивает в соседнее временное положение равновесия. Время τ принято называть временем оседлой жизни.

Временные положения располагаются в такой модели хаотически. Предполагается, что время оседлой жизни τ и период колебаний τ_0 связаны между собой соотношением:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (1.18)$$

где ε – высота потенциального барьера, разделяющего два временных положения равновесия. Её называют энергией активации. Формула (1.18) имеет

смысл только при условии, что $\frac{\varepsilon}{k_B T} \gg 1$. В этом случае τ будет существенно больше периода колебаний τ_0 .

Вязкость простой жидкости в рамках этой теории оказывается равной:

$$\eta_m = \eta_0 \cdot \exp \frac{\varepsilon}{k_B T}, \quad (1.19)$$

где $\eta_0 = kT\tau_0 / \pi r_p a$, r_p – радиус частицы жидкости, a – межчастичное расстояние.

Несколько другие соображения при расчёте сдвиговой вязкости были использованы Эйрингом [8, 9, 19, 58]. В его подходе температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости описывается соотношением [19]:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{34,15\chi V_M} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.20)$$

где h , N_A – постоянные Планка и Авогадро; χ – трансмиссионный коэффициент; $\Delta S_\eta^\ddagger$, $\Delta H_\eta^\ddagger$ – энтропия и энтальпия активации вязкого течения; V_M – молекулярный объём.

Температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости в пределах ошибок эксперимента хорошо описывается соотношением Эйринга [19]:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.21)$$

где V_M – объём молекулы, $\Delta G_\eta^\ddagger$ – свободная энтальпия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная.

В основе теории вязкого течения, развитой Эйрингом и другими авторами [18,19], лежит допущение о том, что активированные молекулы в процессе вязкого течения перемещаются от одного временного положения равновесия к другому за промежуток времени

$$\tau_{\eta} = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (1.22)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

1.4. Экспериментальные свидетельства о характере теплового движения молекул в жидкостях

До настоящего времени активационные теории процессов переноса Френкеля-Эйринга [18, 19] и ряд других продолжают широко использоваться при описании температурных зависимостей кинетических коэффициентов. Однако тщательный анализ экспериментальных данных по самодиффузии и вязкости свидетельствует об ограниченной применимости активационных и, по существу своему, одночастичных представлений.

Сволиным [62-65] впервые было отмечено, что экспериментальные данные по температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого олова в широком интервале температур не имеют ничего общего с формулой:

$$D = D_0 \exp(-\varepsilon / k_B T), \quad (1.23)$$

получаемой в рамках активационной теории. При этом экспериментальные зависимости почти с равным успехом могут быть подогнаны не только двухпараметрическим выражением (1.23), но также и степенными выражениями вида T^2 , $T^{3/2}$ и даже $T^{1/2}$. В этой ситуации нет никаких оснований делать выбор в пользу одночастичного активационного механизма самодиффузии.

Ещё большее расширение температурного интервала достигнуто в работах [20] (см. также [66, 67]). В них были определены коэффициенты самодиффузии жидких олова и индия, а также примесных атомов в жидких олове, индии, свинце и висмуте до температуры 1800 К. Было показано, что вплоть до очень высоких температур для жидких олова и индия с большой точностью применимы выражения

$$D(T) = aT^2 + bT^3 + cT^4 + \dots \quad (1.24)$$

с постоянными коэффициентами.

Важно отметить, что тепловое расширение системы оказывает очень существенное влияние на значения энергии активации. В частности, это обстоятельство важно и для температурных зависимостей коэффициентов вязкости и самодиффузии инертных газов. Здесь благодаря узости температурного интервала между точкой плавления и критической точкой экспериментальные данные удаётся удовлетворительно интерполировать соотношением (1.23) с постоянными D_0 и ε .

Для того чтобы проиллюстрировать влияние эффекта теплового расширения, рассмотрим поведение вязкости неона на изохорах, изобарах и линии сосуществования жидкость-газ.

Обычно они характеризуются слабой линейной зависимостью логарифма вязкости $\ln \eta$ от обратной температуры $1/T$ на изохорах.

Соответствующие значения эффективной энергии активации неона $E_{\eta}^{(\rho)} = \frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$ были вычислены в [44] и представлены в Табл.1.3 (T_{α} обозначает среднюю температуру в исследуемом интервале). Для сравнения в Табл.1.4 приведены соответствующие значения энергии активации для жидкого азота, в котором к трансляционным степеням свободы молекул добавляются и вращательные степени свободы [44].

Видим, что изохорные значения энергии активации сдвиговой вязкости оказываются меньшими энергии теплового шума для обеих исследованных жидкостей. Более того, при плотностях, меньших критической плотности, энергия активации оказывается отрицательной. Фактически, это указывает на неактивационный характер явления вязкости как в простых жидкостях, так и более сложных – молекулярных.

Таблица 1.3. Эффективные значения энергии активации неона [44].

<i>Ne</i>			
$\rho = const$		$P = const$	
$\rho, g/cm^3$	$E_{\eta}^{(\rho)} / k_B T_{\alpha}$	P, atm	$E_{\eta}^{(P)} / k_B T_{\alpha}$
1.160	0.14	300	1.78
1.230	0.239	400	1.78
1.312	0.461	500	1.83
1.340	0.56	750	1.98
1.377	0.752	1000	2.29

Таблица 1.4. Эффективные значения энергии активации азота [44].

<i>N₂</i>			
$\rho = const$		$P = const$	
$\rho, g/cm^3$	$E_{\eta}^{(\rho)} / k_B T_{\alpha}$	P, atm	$E_{\eta}^{(P)} / k_B T_{\alpha}$
0.316	-0.02	250	2
0.746	0.2	500	1.95
0.807	0.42	2000	2.22
0.857	0.54		
1.000	0.76		

В то же время, изобарные значения энергии активации примерно в два раза выше теплового шума. К тому же, зависимости $\ln \eta$ от $1/T$ на изобарах заметно нелинейны. Это является следствием влияния эффектов теплового расширения. Таким образом, неравенство $E_{\eta}^{(eff)} / k_B T_{\alpha} > 1$ нельзя рассматривать как доказательство активационной природы процесса формирования вязкости.

Температурная зависимость энергии активации вязкости на линии сосуществования жидкость-пар оказывается ещё более сложной.

Этот вывод остается в силе и в случае молекулярных жидкостей. В качестве примера обсудим температурную зависимость сдвиговой вязкости для ряда фторпроизводных бензола, исследованных в [68]. Соответствующие экспериментальные измерения кинематической сдвиговой вязкости были проведены в интервале температур $(293 \div 363)K$. Для описания температурной зависимости кинематической вязкости применим экспоненциальную формулу активационной теории:

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{5}{2} \frac{T_m}{T} \varepsilon_1\right), \quad (1.25)$$

где ε_1 – энергия активации в расчёте на одну молекулу, измеренная в единицах кинетической энергии молекулы $\frac{5}{2} k_B T_m$ при температуре плавления T_m (учитывается, что молекула бензола имеет три поступательные степени свободы и две – вращательные; фторпроизводные могут иметь на одну вращательную степень свободы больше). Значения ε для исследованных фторпроизводных собраны в Табл.1.5 [68].

Как отмечено выше, необходимым условием использования активационной теории вязкости является значительное превышение энергии активации над энергией теплового шума (т.е. над кинетической энергией молекулы), или, в наших обозначениях, выполнение неравенства:

$$\varepsilon_1 \gg 1. \quad (1.26)$$

Таблица 1.5. Нормированные значения энергии активации на одну молекулу для исследованных фторпроизводных [68].

Вещество	C_6H_6	$C_6H_5OCH_3$	$C_6H_5OCHF_2$	$C_6H_5OCF_3$	$C_6H_5SCH_3$	$C_6H_5SCHF_2$
ε	1,76	2,64	2,39	2,31	2,24	2,16
Вещество	$C_6H_5SCF_3$	$C_6H_5O_2SCHF_2$	$C_6H_5O_2SCF_3$	$C_6H_5OCClF_2$	$C_6H_4(CF_3)_2$	
ε	2,07	5,44	4,03	2,27	1,26	

Из Табл.1.5 этому условию с определёнными оговорками удовлетворяет только фенилдифторметилсульфат ($C_6H_5O_2SCHF_2$). Это вещество получено из бензола замещением атома водорода двумя атомами кислорода и дифторметильной группой.

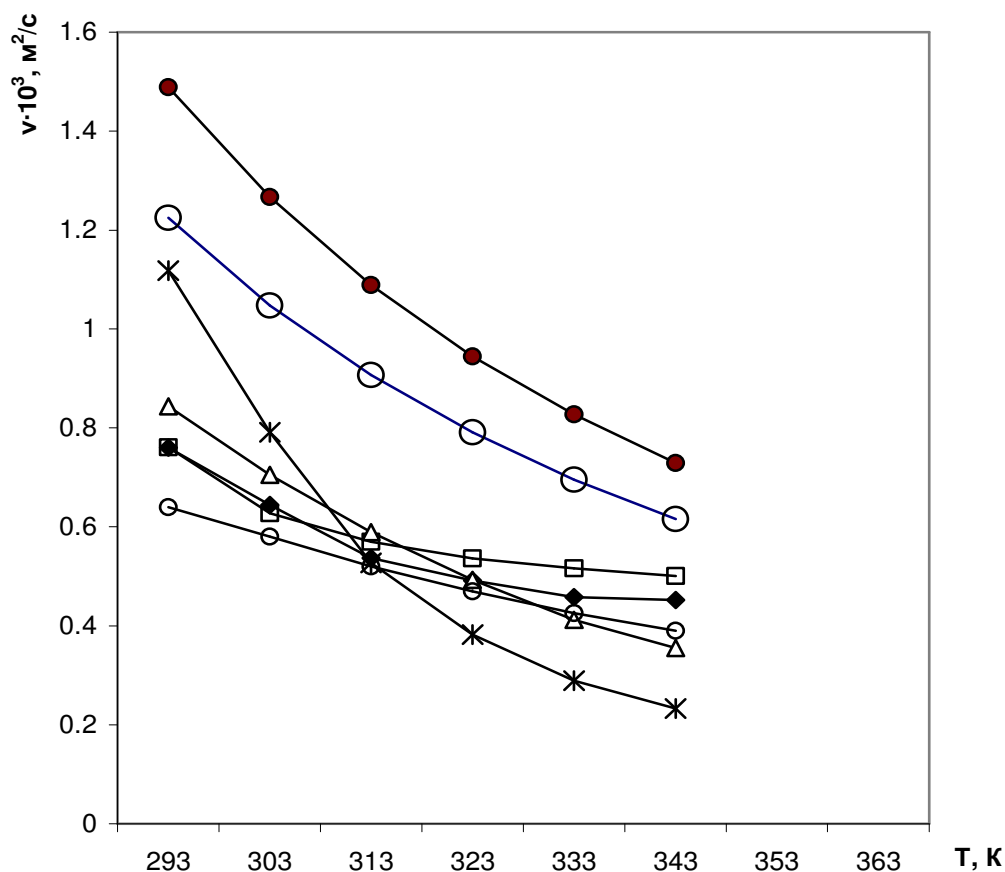


Рис.1.2. Зависимость кинематической сдвиговой вязкости (ν) от температуры (T) и количества атомов фтора согласно [68] для

—◆— метоксибензола, —□— метоксидифторбензола, —Δ— метоксидифторхлорбензола, —○— 1,3-бистрифторметилбензола, —●— фенилметилсульфида, —ж— фенилдифторметилсульфата, —О— фенилдифторметилсульфида.

Различие в поведении кинематической сдвиговой вязкости фенилдифторметилсульфата и других фторпроизводных более наглядно представлено на Рис.1.2. Как указано в [68], вероятно, этот эффект возникает вследствие более

сильного дипольного взаимодействия между молекулами, которое способствует локальному упорядочению осей молекул.

1.5. Особенности процесса самодиффузии в жидкости

Среднеквадратичное смещение молекулы за время t от своего начального положения (при $t = 0$) на временах, больших по сравнению с внутримолекулярными движениями, определяется формулой:

$$\Gamma(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt, \quad (1.27)$$

в которой угловые скобки означают статистическое усреднение по первоначальному состоянию системы, D – коэффициент самодиффузии молекулы. Этот коэффициент является одной из важнейших характеристик теплового движения молекул в жидкости.

Последовательный подход к исследованию теплового движения молекул, основанный на лагранжевой формулировке теории тепловых гидродинамических флуктуаций, был предложен И.З.Фишером [69]. Исходной точкой его теории было понятное с физической точки зрения представление скорости теплового поступательного движения молекулы в жидкости в виде суммы двух вкладов:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_1(t) + \vec{v}_c(t), \quad (1.28)$$

где $\vec{v}_1(t)$ описывает движение молекулы относительно ближайшего окружения, а $\vec{v}_c(t)$ – определяет коллективную дрейфовую часть молекулы вместе с её окружением в поле тепловых гидродинамических флуктуаций. Это означает, что вклад $\vec{v}_1(t)$ должен формироваться высокочастотными модами теплового движения молекул, а $\vec{v}_c(t)$ – низкочастотными модами, и можно выбрать представление, в котором автокорреляционная функция скорости, включающая обе эти части, равна нулю:

$$\langle \bar{v}_c(t), \bar{v}_l(t) \rangle = 0, \quad (1.29)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем допустимым значениям скоростей молекулы. Такое представление означает, что вклады $\bar{v}_l(t)$ и $\bar{v}_c(t)$ статистически независимы. Таким образом, автокорреляционная функция скорости $\phi(t) = \langle \bar{v}(t), \bar{v}(0) \rangle$ может быть представлена в виде суммы относительных и коллективных вкладов:

$$\phi(t) = \phi_l(t) + \phi_c(t). \quad (1.30)$$

Важно, что асимптотика автокорреляционной функции $\phi(t)$ на больших временах определяется её коллективной частью

$$\phi(t) \Rightarrow \phi_c(t), \quad t \gg \tau_s, \quad (1.31)$$

где τ_s – характеристическое время мягких столкновений пар молекул в газах или жидкостях [70] $\tau_s \sim \frac{a}{v_T}$, a – среднее межчастичное расстояние, v_T – типичное значение тепловой скорости молекулы.

В [69] коллективная часть (1.31) была идентифицирована со скоростью $\bar{v}_L(t)$ жидкой (лагранжевой) частицы надлежащего радиуса r^*

$$\bar{v}_c(t) = \bar{v}_L(t) \Big|_{r=r^*}. \quad (1.32)$$

В рамках лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций в [69, 71] было показано, что на временах $t \gg \tau_s$

$$\phi_c(t) = \frac{k_B T}{4\rho \left(\pi \nu t \left(1 + \frac{D_c}{\nu} \right) \right)^{3/2}}, \quad (1.33)$$

где k_B – постоянная Больцмана, ρ – плотность, ν – сдвиговая вязкость жидкости, D_c – коэффициент самодиффузии лагранжевой частицы. В общем случае, коэффициент самодиффузии молекул жидкости D_s наряду с коллективной частью D_c содержит относительную составляющую D_l :

$$D_s = D_1 + D_c . \quad (1.34)$$

Коллективный вклад D_c , согласно [69], определяется в виде

$$D_c = D_L|_{r_L=r_s} , \quad (1.35)$$

где

$$D_L = \frac{1}{3} \int_0^\infty \phi^{(L)}(t) dt , \quad \phi^{(L)}(t) = \langle \nabla_L(t), \nabla_L(t) \rangle \quad (1.36)$$

– коэффициент самодиффузии лагранжевой частицы радиуса r_L ,

$$D_1 = \frac{1}{3} \int_0^\infty \phi_r(t) dt \quad (1.37)$$

– одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии.

В [48] было найдено для D_c следующее выражение:

$$D_c = D_L = \frac{k_B T}{10\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}} , \quad (1.38)$$

где $\eta = \rho\nu$, τ_M – максвелловское время релаксации сдвиговых напряжений.

В работах [72-77] лагранжева теория тепловых гидродинамических флуктуаций была существенно улучшена: были учтены коллективные вклады во вращательное движение молекул, предложен метод определения радиуса лагранжевой частицы с учётом вихревых, тепловых и звуковых мод в жидкости. Принимая во внимание, что коллективная часть коэффициента самодиффузии равняется коэффициенту самодиффузии лагранжевой частицы подходящего радиуса, в [73] показано, что относительная величина коллективной составляющей $\frac{D_c}{D_s}$ составляет (0.1÷0.2) для жидкостей разных типов вблизи их температуры кристаллизации и существенно возрастает с повышением температуры.

В [74] предприняты попытки определения составляющей D_1 , обусловленной перемещением молекул относительно их ближайших соседей. Эта часть коэффициента самодиффузии связывается с поведением автокорреляционной функции скорости молекул на временах жесткого соударения молекул. На шкале молекулярных времен время жесткого соударения τ_H является наименьшим по порядку величины, равным 10^{-13} с. При $t \approx \tau_H$ расположен наименьший из нулей функции $\phi(t)$. Моделируя поведение $\phi(t)$ в интервале $0 \leq t \leq \tau_H$ тем или иным способом [74-77], можно получить оценку D_1 . В [75] показано, что точность воспроизведения коэффициента самодиффузии D_s аргона, рассматриваемого как сумма (1.34) его коллективной и относительной составляющих, находится в тех же пределах, что и точность эксперимента.

Исследованию коллективных вкладов в коэффициент самодиффузии на основе данных по некогерентному рассеянию холодных нейтронов были посвящены работы [46, 47]. Роль коллективных эффектов в коэффициент самодиффузии молекул в воде и других жидкостях подробно обсуждается в [48, 76, 77, 78].

1.6. Специфика процессов переноса в ассоциированных жидкостях

Отдельный интерес представляет собой природа процессов переноса в ассоциированных жидкостях. Наибольший интерес среди них вызывает вода. В ней каждая молекула связана со своими ближайшими соседями несколькими водородными связями, а локальная структура близка к структуре гексагонального льда. Несмотря на это значения коэффициентов переноса в жидкой воде и в аргоне [39, 41, 42, 79] имеют один и тот же порядок величины. Роль коллективных эффектов в воде, в частности, в её переохлаждённых состояниях, особенно явно прослеживается в компьютерных экспериментах [80]. В них было показано, что во временном интервале $(0, 10^{-13} \text{ с})$ центр масс

молекул движется почти одинаково (квазисвободно) как в нормальных, так и переохлаждённых состояниях воды. В интервале ($10^{-13} \text{ с} < t < \tau_L$) величина среднеквадратичного смещения молекул воды $\Gamma(t)$ остается практически неизменной. Понижение температуры приводит к существенному возрастанию τ_L . При $t > \tau_L$ наблюдается медленный выход $\Gamma(t)$ на асимптотический режим движения ($\Gamma(t) = 6Dt + \dots$). Детальный анализ этого вопроса в [48, 81 и 82] показывает, что такое поведение $\Gamma(t)$ при $t > \tau_L$ указывает на его коллективную природу.

Подобная ситуация имеет место и в других ассоциированных жидкостях. Здесь особенно не понятна физическая интерпретация величин η_0 и ε в случае таких сложных жидкостей, как, например, вода. Отсутствует чёткое обоснование этих величин в связи с такими важнейшими характеристиками воды, как число водородных связей и энергия водородной связи.

Как известно, многие температурные зависимости различных свойств воды (как, например, плотность, теплопроводность, изотермическая сжимаемость) являются немонотонными. Происхождение подобных немонотонных аномалий, по-видимому, связано с существованием сетки водородных связей и обусловленной ими специфической локальной структурой воды. Данный факт был осознан во многих работах и для учёта влияния водородных связей были развиты многочисленные теоретические подходы [12, 23-28].

Проблема осложняется тем, что свойства воды существенно меняются по мере изменения температуры. Это во многом связано с тем, что с ростом температуры водородные связи разрушаются и, как следствие, температурные зависимости различных характеристик воды будут асимптотически приближаться к таковым для аргона и других простых жидкостей.

В тоже время значения эффективных энергий активации, входящих в выражения, описывающие температурные зависимости кинетических коэффициентов воды, таких как коэффициенты самодиффузии и сдвиговой

вязкости, почти на порядок превышают соответствующие величины для простых жидкостей и однокомпонентных жидкостей без водородных связей.

С этой точки зрения представляется особенно важным тщательное сравнение температурных зависимостей различных величин для воды и аргона. При этом в духе принципа подобия, значения этих величин должны быть нормированы на их значения в критической точке, а температура измерена в приведенных единицах $t = \frac{T}{T_c}$, где T_c – критическая температура.

Постановка задачи

В диссертационной работе предполагается:

- 1) Исследовать механизмы формирования сдвиговой вязкости в простых жидкостях и однокомпонентных жидкостях, типа бензола, в которых не образуются водородные связи. Уделить особое внимание роли плотностных эффектов;
- 2) Развить феноменологическую теорию сдвиговой вязкости в указанных системах;
- 3) Анализируя температурную зависимость удельного объёма и теплоты парообразования воды на линии сосуществования пар-жидкость, установить подобие термодинамических свойств воды и аргона;
- 4) Развить качественные соображения и количественную теорию, которые объясняют аргоноподобный характер термодинамических свойств воды. Построить теорию теплоты парообразования воды;
- 5) Используя принцип соответственных состояний, изучить механизмы формирования сдвиговой вязкости в воде. Обратить особое внимание на вклады водородных связей в сдвиговую вязкость воды в переохлаждённых состояниях и нормальных состояниях во всей области их существования: от точки плавления до критической точки;

- 6) Опираясь на анализ температурной зависимости удельного объёма воды, её теплоты парообразования и кинематической сдвиговой вязкости, определить температурную зависимость числа водородных связей на одну молекулу. Объяснить природу минимума удельного объёма воды при;
- 7) Исследовать особенности процессов самодиффузии в воде. Обратить особое внимание на величину и характер температурной зависимости одночастичных вкладов в коэффициент самодиффузии молекул воды.

Глава II.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ НА ЛИНИИ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Эта глава посвящается анализу наиболее простых термодинамических свойств воды на линии сосуществования жидкость-пар во всей области её существования: от тройной точки до критической точки воды. Будет исследоваться характер температурной зависимости удельного объёма, приходящегося на одну молекулу, и теплоты парообразования системы. С этой целью указанные свойства воды сопоставляются со свойствами аргона, в котором характер межмолекулярных взаимодействий является наиболее простым. Благодаря такому сопоставлению можно установить роль водородных связей в формировании термодинамических свойств воды. Ключевая роль в решении этой задачи принадлежит принципу соответственных состояний [10-11, 83, 84], который является естественной основой для установления сходства и различия термодинамических свойств различных систем. В рамках этого подхода удельный объём и теплота испарения воды представляются суммой аргоноподобного вклада и вклада, обусловленного водородными связями. Температурная зависимость последнего анализируется с помощью принципа Гильберта [85], который первоначально был установлен в теории алгебраических инвариантов и, позднее, нашел многочисленные применения в различных физических задачах. Особенно плодотворными стали его применения в статистической теории турбулентности [86]. Благодаря применению принципа Гильберта можно установить число водородных связей, приходящихся на одну молекулу, и степень их искривлённости. Полученные таким путём результаты дополняются Ван-дер-Ваальсовской теорией теплоты парообразования, а также моделированием структуры межмолекулярного потенциала, который приводит к аргоноподобной зависимости удельного объёма и теплоты парообразования.

2.1. Характер температурной зависимости удельного объёма воды

Этот параграф посвящён анализу температурной зависимости удельного объёма воды на её линии насыщения во всей области существования жидкого состояния, т.е. от точки плавления до критической точки. Ключевую роль в нашем подходе играет принцип соответственных состояний.

а) Принцип соответственных состояний

Принцип соответственных состояний устанавливает сходство в поведении термодинамических величин жидкостей, потенциалы которых имеют одинаковую структуру. Пусть потенциал межмолекулярного взаимодействия определённого класса жидкостей имеет структуру

$$\Phi(r) = \varepsilon_l \phi\left(\frac{r}{\sigma}\right), \quad (2.1)$$

где σ – молекулярный диаметр, ε_l – характерная энергия взаимодействия. Он приводит к следующему общему выражению для конфигурационного интеграла системы

$$Q_N = \sigma^{3N} f_N\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_l}, \frac{V}{\sigma^3}\right).$$

Нетрудно видеть, что внутренняя энергия системы и её уравнение состояния принимают вид:

$$\tilde{E} = \varepsilon_l \psi(\tilde{T}, \tilde{V}), \quad \tilde{p} = \chi(\tilde{T}, \tilde{V}),$$

где ψ и χ – универсальные функции для класса жидкостей, описываемых потенциалом (2.1), а

$$\tilde{T} = \frac{T}{\varepsilon_l / k_B}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{\sigma^3}, \quad \tilde{p} = \frac{p \sigma^3}{\varepsilon_l} \quad (2.2)$$

определяют безразмерные температуру, объём и давление системы. Таким образом, внутренняя энергия и уравнение состояния различных систем, принадлежащих одному и тому же классу межмолекулярных взаимодействий, в безразмерном виде сводятся к одному и тому же типу уравнения состояния.

Во многих случаях нормировка переменных состояния (температуры, объёма и давления) производится на их значения в критической точке:

$$t = T/T_c, \quad \tilde{v} = v/v_c, \quad \tilde{p} = p/p_c. \quad (2.3)$$

В частности, так нормируются переменные в случае уравнения Ван-дер-Ваальса. Представления (2.2) и (2.3) эквивалентны, поскольку значения критической температуры T_c и константы межмолекулярного взаимодействия ϵ пропорциональны между собой.

Ниже мы увидим, что температурная зависимость удельного объёма воды имеет аргоноподобный характер. Отсюда следует, что потенциалы межмолекулярного взаимодействия воды и аргона должны иметь один и тот же тип зависимости от межмолекулярного расстояния. Такое утверждение по отношению к воде будет иметь определённый смысл, если речь пойдёт только о потенциале, усреднённом по всем возможным ориентациям молекул воды. Влияние водородных связей будет проявляться только в слабом отклонении формы усреднённого потенциала от аргоноподобной (см. ниже).

В соответствии с этим, удельный объём молекул воды на линии сосуществования жидкость-пар представляется в виде:

$$\tilde{v}^{(w)}(t) = \mu \tilde{v}^{(Ar)}(t) + \tilde{v}_H(t), \quad (2.4)$$

где μ – коэффициент пропорциональности, а $\tilde{v}_H$ – вклад, обусловленный водородными связями. Аддитивный характер этого вклада является следствием того, что водородные связи имеют резко анизотропную угловую зависимость, что существенно отличает их от дисперсионных и электрических мультипольных сил. По этой причине их вклад в химический потенциал

молекул воды, а также другие термодинамические величины, должен быть аддитивным [12-13, 52].

б) Температурная зависимость удельного объёма воды

Рассмотрим сравнительное поведение удельных объёмов воды и аргона на линиях сосуществования жидкость-пар. В соответствии с принципом соответственных состояний перейдём к приведенным переменным. Приведенная температура t определяется соотношением $t = T/T_c$, где T_c – критическая температура системы. Аналогично определяется и приведенный удельный объём: $\tilde{v} = v/v_c$, где $v = 1/n$, n – численная плотность системы, v_c – её критический объём. Соответствующая температурная зависимость $\tilde{v}(t)$ для воды и аргона представлена на Рис.2.1.

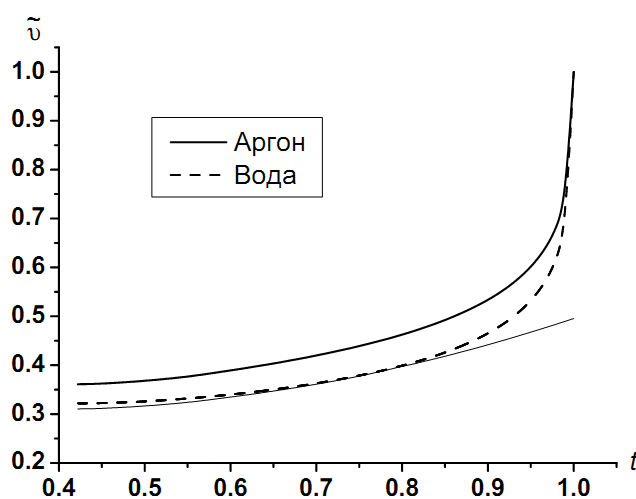


Рис.2.1. Температурные зависимости нормированного удельного объёма $\tilde{v}(t) = v(t)/v_c$ воды и аргона. Значения $v(t)$ для них взяты из [41]. Светлая линия соответствует зависимости $0.86 \cdot \tilde{v}_R^{(Ar)}(t)$, где $\tilde{v}_R^{(Ar)}(t)$ описывает поведение регуляризованного удельного объёма аргона.

Отметим, что наше рассмотрение ограничивается только теми температурами, при которых можно пренебречь флуктуационными вкладами. Из Рис.2.1 следует, что характеры температурной зависимости $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ и $\tilde{v}^{(w)}(t)$

неодинаковы во всем температурном интервале. Они существенно меняются в непосредственной окрестности критической точки: при $0.9 < t < 1$. Температура нижнего конца интервала определяет, по сути, температуру Гинзбурга τ_G [10]. В соответствии с Рис.2.1 необходимо положить:

$$\tau_G^{(Ar)} \sim 0.05, \tau_G^{(H_2O)} \sim 0.1. \quad (2.5)$$

Отметим здесь следующее обстоятельство. Температурные интервалы существования жидких состояний аргона и воды неодинаковы: $0.556 < t < 1$ – для аргона и $0.42 < t < 1$ – для воды. Поэтому поведение $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ в интервале $0.42 < t < 0.556$ аппроксимируется биквадратным полиномом:

$$\tilde{v}^{(Ar)}(t) = 1.6313 \cdot t^4 - 4.3390 \cdot t^3 + 4.7658 \cdot t^2 - 2.1778 \cdot t + 0.7058. \quad (2.6)$$

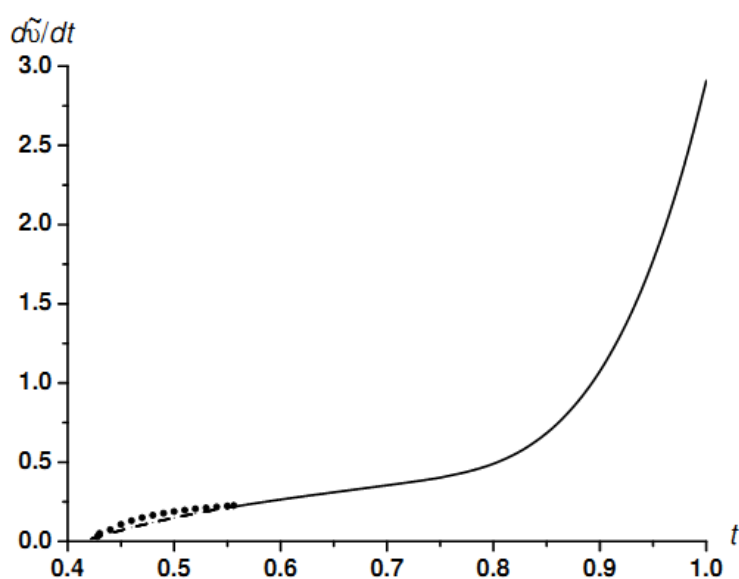


Рис.2.2. Температурная зависимость производной по температуре нормированного удельного объема аргона [41] (непрерывная линия соответствует экспериментальным данным [41], пунктирная – экстраполяции (2.6), точки соответствуют производной, построенной по сжимаемости (2.7)).

Коэффициенты экстраполяционного многочлена определяются таким образом, чтобы 1) значения этого многочлена естественно примыкали к

значениям $v^{(Ar)}(t)$ в температурном интервале $0.556 < t < 0.75$ и 2) аккуратно воспроизводили экстраполированные значения производной $\frac{dv^{(Ar)}(t)}{dt}$.

Поведение $\left. \frac{dv^{(Ar)}(t)}{dt} \right|_{cc}$, соответствующей экстраполяционной кривой на Рис.2.2, представлено пунктирной линией.

Отметим следующее важное требование, которому должна удовлетворять экстраполяционная кривая. На кривой сосуществования удельный объём является функцией давления и температуры: $v = v(p(t), t)$. Производная удельного объёма по температуре, таким образом, определяется выражением:

$$\left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{cc} = \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_t \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{cc} + \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_p.$$

Очевидно, что $\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_t = -v\beta_t$, где $\beta_t = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_t$ – изотермическая сжимаемость системы. В переохлаждённых (метастабильных) состояниях аргона изотермическая сжимаемость возрастает, поскольку состояния системы приближаются к её спинодали. Как следствие, производная

$$\left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{cc} = \left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_p - v \cdot \beta_t \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{cc}, \quad (2.7)$$

которая является разностью двух положительных величин, стремится к нулю по мере погружения в переохлаждённую область. Это утверждение справедливо как для аргона, так и для воды. Наиболее существенный вклад в температурную зависимость $\left. \frac{\partial v}{\partial t} \right|_{cc}$ вносится сжимаемостью жидкости. Её поведение будет

моделироваться выражением $\beta_T(t) = \beta_T^{(reg)}(t) + \beta_T^{(sing)}(t)$, где $\beta_T^{(sing)}(t) = \beta_T^{(0)} \left(\frac{T - T_{sp}}{T_{sp}} \right)^{-1}$.

Таким образом, мы предполагаем, что сингулярная составляющая сжимаемости имеет средне-полевой характер температурной зависимости [10].

Окончательно, температурную зависимость сжимаемости можно моделировать выражением:

$$\beta_T(t) = \beta_T^{(reg)}(t) + (\beta_T(t_m) - \beta_T^{(reg)}(t_m)) \cdot \left(\frac{t - t_{sp}}{t_m - t_{sp}} \right)^{-1}. \quad (2.8)$$

Будем дополнительно предполагать, что регулярная составляющая сжимаемости практически не зависит от температуры. Температурным изменением величин $\left. \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right|_p$, ϑ и $\left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{cc}$ в переохлаждённой области аргона также пренебрежём.

Для вполне успешного воспроизведения приведенной на Рис.2.3а кривой $\left. \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right|_{cc}$ с помощью формул (2.7) и (2.8) необходимо положить:

$$\begin{aligned} T_m(\text{Ar}) &= 83.8\text{K} \quad \text{или} \quad t_m(\text{Ar}) = T_m / T_c = 0.56, \\ T_{sp}(\text{Ar}) &= 56\text{K} \quad \text{или} \quad t_{sp}(\text{Ar}) = T_{sp} / T_c = 0.37, \end{aligned}$$

$$\beta_T^{(reg)}(t_m) = 1.35 \cdot 10^{-8} \frac{\text{с}}{\text{см} \cdot \text{с}^2}, \quad \beta_T^{(sing)}(t_m) = (\beta_T(t_m) - \beta_T^{(reg)}(t_m)) = 0.6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{с}}{\text{см} \cdot \text{с}^2}. \quad (2.9)$$

Не исключено, что при $t = 0.42$ производная $\left. \frac{d\vartheta^{(Ar)}(t)}{dt} \right|_{cc}$ или обращается в ноль, или оказывается весьма близкой к нему. Вклад, определяемый сжимаемостью аргона, представлен на Рис.2.2 точками.

Из Рис.2.1 следует, что температурные зависимости приведенных удельных объёмов аргона и воды в интервале температур $0.42 < t < 0.85$ имеют один и тот же характер: кривая $\tilde{v}^{(w)}(t)$ весьма близка к кривой $0.86 \cdot \tilde{v}_R^{(Ar)}(t)$.

Вместе с тем, характер поведения кривых $\tilde{v}^{(w)}(t)$ и $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ во флуктуационной области заметно изменяется. В непосредственной окрестности критической точки $0.9 < t < 1$ функция $\tilde{v}(t)$ представляется суммой регуляризованной и флуктуационной составляющих:

$$\tilde{v}(t) = \tilde{v}_R(t) + \tilde{v}_f(t). \quad (2.10)$$

Для исключения флуктуационных эффектов перейдём к регуляризованным приведенным значениям удельного объёма аргона и воды, которые определяются соотношениями

$$\tilde{v}_R^{(Ar)}(t) = \frac{v^{(Ar)}(t)}{v_R^{(Ar)}}, \quad \tilde{v}_R^{(w)}(t) = \frac{v^{(w)}(t)}{v_R^{(w)}}.$$

Регуляризованное значение удельного объёма определяется как предельное значение удельного объёма при $t \rightarrow 1$. Это значение может быть получено с помощью параболической экстраполяции значений $\tilde{v}^{(i)}(t)$, $i = Ar, w$, из интервала $0.75 < t < 0.9$ к $t = 1$. Нетрудно убедиться, что

$$v_R^{(i)} = \tilde{v}_c^{(i)} \lim_{t \rightarrow 1} \tilde{v}_a^{(i)}(t), \quad (2.11)$$

где $\tilde{v}_a^{(i)}(t)$ – функция, описывающая экстраполированные значения $\tilde{v}^{(i)}(t)$ в околоскритической области. Можно убедиться, что для воды и аргона $\tilde{v}_a^{(i)}(t)$ принимает значения:

$$\tilde{v}_a^{(Ar)}(t) = 1.759 \cdot t^2 - 2.284 \cdot t + 1.164, \quad (2.12)$$

$$\tilde{v}_a^{(w)}(t) = 1.848 \cdot t^2 - 2.487 \cdot t + 1.206. \quad (2.13)$$

Из (2.11) – (2.13) следует, что

$$v_R^{(Ar)} = 1.192 \text{ см}^3 / \text{г}, \quad v_R^{(w)} = 1.763 \text{ см}^3 / \text{г}. \quad (2.14)$$

Поведение значений удельных объёмов, нормированных на их регуляризованные значения в критической точке, представлено на Рис.2.3а. Такое поведение $\tilde{v}_R^{(Ar)}(t)$ и $\tilde{v}_R^{(w)}(t)$ является совершенно удивительным, поскольку обычно предполагается [29, 32], что поведение плотности воды в достаточно широкой окрестности её точки кристаллизации $t_m = 0.42$ определяется, главным образом, водородными связями.

Можно убедиться, что кривая, аппроксимирующая поведение регуляризованного объёма $\tilde{v}_R^{(Ar)}(t) = v^{(Ar)}(t) / v_R^{(Ar)}$ аргона, в интервале температур $0.42 < t < 1$ аппроксимируется уравнением

$$\tilde{v}_R^{(Ar)}(t) = 18.89 \cdot t^4 - 48.44 \cdot t^3 + 46.58 \cdot t^2 - 19.44 \cdot t + 3.52. \quad (2.15)$$

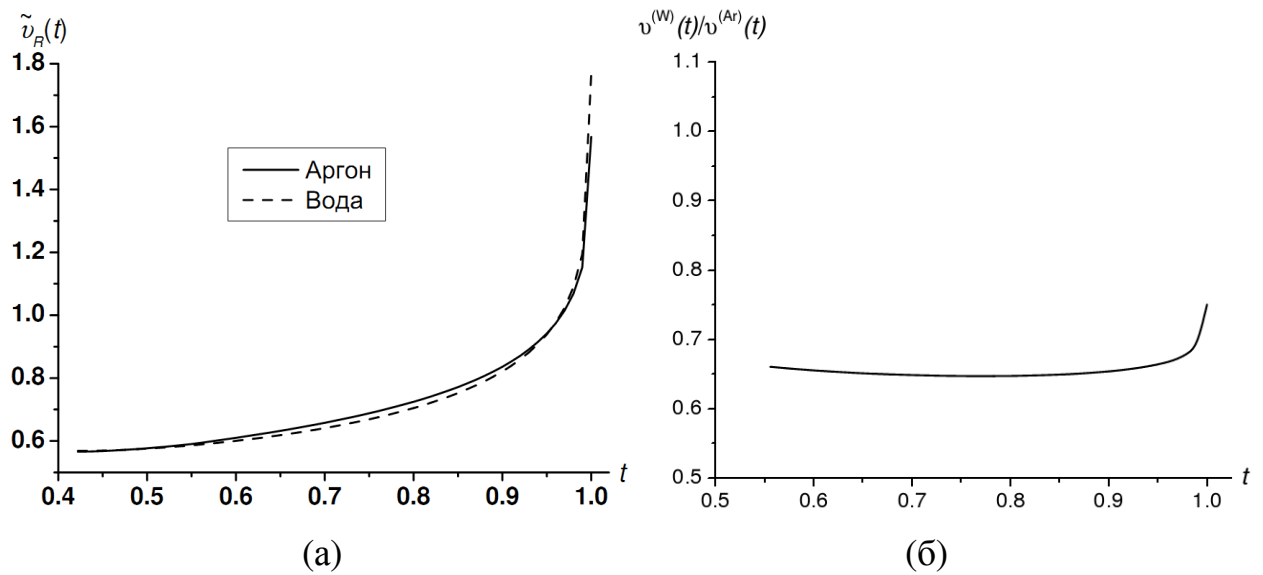


Рис.2.3. Температурные зависимости регуляризованных удельных объёмов $\tilde{v}_R(t) = v(t)/v_R$ воды и аргона (а) и отношения $R_v = v^{(w)}(t)/v^{(Ar)}(t)$ (б). Значения $v(t)$ взяты из [41].

Дополним эти результаты рассмотрением температурной зависимости отношения $R_v = v^{(w)}(t)/v^{(Ar)}(t)$ (см. Рис.2.3б). Как видно из этого рисунка, R_v практически постоянно почти при всех t , что находится в полном согласии с Рис.2.1. Возрастание R_v приблизительно на 15% в узкой области вблизи критической точки даёт нам естественное объяснение для соотношения

$$\Delta \tilde{v}_R(t_v)/\tilde{v}_R^{(Ar)}(t_v) \sim 0.15,$$

где $\Delta \tilde{v}_R(t_v) = \tilde{v}_R^{(Ar)}(t_v) - \tilde{v}_R^{(w)}(t_v)$ может служить мерой вклада водородных связей в удельный объём вблизи критической точки. Именно благодаря этому вкладу разность $\Delta \tilde{v}_R(t_v)$ столь велика.

2.2. Разложение термодинамических величин по структурным функциям сетки водородных связей

Аргоноподобный характер температурной зависимости регуляризованного удельного объёма воды позволяет нам представить $\tilde{v}_R^{(w)}(t)$ в виде суммы

$$\tilde{v}_R^{(w)}(t) = \tilde{v}_R^{(Ar)}(t) + \tilde{v}_H(t), \quad (2.16)$$

где $\tilde{v}_H(t)$ естественно связать с вкладом водородных связей. Для описания температурной зависимости $\tilde{v}_H(t)$ обратимся к принципу Гильберта [85-87]. Первоначально он был сформулирован Гильбертом в алгебраической теории инвариантов [85]. В соответствии с ним, произвольный инвариант $I = I[q_1, q_2, \dots, q_p]$ от набора переменных $\{q_i\}$ может быть представлен в виде суммы всех примитивных функций $\chi_i[q_1, q_2, \dots, q_p]$, которые инвариантны относительно тех же преобразований, что и функционал $I = I[q_1, q_2, \dots, q_p]$:

$$I = \sum_i \chi_i[q_1, q_2, \dots, q_p]. \quad (2.17)$$

Очевидно, что термодинамические функции типа $\tilde{v}_H$ зависят от переменных, задающих структуру сетки водородных связей, подобно инвариантам $I[q_1, q_2, \dots, q_p]$. Поэтому аналогом (2.17) будет разложение вида:

$$\tilde{v}_H(t) = \sum_i c_i S_i[q_1, q_2, \dots, q_p], \quad (2.18)$$

где $S_i[q_1, q_2, \dots, q_p]$ образуют набор примитивных функций, характеризующих структуру сетки водородных связей. Будем называть эти функции структурными функциями подсистемы водородных связей. Важнейшими структурными функциями, как отмечено в [88, 89], являются среднее число водородных связей на одну молекулу n_H и параметр тетраэдричности χ_H :

$$S_1(t) = n_H(t), \quad S_2(t) = \chi_H(t). \quad (2.19)$$

В соответствии с (2.18) и (2.19) мы полагаем, что

$$\tilde{v}_H(t) = \alpha_1 n_H(t) + \alpha_2 \chi_H(t) + \dots \quad (2.20)$$

Основанный на этих предположениях подход позволяет получить многие важные результаты [12, 13, 50-52, 54], которые совершенно по-новому освещают роль водородных связей в воде.

Аргоноподобный характер температурной зависимости приведенного удельного объёма воды, с очевидностью вытекающий из Рис.2.1 и Рис.2.3, позволяет $\tilde{v}^{(w)}(t)$ представить в виде:

$$\tilde{v}^{(w)}(t) = \mu \cdot \tilde{v}^{(Ar)}(t) + \tilde{v}_H(t), \quad (2.21)$$

где вклад водородных связей $\tilde{v}_H(t)$ в согласии с (2.18) аппроксимируется выражением:

$$\tilde{v}_H(t) \approx \tilde{v}_H^{(0)} \cdot n_H(t) = 4 \cdot \tilde{v}_H^{(0)} \cdot (1 - \lambda t). \quad (2.22)$$

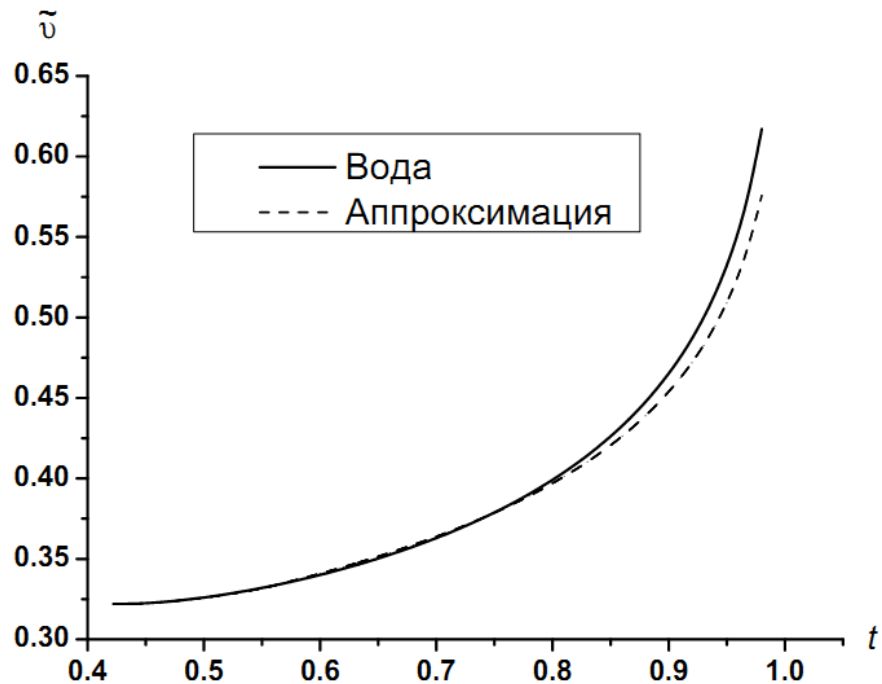


Рис.2.4. Аппроксимация удельного объёма воды $\tilde{v}^{(w)}(t)$ с помощью формулы (2.21).

Коэффициенты разложения μ , $\tilde{v}_H^{(0)}$, λ находятся методом наименьших квадратов и оказываются равными:

$$\mu = 0.84, \vartheta_H^{(0)} = 0.0079, \lambda = 0.86. \quad (2.23)$$

Степень воспроизведения кривой $\vartheta^{(w)}(t)$ с помощью формулы (2.23) и найденными выше коэффициентами представлена на Рис.2.4.

2.3. Температурная зависимость удельного объёма воды и определение положения его минимума

Формула (2.21) позволяет нам естественно описать немонотонный характер температурной зависимости $\vartheta^{(w)}(t)$, точнее, наличие минимума при температуре $T = 4^\circ \text{C}$. Действительно, составляющая $\mu \vartheta^{(Ar)}(t)$ убывает с понижением температуры в то время как, вклад $4 \cdot \vartheta_H^{(0)} \cdot (1 - \lambda t)$ возрастает (см. Рис.2.5). Сумма этих функций, естественно, приводит к минимуму в некоторой точке (Рис.2.6).

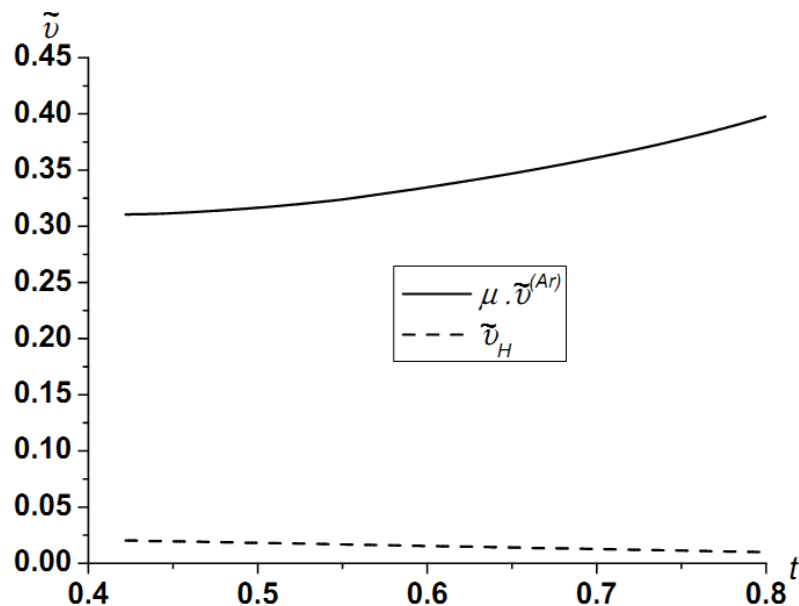


Рис.2.5. Температурные зависимости вкладов в удельный объём воды.

Нетрудно видеть, что минимум $\vartheta^{(w)}(t)$ наблюдается в точке t_v , определяемой уравнением:

$$\mu \vartheta'^{(Ar)}(t_v) - 4 \cdot \lambda_1 \cdot \vartheta_H^{(0)} = 0.$$

Подставляя сюда значения коэффициентов (2.23), находим:

$$\tilde{v}'^{(Ar)}(t_v) = \frac{4\lambda_1 \cdot \tilde{v}_H^{(0)}}{\mu} \approx 0.032; \quad t_v \approx 0.428.$$

Непосредственно убеждаемся, что при этих значениях параметров экспериментальные величины удельного объёма в точке плавления $\tilde{v}^{(w)}(t_m) = 0.322$ и температуры $t_v = 0.428$ ($T_v = 4^\circ \text{C}$), при которой наблюдается его минимум, воспроизводятся с высокой точностью.

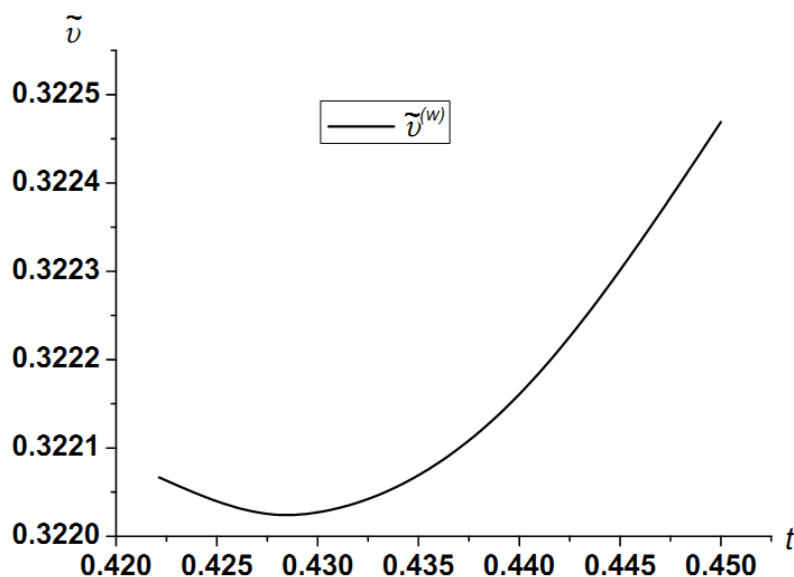


Рис.2.6. Минимум удельного объёма воды.

Используя метод наименьших квадратов, находим:

$$\mu = 0.84, \quad \tilde{v}_H^{(0)} = 0.0079, \quad \lambda = 0.86. \quad (2.24)$$

Из (2.21-2.23) следует, что относительная величина вклада водородных связей $v_H = v_H^{(0)} n_H$ в удельный объём воды $v^{(w)}(t)$ в её нормальных состояниях не превышает нескольких процентов: $\frac{v_H(t)}{v^{(w)}(t)} \leq 0.03$. Другими словами, именно с такой точностью принцип соответственных состояний для простых жидкостей может быть применен к построению уравнения состояния воды на её линии сосуществования жидкость-пар.

2.4. Усреднённый потенциал межмолекулярного взаимодействия в воде

С точки зрения молекулярного строения и особенностей межмолекулярных взаимодействий следовало бы ожидать значительного различия свойств воды и аргона. Действительно, атом аргона имеет форму шара с диаметром $\sigma \approx 3 \text{ \AA}$. Межмолекулярные взаимодействия определяются дисперсионными силами и имеют изотропный характер. В отличие от этого, молекула воды имеет форму тетраэдра, в котором расстояние от центра до его вершины близко к $1 \text{ \AA}$. Поскольку эффективный радиус протонов, находящихся в двух вершинах тетраэдра, составляет примерно $0.4 \text{ \AA}$, эффективный размер r_w молекулы воды можно принять равным $1.4 \text{ \AA}$. Несимметричная молекула воды обладает набором электрических мультипольных моментов и способна образовывать водородные связи, имеющие сильно анизотропный характер угловой зависимости. Поэтому неудивительно, что по совокупности своих свойств вода и аргон значительно различаются. В этой ситуации аргоноподобный характер поведения $\tilde{v}^{(w)}(t)$ и $\tilde{q}^{(w)}(t)$ на линии сосуществования жидкость-пар можно естественно объяснить, учитывая вращательное движение молекул воды. Характерное значение периода вращения молекулы воды равно: $\tau_r \sim \sqrt{I/k_B T} \sim 10^{-13} \text{ c}$, что на порядок меньше характерного времени $\tau_s \sim a/v_T \sim 10^{-12} \text{ c}$ поступательного движения (здесь, a — межчастичное расстояние, $v_T \sim \sqrt{k_B T/m_w}$ — скорость теплового движения, $I \approx 2m_p r_w^2$ — момент инерции молекулы воды, m_w — её масса, m_p — масса протона). Таким образом, за характерное время τ_s изменения локальной конфигурации молекул каждая молекула совершает порядка десяти оборотов. Этот процесс приводит к усреднению потенциала межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, многие термодинамические величины, поведение которых определяется усреднёнными межмолекулярными потенциалами, должны проявлять аргоноподобный характер. Удельный молекулярный объём $v^{(w)}(t)$, являясь одной из простейших термодинамических характеристик, принадлежит к величинам такого типа.

Теплота парообразования, связанная с энтропией системы, является более сложной величиной. Однако, как можно показать, в этом случае также доминируют одночастичные вклады. Вместе с тем, корреляционные эффекты играют определяющую роль в формировании диэлектрической проницаемости и кинематической сдвиговой вязкости воды [12, 50].

Говоря о вращательном движении молекул воды, мы не делаем никаких предположений о том, является ли это вращение свободным или нет. Мы утверждаем только, что в системе с водородными связями типа тех, которые возникают в воде, существуют достаточно сильные угловые корреляции. Вращение молекул происходит и в гексагональном льду, но благодаря сильным угловым корреляциям, там оно имеет строго выраженный кооперативный характер. Одновременно может изменяться ориентация только совокупностей молекул, образующих замкнутые петли [32]. В других типах льдов кооперативное изменение ориентаций молекул сводится к появлению либрационных мод.

В общем виде потенциал межмолекулярного взаимодействия в воде имеет структуру:

$$U(1,2) = U_0(1,2) + U_w(1,2) + U_e(1,2) + U_H(1,2), \quad (2.25)$$

где U_0 – потенциал отталкивания, типа твердых сфер, $U_w(1,2)$ и $U_e(1,2)$ – потенциалы дисперсионного и мультипольного взаимодействий, $U_H(1,2)$ – сильноанизотропный короткодействующий потенциал водородных связей. Цифры 1 и 2 обозначают совокупности трансляционных и ориентационных координат молекул воды. В рамках общего подхода и теории жидкостей [1, 83], вклад составляющих U_w , U_e , U_H в термодинамический потенциал жидкости $\Phi(P,T)$ может быть учтён по теории возмущений:

$$\Phi(P,T) = \Phi_0(P,T) + \langle U_w(1,2) \rangle_0 + \langle U_e(1,2) \rangle_0 + \langle U_H(1,2) \rangle_0, \quad (2.26)$$

где угловые скобки обозначают усреднения по функциям распределения, соответствующим частицам с жёстким отталкиванием. Из (2.26) явно следует, что химпотенциал молекул воды может быть представлен в виде:

$$\mu(P,T) = \mu_w(P,T) + \mu_H(P,T), \quad (2.27)$$

где составляющая μ_w обусловлена силами жёсткого отталкивания, дисперсионными и электрическими мультипольными взаимодействиями. С удовлетворительной точностью вклады отдельных водородных связей являются аддитивными:

$$\mu_H(P,T) \approx \mu_H^{(1)}(P,T)n_H(P,T), \quad (2.28)$$

что позволяет трактовать $\mu_H^{(1)}(P,T)$ как химический потенциал водородной связи. По порядку величин $\mu_H^{(1)} \cong \varepsilon_H^{(1)}$, где $\varepsilon_H^{(1)}$ – энергия водородной связи. При учёте взаимодействия водородных связей формула (2.28) должна быть дополнена членами более высокого порядка:

$$\mu_H(P,T) = \mu_H^{(1)}n_H + \varepsilon_2 n_H^2 + \dots \quad (2.29)$$

Изгибы водородных связей естественно учитываются путём разложения коэффициентов $\mu_H^{(1)}$ и $\varepsilon^{(2)}$ в ряды по степеням параметра тетраэдричности χ_H :

$$\mu_H^{(1)} = \mu_H^{(0)}(1 - \gamma_1 \chi_H + \dots), \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_2^{(0)}(1 - \gamma_2 \chi_H + \dots). \quad (2.30)$$

Аддитивность химического потенциала молекул воды позволяет и все другие её термодинамические характеристики представлять в виде сумм вкладов, поведение которых определяется обычными молекулярными взаимодействиями и водородными связями.

В свою очередь разложения типа (2.28) – (2.30), определяющие те или иные физические требования, полностью оправдывают применение принципа Гильберта [85-87] к системам с водородными связями.

2.5. Температурная зависимость теплоты парообразования воды на линии сосуществования жидкость-пар

Дополним результаты, полученные при рассмотрении удельного объёма молекул воды, анализом теплоты парообразования воды и аргона на их кривых сосуществования. Теплота парообразования даёт нам независимую информацию о характере межмолекулярного взаимодействия в системе. Поэтому представляется весьма важным оценить число водородных связей на одну молекулу из анализа тепловых свойств системы. Как и выше, производится сравнение приведенных значений теплоты парообразования, рассматриваемых как функция безразмерной температуры t .

Ввиду того, что при $T \rightarrow T_c$ теплота испарения q стремится к нулю, в качестве нормирующего фактора будем брать её значение при некоторой фиксированной температуре t_0 . В качестве соответствующего значения теплоты парообразования будем брать q_0 при $t_0 = 0.9$. Температурные зависимости приведенной теплоты испарения $\tilde{q} = \frac{q(p,t)}{q_0}$ для воды и аргона на их кривых сосуществования жидкость-пар приведены на Рис.2.7. Отметим, что значения теплоты парообразования аргона в переохлаждённой области ($t < 0.55$) получены путём параболической экстраполяции из интервала ($0.55 < t < 0.65$) её значений. Соответствующая экстраполяция осуществляется с помощью функции:

$$\tilde{q}(t) = -1.52 \cdot t^2 + 0.59 \cdot t + 1.83. \quad (2.31)$$

Как и для приведенного объёма, обращает внимание, что в широкой области изменения безразмерной температуры $0.42 < t < 0.9$ поведение приведенной теплоты испарения воды имеет тот же характер поведения, что и в аргоне. При приближении к критической точке кривые $\tilde{q}^{(w)}(t)$ и $\tilde{q}^{(Ar)}(t)$ асимптотически сближаются. Максимальное различие значений $\tilde{q}^{(w)}(t)$ и $\tilde{q}^{(Ar)}(t)$ при температуре отвердевания аргона ($t_m^{(Ar)} = 0.55$), как видно из Рис.2.7,

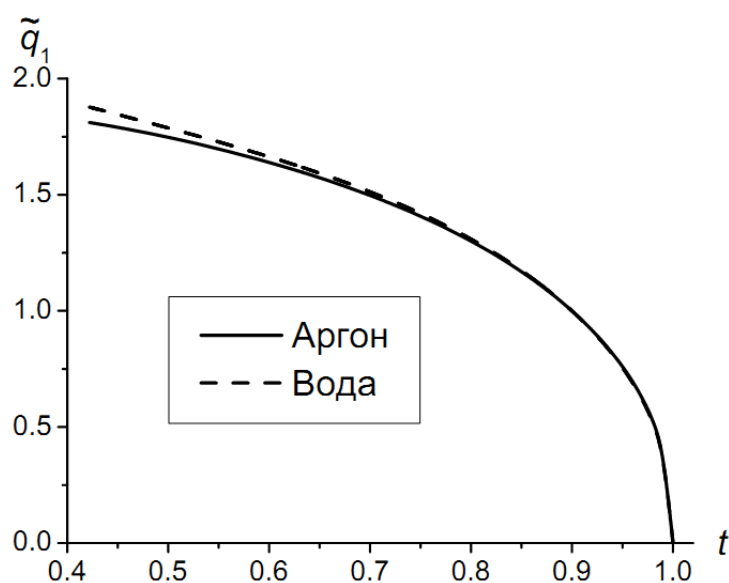


Рис.2.7. Температурная зависимость приведенной теплоты парообразования [41] ($\tilde{q} = \frac{q}{q_0}$, где q_0 – теплота парообразования при $t_0 = 0.9$) для аргона и воды на линии насыщения

не превышает 5%. Аргоноподобный характер температурной зависимости теплоты парообразования воды подтверждается также Рис.2.8, на котором представлен характер изменения отношения $q_1^{(w)}(t)/q_1^{(Ar)}(t)$. Видно, что рассматриваемое отношение зависит от температуры весьма слабо, что явно

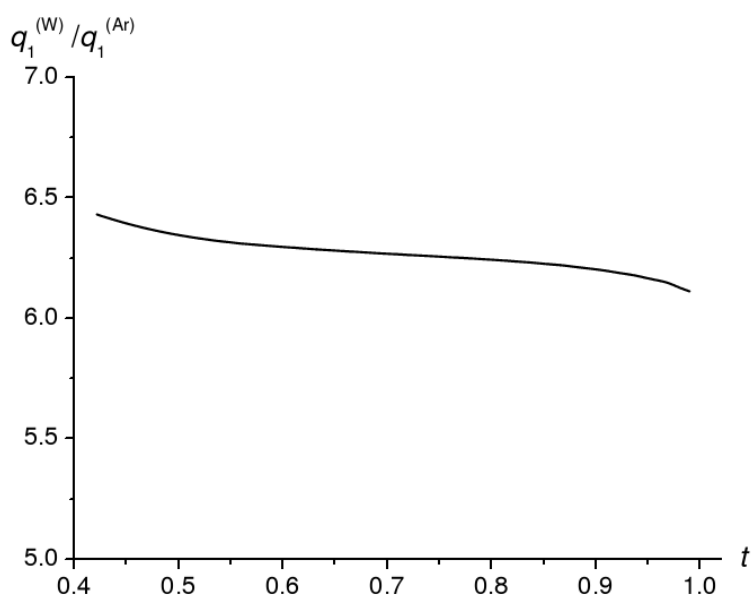


Рис.2.8. Температурная зависимость отношения значений теплоты парообразования воды и аргона на их линиях сосуществования [41].

указывает на одинаковую физическую природу процессов парообразования в воде и аргоне. Это обстоятельство является весьма удивительным, поскольку процесс парообразования в воде связан с разрывом водородных связей, вклад которых в энергию межмолекулярного взаимодействия значительно превышает энергию дисперсионного взаимодействия в аргоне. Ситуация, однако, становится вполне понятной при условии, что теплота испарения воды обусловлена усреднённым межмолекулярным потенциалом, который имеет аргоноподобную структуру. Особое внимание должно быть уделено характерному значению отношения теплот парообразования: $q_1^{(w)}(t)/q_1^{(Ar)}(t) \sim 6.25$.

С удовлетворительной точностью кривая $\tilde{q}^{(Ar)}(t)$ в интервале $0.556 \leq t \leq 1$ аппроксимируется разложением:

$$\tilde{q}^{(Ar)}(t) = \varsigma_0 |\tau|^{0.63} (1 + \varsigma_1 \tau + \varsigma_2 \tau^2 + \dots), \quad (2.32)$$

коэффициенты ς_i которого подбираются по методу наименьших квадратов и принимают значения:

$$\varsigma_0^{(Ar)} \approx 5.29, \quad \varsigma_1^{(Ar)} \approx -2.00, \quad \varsigma_2^{(Ar)} \approx 2.19. \quad (2.33)$$

2.6. Вклад водородных связей в теплоту парообразования воды

Учитывая аддитивность вклада водородных связей в термодинамические потенциалы воды, теплоту парообразования воды можно представить в виде:

$$\tilde{q}_1^{(w)}(t) = \tilde{q}_1^{(Ar)}(t) + \tilde{q}_H(t). \quad (2.34)$$

Из Рис. 2.9 следует, что температурная зависимость вклада $\tilde{q}_H(t)$ близка к прямолинейной. Как и выше, разложим $\tilde{q}_H(t)$ в ряд по структурным функциям сетки водородных связей (см.[12, 13, 50, 52, 53]):

$$\tilde{q}_H(t) = \varepsilon_1 S_1(t) + \varepsilon_2 S_2(t) + \dots, \quad (2.35)$$

где $\lambda_i, i=1,2,\dots$, коэффициенты разложения. Отметим, что изгиб водородных связей непосредственно не связан с переходом молекулы из жидкой фазы в газообразную. Поэтому, с приемлемой точностью можно написать:

$$\tilde{q}_H(t) \approx \varepsilon n_H(t) + \dots$$

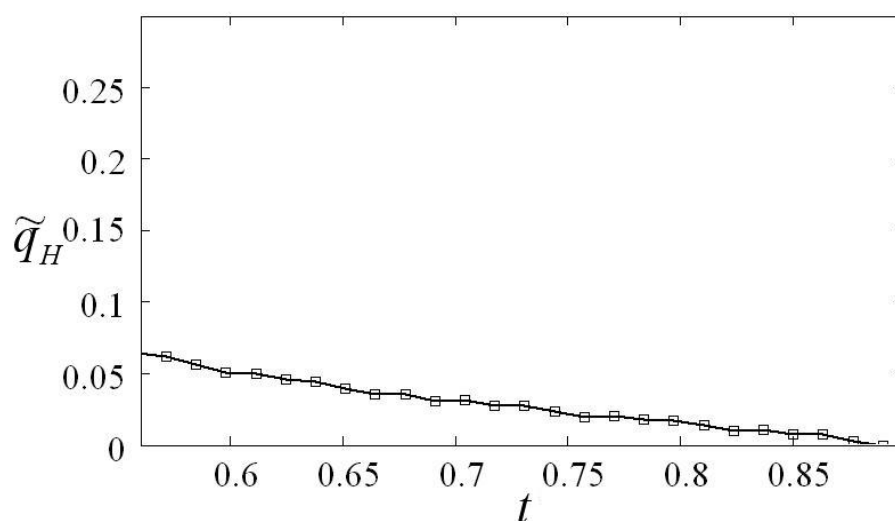


Рис.2.9. Температурная зависимость вклада $\tilde{q}_H$ водородных связей в приведенную теплоту парообразования воды ($\tilde{q} = \frac{q}{q_0}$, где q_0 – теплота парообразования при $t_0 = 0.9$) [41].

Отметим, что коэффициент ε по своей величине равен половине энергии водородной связи. Прямолинейный характер температурной зависимости $\tilde{q}_H(t)$ на линии сосуществования жидкость-пар позволят представить n_H в виде:

$$n_H(t) \approx 4(1 - \gamma t). \quad (2.36)$$

Коэффициенты разложения, входящие в формулу

$$\tilde{q}_H(t) \approx 4\varepsilon(1 - \gamma t), \quad (2.37)$$

находим путём подгонки экспериментальных значений $\tilde{q}_H(t)$ с помощью метода наименьших квадратов. Таким путём находим:

$$\varepsilon \approx 0.022, \gamma \approx 1.08. \quad (2.38)$$

Произведём теперь сравнение полученной оценки для среднего числа водородных связей, образуемых молекулой, с той, которая следует из анализа температурной зависимости удельного объёма воды. Из (2.23) и (2.37–2.38) следует что

$$n_H(t) \approx \begin{cases} 4(1-0.86t), & \text{из удельного объёма;} \\ 4(1-1.08t), & \text{из теплоты парообразования.} \end{cases} \quad (2.39)$$

Небольшое различие между приведенными значениями $n_H(t)$ естественно объясняется при учёте зависимости энергии водородной связи от степени её изгиба, или, что то же самое, от параметра тетраэдричности χ_H :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \zeta\chi_H + \dots), \quad \zeta > 0.$$

Структура этого выражения, фактически, соответствует обобщению разложения (2.35) путём добавления в него квадратичных членов:

$$\tilde{q}_H(t) = \varepsilon_1 S_1(t) + \varepsilon_2 S_2(t) + \dots + \varepsilon_{12} S_1(t) S_2(t) + \dots$$

Можно добиться согласования значений $n_H(t)$, если предположить, что $\chi_H(T)$ возрастает с температурой по линейному закону ($\chi_H \sim t$) и положить

$$\zeta\chi_H = 0.05t.$$

Такое предположение о характере температурной зависимости параметра тетраэдричности согласуется с результатами его моделирования в МД-экспериментах [88, 89].

Подчеркнём, что второй вариант согласования значений $n_H(t)$, соответствующий корректровке $\tilde{v}_H^{(0)}$ вида: $\tilde{v}_H^{(0)} \rightarrow \tilde{v}_H^{(0)}(1 - \kappa_1\chi_H(t))$, менее удовлетворителен, поскольку изгибы водородных связей влияют, в первую очередь, на энергию водородных связей. К тому же, воспроизведение удельного объёма льда в точке плавления (см. ниже), является убедительным аргументом

в пользу оценки числа водородных связей на одну молекулу и $\tilde{v}_H^{(0)}$, полученных из анализа удельного объёма.

Таким образом, можно утверждать, что $n_H(t)$ изменяется по закону

$$n_H(t) = 4(1 - 0.86t).$$

2.7. Теплота испарения в Ван-дер-Ваальсовском приближении

Аргоноподобный характер температурной зависимости теплоты испарения воды позволяет предположить, что с удовлетворительной точностью она может быть описана в Ван-дер-Ваальсовском приближении. Здесь отправным является соотношение [10, 11]:

$$q_1(t) = k_B T_c t (S_v^{(1)} - S_l^{(1)}), \quad (2.40)$$

связывающее теплоту испарения q со значениями энтропии $S_l^{(1)}$ и $S_v^{(1)}$ в жидкой и паровой фазах, соответственно, (индекс “1” отмечает значения величин на одну молекулу). В Ван-дер-Ваальсовском приближении значения энтропии $S_i^{(1)}$, $i = v, l$, задаются выражениями [10, 11]:

$$S_i^{(1)} = S_0^{(1)} - \ln n_i + \ln(1 - n_i v_M), \quad (2.41)$$

где $S_0^{(1)}(T)$ – вклад в энтропию, определяемый внутренними состояниями молекулы, v_M – учетверённый собственный объём молекулы, n_v и n_l – значения плотности пара и жидкости на линии сосуществования (бинодали). Предполагая, что в жидкой и паровой фазах $S_0^{(1)}(T)$ принимает одни и те же значения, из (2.37) и (2.38) находим:

$$q_1 = k_B T_c t \left(\ln \frac{n_l}{n_v} + \ln \frac{1 - n_v v_M}{1 - n_l v_M} \right). \quad (2.42)$$

Значения плотности числа частиц на жидкой и газовой ветвях частиц бинодали определяются уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{nk_B T}{1 - n v_M} - a n^2 \quad (2.43)$$

и условием Максвелла равенства площадей: $\int_{n_v}^{n_l} \frac{dP}{n} = 0$. Из него и (2.10), в частности, следует, что вблизи критической точки

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{v_M}, \quad n_c = \frac{1}{3v_M}, \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{v_M^2}, \quad (2.44)$$

жидкостная и паровая ветви бинодали описываются уравнениями:

$$n_{l,v}^{(b)} = n_c \left[1 \pm 2(-\tau)^{1/2} - \frac{16}{45} \tau + \dots \right], \quad (2.45)$$

где $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$. Подставляя (2.44) и (2.45) в (2.42), находим:

$$q_l = 6k_B T_c t |\tau|^{1/2} (1 + o(\tau)). \quad (2.46)$$

Таким образом, в Ван-дер-Ваальсовском приближении значения теплоты парообразования воды и аргона оказываются равными:

$$\begin{aligned} q_l^{(Ar)} &\approx 6k_B T_c^{(Ar)} |\tau|^{1/2} + \dots, \\ q_l^{(w)} &\approx 6k_B T_c^{(w)} |\tau|^{1/2} + \dots, \end{aligned} \quad (2.47)$$

где $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$. В соответствии со сказанным выше, эти выражения пригодны только в области применимости термодинамической теории флуктуаций, т.е. при $\tau > \tau_G \sim 0.1$. Из (2.47) следует, что отношение $q_l^{(w)} / q_l^{(Ar)}$ в не слишком удалённой окрестности критической точки принимает постоянное значение, равное:

$$\frac{q_1^{(w)}}{q_1^{(Ar)}} = \frac{T_c^{(w)}}{T_c^{(Ar)}} \approx 4.3. \quad (2.48)$$

Экспериментальное значение этого отношения оказывается большим примерно в полтора раза:

$$\frac{q_1^{(w)}}{q_1^{(Ar)}} = \frac{q^{(w)} v^{(w)}}{q^{(Ar)} v^{(Ar)}} \approx 6.25. \quad (2.49)$$

По сути, это и есть степень точности Ван-дер-Ваальсовского приближения в отношении расчёта теплоты испарения. Сравним здесь также численные значения теплоты парообразования аргона, которые следуют из формулы (2.47) и приведенные в справочнике [41]. При $t = 0.75$ имеем:

$$q_1^{(Ar)}(t = 0.75) = 9.04 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}, \quad (2.50)$$

$$q_1^{(Ar)}(t = 0.75) = 5.66 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}. \quad (2.51)$$

Соответствие между теоретическими (3.23) и экспериментальными (3.19) значениями $q_1^{(w)} / q_1^{(Ar)}$ может быть улучшено, если учесть 1) вращательные степени свободы молекул воды и 2) испарение воды посредством димеров.

2.8. Число водородных связей на одну молекулу

Таким образом, из нашего анализа следует, что среднее число водородных связей на одну молекулу на всем протяжении линии сосуществования жидкость-пар изменяется по закону:

$$n_H(t) = 4(1 - 0.86 \cdot t). \quad (2.52)$$

Из (2.52) следует, что $n_H(t)$ при температуре кристаллизации воды и в её критической точке принимает значения: $n_H(T_m) \approx 2.55$ и $n_H(T_c) \approx 0.56$. Они хорошо согласуются с таковыми, полученными из анализа теплоёмкости в [90], и существенно отличаются от значений, полученных в компьютерных

экспериментах [91, 92]. Согласно [92], последнее обстоятельство непосредственно связано с определением водородных связей.

Приведенная выше оценка для $n_H(T_c)$ удовлетворительно коррелирует с полученной в работе [93] на основе кинетического описания процесса димеризации молекул в окрестности критической точки. Таким путём было показано, что примерно 90% молекул объединены в димеры, чему соответствует $n_H(T_c) \approx 0.5$. В рамках такой картины весьма удовлетворительно воспроизводятся как значения критических температуры и давления воды, так и поведение диэлектрической проницаемости.

Дополним наши результаты качественной оценкой степени димеризации в окрестности критической точки. Согласно [94, 95], объём v_{dim} , занимаемый димером, составляет примерно $(50 \div 60) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. В то же время, объём $2v_c$, приходящийся на две молекулы, составляет $108 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. По порядку величин вероятность образования димера оценивается как отношение соответствующих объёмов: $v_{\text{dim}}/2v_c \sim (0.45 \div 0.56)$. Таким образом, и качественные аргументы подкрепляют полученные выше результаты.

Из оценки уровня димеризации становится ясным, почему R_v возрастает возле критической точки. Димеризация в воде даёт дополнительный вклад в значение удельного объёма в критической точке, поскольку собственный объём, занимаемый вращающимся димером, больше, чем сумма собственных объёмов двух молекул. Как результат, значение $\tilde{v}^{(w)}(t)$ увеличивается по сравнению с $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$.

Самосогласованность нашего подхода к проблеме описания удельного объёма воды подтверждается также вычислением удельного объёма $\tilde{v}^{(I)}(t_m)$ гексагонального льда в точке плавления [12]. Действительно, из (2.22) следует, что

$$\tilde{v}^{(I)}(t_m) = \tilde{v}^{(w)}(t_m) + \tilde{v}_H^{(0)}(4 - n_H(t_m)).$$

Вычисляя с его помощью объём $\phi = \frac{v^{(w)}}{m_w}$ грамма вещества (m_w – масса молекулы воды), находим: $\phi^{(I)}(T_m) = 1.088 \text{ cm}^3 / \text{g}$, в то время как его экспериментальное значение равно $1.091 \text{ cm}^3 / \text{g}$ [39-42, 79]. Различие между этими оценками находится на уровне ошибки эксперимента.

Глава III.

ПРИРОДА КИНЕМАТИЧЕСКОЙ СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ

Для исследования природы термодинамических и кинетических свойств жидкостей с несферическими молекулами и анизотропным межмолекулярным взаимодействием, необходимо сравнить их поведение с теми жидкостями, свойства которых предполагаются известными. В качестве таковых мы будем использовать аргон и бензол. Последний, в отличие от аргона, обладает дополнительно вращательными степенями свободы. Поэтому, сравнивая температурные зависимости кинематических сдвиговых вязкостей бензола и аргона, мы получаем возможность отделить вклад вращательных степеней свободы. Этот вопрос имеет непосредственное отношение к проблеме сдвиговой вязкости воды, молекулы которой анизотропны и, кроме того, способны образовывать водородные связи. В связи с этим, анализ природы кинематической сдвиговой вязкости воды будет осуществляться в три этапа:

1) на первом этапе будет исследована природа кинематической вязкости бензола. В первую очередь будет изучен характер её зависимости от приведенной температуры $t = T/T_c$ и нормированного удельного объема $\tilde{v} = v/v_c$;

2) второй этап будет посвящен изучению кинематической сдвиговой вязкости аргона, точнее, определению характера её зависимости от t и $\tilde{v}$;

3) на третьем этапе мы рассмотрим природу отклонений кинематической сдвиговой вязкости воды $\tilde{\nu} = \nu/\nu_c$ от аргоноподобной и бензолподобной зависимостей. Окончательным результатом этого анализа будет формула, описывающая поведение $\tilde{\nu}$ во всём интервале существования жидкой воды от точки плавления до критической точки, а также в переохлаждённых состояниях воды.

3.1. Сравнительное поведение кинематической сдвиговой вязкости бензола и аргона

Кинематическую сдвиговую вязкость ν следует считать одной из фундаментальных кинетических характеристик жидкостей, поскольку связанная с ней динамическая сдвиговая вязкость η , как зависящая от массовой плотности ρ : $\eta = \nu\rho$, является более сложной функцией. Именно поэтому наше дальнейшее рассмотрение будет касаться кинематической сдвиговой вязкости.

В общем случае, сдвиговая кинематическая вязкость является функцией температуры t и нормированного удельного объёма, приходящегося на одну молекулу $\tilde{v} = \frac{v}{v_c}$, где $v = \frac{m}{\rho}$, m – масса молекулы, и v_c – критическое значение удельного объёма. Роль обоих аргументов в $\nu = \nu(\tilde{v}, t)$ не эквивалентна. С одной стороны, для благородных газов, находящихся в жидком состоянии, зависимость от $\tilde{v}$ является более сильной [42]. С другой, в жидком бензоле, молекулы которого следует рассматривать как эллипсоиды вращения, температурная зависимость от t может оказаться более сложной. Поэтому для отделения вклада вращательных степеней свободы тщательно изучим температурную зависимость кинематической сдвиговой вязкости и удельного объёма бензола и аргона в духе принципа соответственных состояний [10, 11]. Это означает, что необходимо сравнить величины, нормированные на их регуляризованные значения в критической точке $\left(\tilde{v}(t) = \frac{v(t)}{v_R} \right)$, при температуре t , измеряемой в относительных единицах. Поскольку для бензола детальная информация о зависимости $\nu(\tilde{v}, t)$ от её аргументов отсутствует, ограничимся сравнением кинематической сдвиговой вязкости бензола $\tilde{\nu}^{(B)}$ и аргона $\tilde{\nu}^{(Ar)}$ на их кривых сосуществования жидкость-пар.

Проанализируем экспериментальные данные для кинематической сдвиговой вязкости аргона и бензола, полученные из различных источников. Как следует из Рис.3.1 и Рис.3.2, флуктуационные эффекты заметно влияют на

величины $\tilde{\nu}^{(B)}$ и $\tilde{\nu}^{(Ar)}$ только в узком температурном интервале около критической точки: $0.95 < t < 1$. Заметим, что значения кинематической сдвиговой вязкости бензола, взятые из разных источников, близки друг другу как около критической точки, так и вдали от неё. В отличие от этого, в случае аргона ситуация не столь хороша. Тут заметное различие в экспериментальных данных, взятых из различных источников, наблюдается во всей области жидкого состояния, особенно в окрестности критической точки. При расчётах мы отдаём предпочтение более поздним данным [41].

Регуляризованное значение кинематической сдвиговой вязкости аргона и бензола ν_R получено путём параболической экстраполяции вязкости из области, где флуктуационные эффекты не существенны, в точку $t = 1$:

$$\begin{aligned}\nu^{(Ar)}(t) &= (-1.564 \cdot t^2 + 2.870 \cdot t - 1.255) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с}, \\ \nu^{(B)}(t) &= (1.967 \cdot t^2 - 3.210 \cdot t + 1.138) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с}.\end{aligned}$$

В результате находим:

$$\nu_R^{(Ar)} = 5.07 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{с}, \quad \nu_R^{(B)} = 1.049 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (3.1)$$

Необходимо также отметить, что нормированные температуры кристаллизации $t_m^{(i)} = \frac{T_m^{(i)}}{T_c^{(i)}}$ для аргона и бензола различны: $t_m^{(Ar)} = 0.56$ и $t_m^{(B)} = 0.5$ (из [41, 42] следует, что $T_m^{(Ar)} = 83.806 \text{ K}$ и $T_m^{(B)} = 278.7 \text{ K}$). Поэтому при $t < t_m$ значения $\tilde{\nu}^{(Ar)}(t)$ и $\tilde{\nu}^{(B)}(t)$ для аргона и бензола в переохлаждённой области получены путём параболической экстраполяции из области $0.56 < t < 0.66$ – для аргона и $0.5 < t < 0.6$ – для бензола:

$$\tilde{\nu}_{ext}^{(Ar)}(t) = 32.30 - 81.17 \cdot t + 55.30 \cdot t^2, \quad t < 0.56, \quad (3.2)$$

$$\tilde{\nu}_{ext}^{(B)}(t) = 203.07 - 263.44 \cdot t + 89.58 \cdot t^2, \quad t < 0.5. \quad (3.3)$$

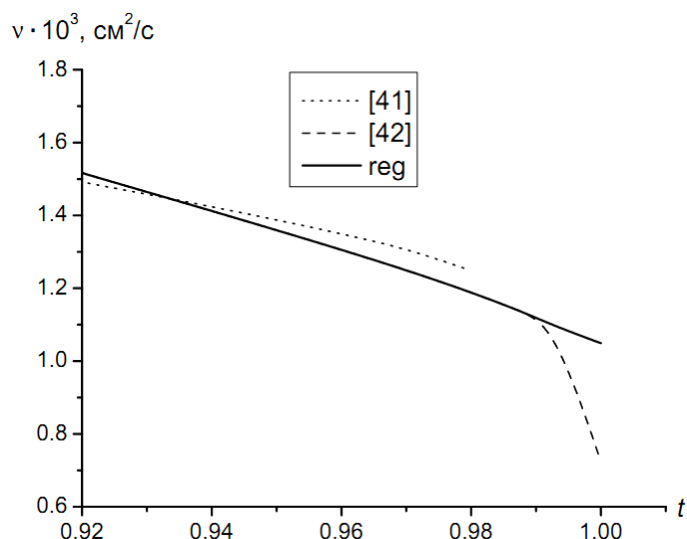


Рис.3.1. Температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости бензола на его кривой сосуществования жидкость-пар около критической точки согласно экспериментальным данным [41, 42]. Сплошная линия соответствует регулярному вкладу в $\nu^{(B)}(t)$.

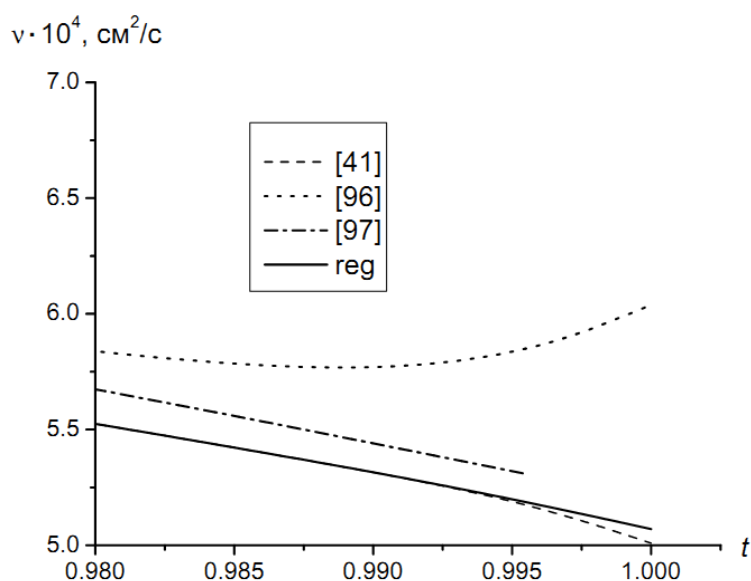


Рис.3.2. Температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости аргона на его кривой сосуществования жидкость-пар около критической точки в соответствии с экспериментальными данными [41, 96, 97]. Сплошная линия соответствует регулярной составляющей в $\nu^{(Ar)}(t)$.

На Рис.3.3 представлено сравнительное поведение $\tilde{\nu}^{(B)}(t)$ и $\tilde{\nu}^{(Ar)}(t)$ при найденных значениях $\nu_R^{(B)}$ и $\nu_R^{(Ar)}$.

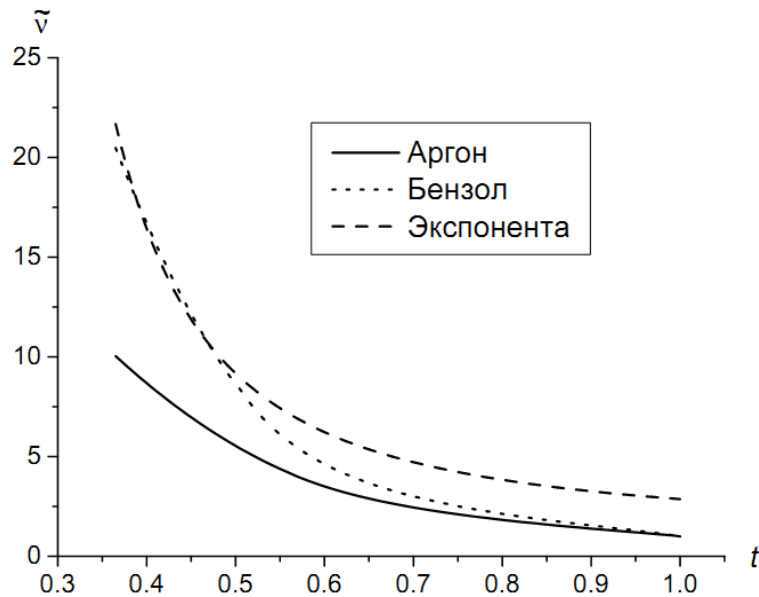


Рис.3.3. Сравнительное поведение нормированной кинематической сдвиговой вязкости бензола и аргона в температурном интервале (0.36, 1). Экспериментальные данные взяты из [41]. Штриховая кривая соответствует экспоненциальной аппроксимации $\tilde{\nu}^{(B)} = \tilde{\nu}_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{t}\right)$ с параметрами $\tilde{\nu}_0 = 0.90$ и $\varepsilon = 1.16$.

Из Рис.3.3 следует, что, на первый взгляд, механизмы формирования сдвиговой вязкости в бензоле и аргоны не эквивалентны. Однако, как отмечалось выше, зависимость кинематической сдвиговой вязкости аргона от t и $\tilde{\nu}$ не эквивалентна. Мы сравнили поведение удельных объёмов аргона и бензола, предполагая, что аналогичная особенность присуща также бензолу.

Сравнение значений $\tilde{\nu}^{(B)}(t) = \frac{\nu^{(B)}(t)}{\nu_c^{(B)}}$ и $\tilde{\nu}^{(Ar)}(t) = \frac{\nu^{(Ar)}(t)}{\nu_c^{(Ar)}}$ на кривых сосуществования бензола и аргона, где $\nu_c^{(B)}$ и $\nu_c^{(Ar)}$ – соответствующие критические значения, представлено на Рис.3.4.

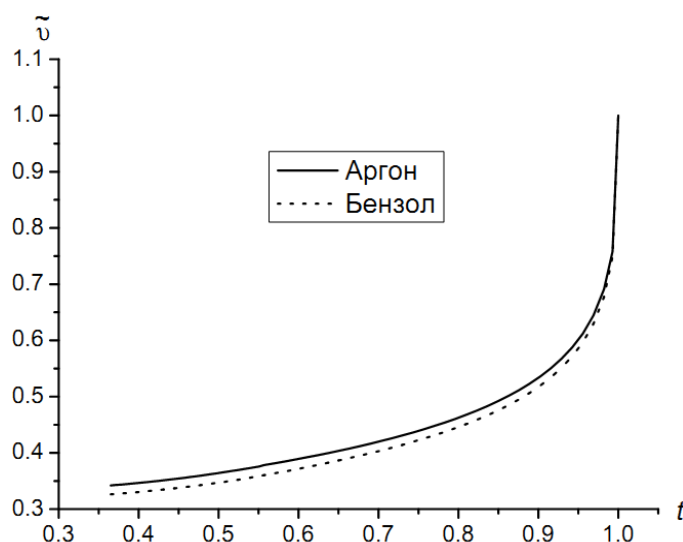


Рис.3.4. Температурная зависимость нормированного удельного объёма для бензола и аргона. Экспериментальные данные взяты из [41].

Как видно, величины $\tilde{v}^{(B)}(t)$ и $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ заметно отличаются в широком температурном интервале, что существенно влияет на кинематическую сдвиговую вязкость. Только при $t \rightarrow 1$ наблюдается асимптотическое сближение $\tilde{v}^{(B)}(t)$ и $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$.

На Рис.3.5 представлено сравнительное поведение кинематической сдвиговой вязкости бензола и аргона на их кривых сосуществования в зависимости от удельного объёма. Крайне удивительна идентичность этих зависимостей во всей области жидкого состояния от точки плавления до критической точки. Это означает, что кинематическая сдвиговая вязкость бензола, подобно вязкости аргона, не имеет активационного характера. Более точно, можно предположить, что внутри области температур и давлений, ограниченных неравенствами: $t_m < t < 1$ и $p_m < p < 1$, где $p = P/P_c$ обезразмеренное давление, кинематическая сдвиговая вязкость бензола имеет аргоноподобный характер. Возможно, такое же заключение может быть сделано и для многих бензольных производных, находящихся в жидком состоянии.

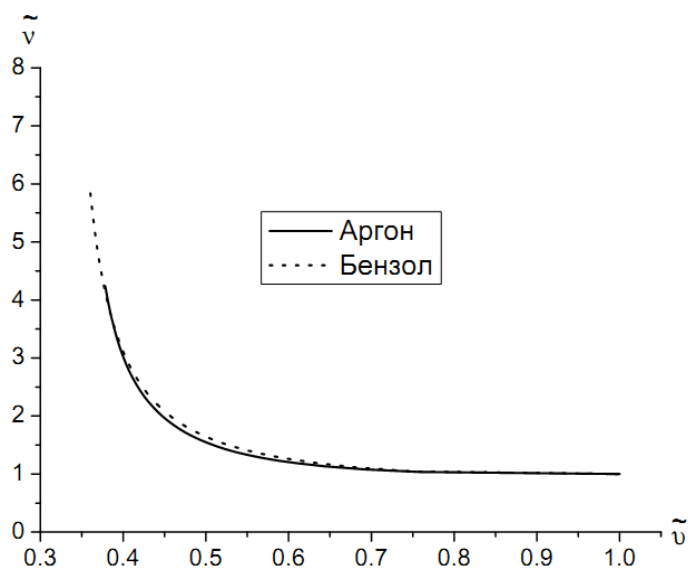


Рис.3.5. Зависимость нормированных кинематических сдвиговых вязкостей бензола и аргона от нормированного удельного объёма.

3.2. Зависимость кинематической сдвиговой вязкости аргона от $\tilde{v}$ и t

Согласно результатам детального исследования динамической сдвиговой вязкости η аргона и других благородных газов, проведенного в [96], величина $\ln \eta$ как функция от $1/t$ на изохорах (изопикналях) ведет себя как практически прямая линия (см. Рис.3.6). Поэтому функция $\ln \eta$ может быть аппроксимирована формулой:

$$\ln \eta(\tilde{v}, t) \approx \ln \eta(\tilde{v}, 1) + a(\tilde{v}) \left(\frac{1}{t} - 1 \right), \quad (3.4)$$

где $\ln \eta(\tilde{v}, 1)$ – значение $\ln \eta$ на критической изотерме. Численные значения кинематической сдвиговой вязкости $\zeta(\tilde{v}) = \frac{\eta(\tilde{v}, 1) \tilde{v}}{m}$ и численные значения коэффициента $a(\tilde{v})$ на критической изотерме, полученные обработкой экспериментальных данных [96] с помощью (3.4), представлены на Рис.3.7 и Рис.3.8. Часть графика на Рис.3.7 слева от вертикальной оси отвечает жидкой

фазе, а правая – газовой. В координатах $\ln \zeta(\tilde{v})$, $\ln(\tilde{v} - \tilde{v}_0)$ зависимость $\zeta(\tilde{v})$, как видно из Рис.3.9, представляет собой практически прямую линию:

$$\ln \zeta(\tilde{v}) = c \ln(\tilde{v} - \tilde{v}_0) + \ln \zeta_0. \quad (3.5)$$

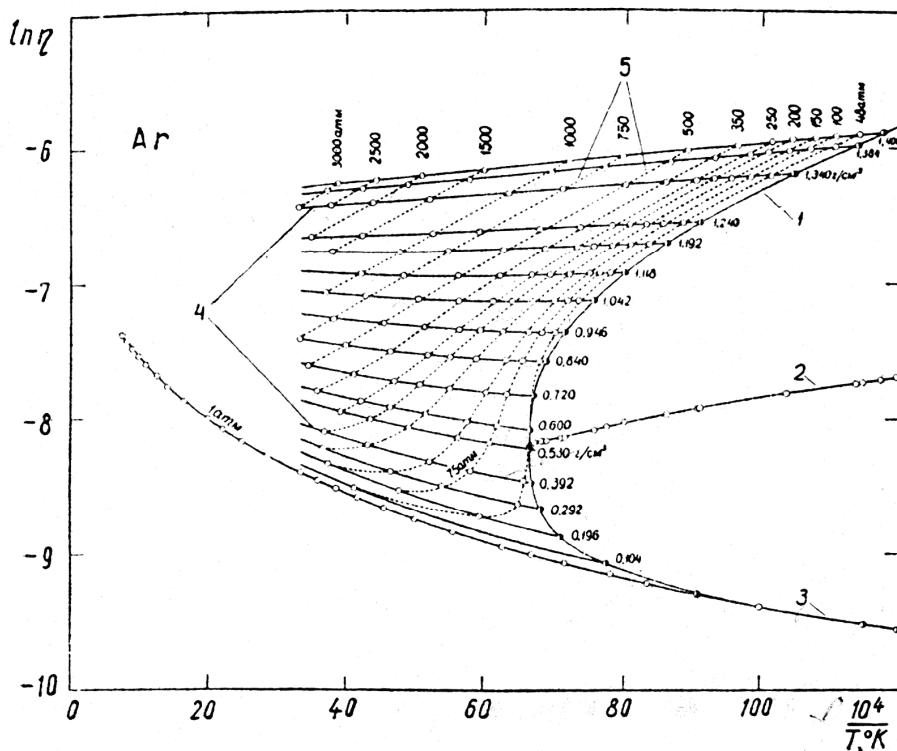


Рис.3.6. Температурные зависимости $\lg \eta$ от обратной температуры ($1/T$) на изохорах и кривой сосуществования для аргона [96]. Здесь 1 – жидкость, 2 – действительный параметр, 3 – пар, 4 – изопикнали, 5 – изобары.

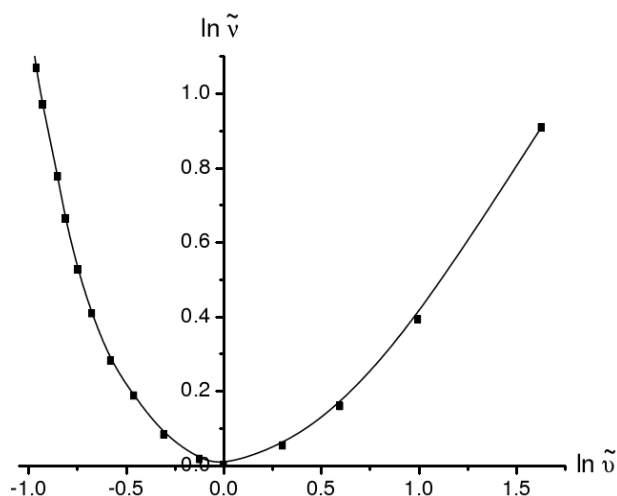


Рис.3.7. Кинематическая сдвиговая вязкость аргона как функция нормированного удельного объема на критической изотерме.

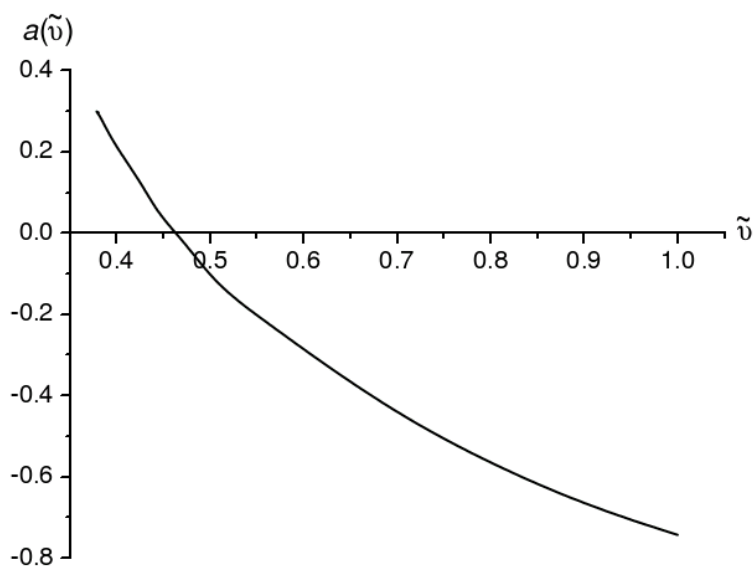


Рис.3.8. Численные значения $a(\tilde{\nu})$ на критической изотерме, полученные аппроксимацией экспериментальных данных [96] с помощью (3.4).

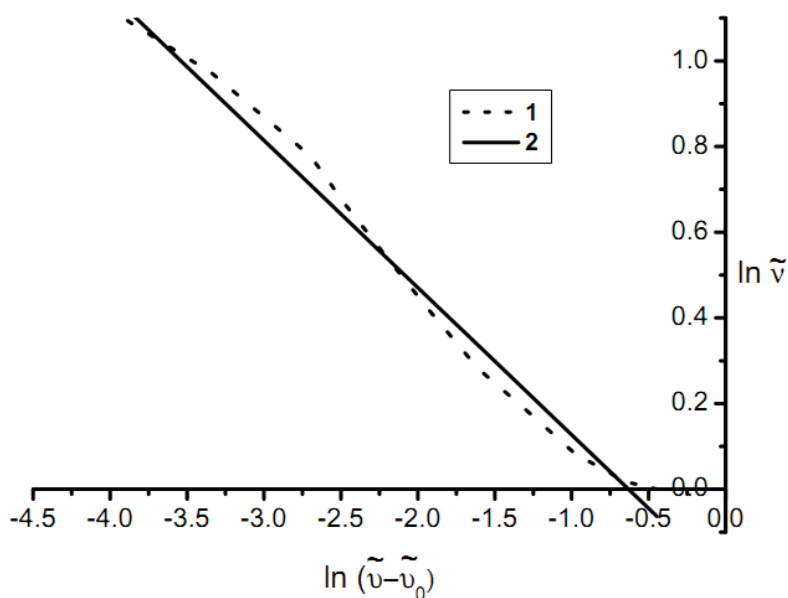


Рис.3.9 Кинематическая сдвиговая вязкость жидкого аргона ($\tilde{\nu} < 1$) как функция нормированного удельного объема на критической изотерме. Штрихованная линия (1) соответствует экспериментальным данным [96], сплошная линия (2) соответствует соотношению $\ln \nu = -0.34 \ln(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) - 0.22$.

Оптимальные значения c и $\tilde{v}_0$ равны: $c = -0.34$, $\tilde{v}_0 = 0.36$ и $\ln \zeta_0 = -0.22$. Отметим, что в работе [51] значение $\ln \zeta_0$ ошибочно приравнивалось $\ln \zeta_0 = -0.39$. Таким образом, с хорошей точностью

$$\zeta(\tilde{v}) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{v} - 0.36)^{1/3}}, \quad \tilde{v} < 1. \quad (3.6)$$

В соответствии с (3.4) и (3.6) для кинематической сдвиговой вязкости получаем соотношение:

$$\tilde{\nu}(\tilde{v}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{v} - 0.36)^{1/3}} \exp \left[a(\tilde{v}) \left(\frac{1}{t} - 1 \right) \right]. \quad (3.7)$$

Необходимо подчеркнуть, что значение $\tilde{v}_0 = 0.36$, определённое по кинематической сдвиговой вязкости на критической изотерме, хорошо согласуется с характером поведения $\nu(\tilde{v}, t)$ на кривой сосуществования (см. Рис.3.5). Именно около $\tilde{v}_0 = (0.35 \div 0.36)$ кинематическая сдвиговая вязкость аргона резко возрастает. Это очень важный аргумент в пользу нашего построения.

Отклонение экспоненты в (3.7) от единицы не превышает $(1 \div 3)\%$. С приемлемой точностью это отклонение от единицы можно аппроксимировать трёхчленом:

$$\tilde{\nu}(\tilde{v}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{v} - 0.36)^{1/3}} [1 + \kappa_1(\tilde{v})\tau + \kappa_2(\tilde{v})\tau^2 + \kappa_3(\tilde{v})\tau^3], \quad (3.8)$$

коэффициенты которого принимают значения, представленные на Рис.3.10.

Обсудим полученные результаты, используя соображения размерности. Размерность кинематической сдвиговой вязкости $[\nu] = L^2 / T$. Простейшей комбинацией соответствующих молекулярных параметров с такой размерностью является l^2 / τ_s , где $l \sim n^{-1/3}$ – межчастичное расстояние, n – плотность числа частиц, $\tau_s \sim l / v_T$ – характерное время мягких столкновений,

v_T – тепловая скорость молекулы. Как видно, величина $l^2 / \tau_s \sim v_T / n^{1/3}$ уменьшается с ростом плотности, что характерно для коэффициента самодиффузии, имеющего ту же размерность. В отличие от этого кинематическая сдвиговая вязкость должна возрасти с плотностью.

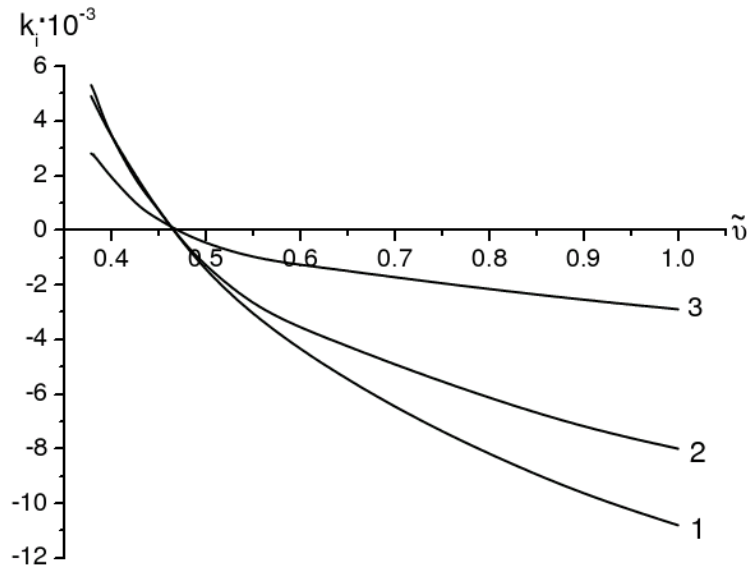


Рис.3.10. Численные значения коэффициентов κ_i , $i=1,2,3$, рассматриваемых как функция нормированного удельного объема.

Другая комбинация параметров, имеющая подходящую размерность и правильную зависимость от температуры и плотности – это $v_T^2 \sigma \tau_v / l$, где σ – молекулярный диаметр, τ_v – характерное время колебаний, $\tau_v \sim \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$, ε – параметр энергии взаимодействия межмолекулярного потенциала, где учтены σ и τ_v вместо l и τ_s , чтобы избежать нежелательных зависимостей от плотности и температуры. Полагая, что

$$\nu(v, t) \sim \frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} v_c^{1/3}} \frac{t}{\vartheta^{1/3}}, \quad (3.9)$$

получим зависимость от удельного объема v и температуры t такого же вида, что и в формуле (3.8). Если взять $\varepsilon \sim T_c$ и $v_c \sim \frac{2\pi}{3} \sigma^3$, как это предполагается в

теории уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, получим следующий порядок величины для размерной комбинации в (3.9):

$$\frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} v_c^{1/3}} \sim \sigma v_T(T_c) \sim 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{с}, \quad (3.10)$$

которая точно соответствует экспериментальной величине кинематической сдвиговой вязкости возле критической точки.

Отметим, что комбинация (3.10) – простейшая из всех, имеющих нужную размерность.

Используя те же доводы, что и при выводе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, уравнение (3.9) может быть обобщено следующим образом:

$$\nu(v, t) \approx \frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} v_c^{1/3}} \frac{t}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0)^{1/3}}, \quad (3.11)$$

где $\tilde{v}_0 = v_m / v_c$, $v_m = \frac{\pi}{6} \sigma^3$ – молекулярный объём. В соответствии с теорией Ван-дер-Ваальса $v_c = 4v_m$, так что $\tilde{v}_0$ должно быть порядка 0.25. Это значение слегка меньше, чем в (3.8), где $\tilde{v}_0 \approx 0.36$. Наиболее приемлемый вывод, который можно сделать из сказанного, заключается в том, что собственный молекулярный объём в кинетических и термодинамических свойствах проявляется по-разному.

3.3. Кинематическая сдвиговая вязкость жидкого бензола

Необходимо отметить, что сделанный в параграфе 3.1. вывод относительно подобия нормированных в соответствующих переменных кинематических сдвиговых вязкостей бензола $\nu^{(B)}(\tilde{v}^{(B)}, t)$ и аргона $\nu^{(Ar)}(\tilde{v}^{(Ar)}, t)$ на их кривых сосуществования фактически обусловлен эффектами твёрдой сердцевины. На основании этого мы предполагаем, что поведение функции $\nu^{(B)}(\tilde{v}, t)$ в области жидкого состояния ($t_m^{(B)} < t < 1$ и $p_m^{(B)} < p < 1$) может быть описано формулой:

$$\nu^{(B)}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - 0.36)^{1/3}} \nu_R^{(B)} \mu^{(B)}(\tau, \tilde{\nu}), \quad (3.12)$$

где

$$\mu^{(B)}(\tau, \tilde{\nu}) = 1 + \kappa_1^{(B)}(\tilde{\nu})\tau + \kappa_2^{(B)}(\tilde{\nu})\tau^2 + \kappa_3^{(B)}(\tilde{\nu})\tau^3 + \dots$$

с коэффициентами $\kappa_i^{(B)}$, близкими к коэффициентам в аргоне. С физической точки зрения, небольшие отличия в них должны быть обусловлены, с одной стороны, вращательными степенями свободы, присущими молекулам бензола, а с другой – различием функций $\tilde{\nu}^{(B)}(t)$ и $\tilde{\nu}^{(Ar)}(t)$ на соответствующих кривых сосуществования, что, естественно, согласуется с Рис.3.3.

К сожалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет нам в данный момент проверить применимость этой формулы в широкой области состояний бензола, в частности, на изохорах.

Возможность использования формулы (3.8) для описания кинематической сдвиговой вязкости для аргона и близкой к ней формулы (3.12) – для бензола означает, что они подчиняются принципу соответственных состояний. Хотя этот принцип обычно формулируется для уравнений состояния жидкостей с близкими молекулярными параметрами [10], а форма атомов аргона и молекул бензола также, как и их потенциалы межчастичного взаимодействия, не подобны, термодинамическое подобие в них (см. Рис.3.4) может быть только приближением. Удивительная похожесть в поведении кинематической сдвиговой вязкости этих жидкостей может быть связана с механизмом самоусреднения потенциала межмолекулярного взаимодействия, рассматривавшегося качественно для молекул жидкой воды в параграфе 2.4. Однако эта задача требует дальнейшего подробного изучения.

Ведущая роль зависимости от удельного объёма в формировании динамической сдвиговой вязкости была учтена Бачинским [22] (см. (1.17)). Хотя характер зависимости удельного объёма в (1.17) и (3.12) различен, это не может проявиться в узких интервалах изменения удельного объёма ν .

Экспериментальным данным в [22] присуща именно узость рассматриваемых интервалов.

Как видно из Рис.3.3, в узких интервалах температуры экспоненциальная аппроксимация типа

$$\tilde{\nu}^{(B)}(t) = \tilde{\nu}_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{t}\right) \quad (3.13)$$

может быть применима к описанию поведения нормированной кинематической сдвиговой вязкости бензола или аргона, причем её невозможно отличить от полиномиальной или какой-либо другой. Неприменимость (3.13) для описания $\tilde{\nu}^{(B)}(t)$ в интервалах температуры, больших $(50 \div 70)K$, видна из Рис.3.3. Однако даже для таких интервалов невозможно придать (3.13) подходящий физический смысл, поскольку $\frac{\varepsilon}{t} \sim 1$. Использование линейных комбинаций (3.13)

$$\tilde{\nu}^{(B)}(t) = \tilde{\nu}_1 \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{t}\right) + \tilde{\nu}_2 \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{t}\right) + \dots \quad (3.14)$$

является также безосновательным.

3.4. Качественный анализ природы кинематической сдвиговой вязкости воды

Для исследования природы кинематической сдвиговой вязкости воды в [13] предложен следующий подход. Температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости воды ν на линии насыщения представляется в виде суммы:

$$\nu^{(w)}(T) = \nu_R^{(w)} \tilde{\nu}^{(Ar)}(t) + \nu_H(t), \quad (3.15)$$

где $\tilde{\nu}(t)$ – безразмерная функция, определяющая поведение вязкости аргона:

$$\nu^{(Ar)}(t) = \nu_R^{(Ar)} \tilde{\nu}(t), \quad (3.16)$$

$\nu_H(t)$ – избыточный вклад, обусловленный водородными связями. Размерный множитель ν_R имеет смысл регулярной составляющей кинематической сдвиговой вязкости в критической точке [98, 99]. Подобное поведение температурной зависимости характерно для закона соответственных состояний [10, 11].

Сравнение кинематической сдвиговой вязкости воды с вязкостью аргона связано с тем, что последняя формируется только поступательными степенями свободы. Поэтому сравнение поведения $\tilde{\nu}^{(w)}(t)$ и $\tilde{\nu}^{(Ar)}(t)$ на линии сосуществования фаз позволяет естественным образом выделить вклады всех других составляющих теплового движения молекул, в первую очередь тех, которые связаны с водородными связями.

В работе [13] показано, что вклад $\nu_H(t)$, возникающий благодаря существованию водородных связей в воде, при $T < T_v \sim 320\text{K}$ играет доминирующую роль. Там же было высказано предположение, что при $T > T_v$ температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости воды близка к наблюдаемой в аргоне. Такой вывод вполне естественно следовал из результатов работ [46, 47], в которой было показано, что при $T > T_v$ тепловое движение в воде имеет аргоноподобный характер. Однако, анализ более поздних по сравнению с использованными в [13] экспериментальных данных позволил установить, что в области $T > T_v$ имеется незначительное, но систематическое отклонение сдвиговой вязкости от аргоноподобной зависимости.

Цель данной главы – детальный анализ этих отклонений и установление их связи с особенностями поведения сетки водородных связей в воде.

3.5. Определение регуляризованного поведения кинематической вязкости воды в критической точке

Поведение кинематической вязкости ν воды на линии насыщения в окрестности критической точки представлено на Рис.3.11. Её значения определялись стандартным образом $\nu = \eta / \rho$ по экспериментальным значениям динамической сдвиговой вязкости η и массовой плотности ρ . Как видно из Рис.3.11, значения ν , восстановленные по [40] и [41], практически совпадают друг с другом вплоть до $t = 0.998$. При дальнейшем приближении к критической точке, согласно данным [40], ν возрастает, что соответствует результатам флуктуационной теории критических явлений. Значения ν , указанные в [42],

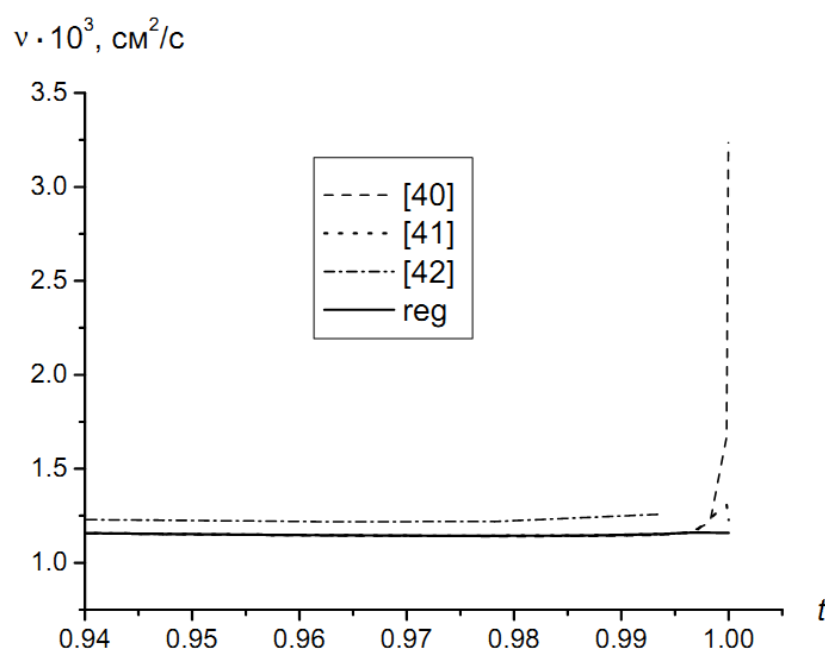


Рис.3.11. Температурные зависимости кинематической сдвиговой вязкости воды вблизи её критической точки согласно экспериментальным данным, указанным во вставке. Сплошная линия соответствует поведению регуляризованной составляющей $\nu_R(t)$.

остаются конечными. Значение сдвиговой вязкости воды, полученное путём параболической экстраполяции из области $t \leq 0.998$ в точку $t = 1$, будем называть регуляризованным значением. Производя экстраполяцию согласно формуле

$$\nu^{(w)}(t) = (1.460 \cdot t^2 - 2.828 \cdot t + 1.484) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с} ,$$

находим

$$\nu_R^{(w)} = 1.159 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{с} . \quad (3.17)$$

3.6. Анализ различных вкладов в кинематическую сдвиговую вязкость воды

Кинематическая сдвиговая вязкость жидкостей является одной из основных их кинетических характеристик. Она формируется различными составляющими теплового движения молекул жидкостей, в первую очередь, трансляционными и вращательными. Значительное влияние на их характер в случае воды должны оказывать водородные связи. Действительно, если молекула воды будет связана с ближайшими соседями тремя или четырьмя водородными связями, она будет в состоянии совершать только колебательные движения. При образовании только одной-двух водородных связей перемещения и повороты молекул остаются ограниченными, хотя их характер существенно изменяется по сравнению с предыдущим.

Чтобы отделить трансляционные вклады, порождаемые перемещениями, сравнимыми по величине со средним расстоянием между молекулами, представим кинематическую вязкость воды в виде (3.15). Поведение функции

$$\tilde{\nu}(t) = \frac{\nu^{(Ar)}(t)}{\nu_R^{(Ar)}} , \quad (3.18)$$

а также $\tilde{\nu}^{(w)}(t) = \nu^{(w)}(t) / \nu_R^{(w)}$ представлено на Рис.3.12а. Здесь необходимо отметить, что значения $\tilde{\nu}(t)$ в переохлаждённой области аргона, т.е. при $t < t_m^{(Ar)} = 0.56$, получены путём параболической экстраполяции

$$\tilde{\nu}_{ext}(t) = 32.296 - 81.167 \cdot t + 55.297 \cdot t^2.$$

Численные значения коэффициентов при степенях t определены по значениям вязкости аргона в интервале $0.56 \leq t \leq 0.7$. Соответствующие значения вязкости воды $\tilde{\nu}^{(w)}(t)$ при $t < t_m^{(w)} = 0.42$ взяты из работы [38].

Точка пересечения t_v кривых температурной зависимости кинематичес-

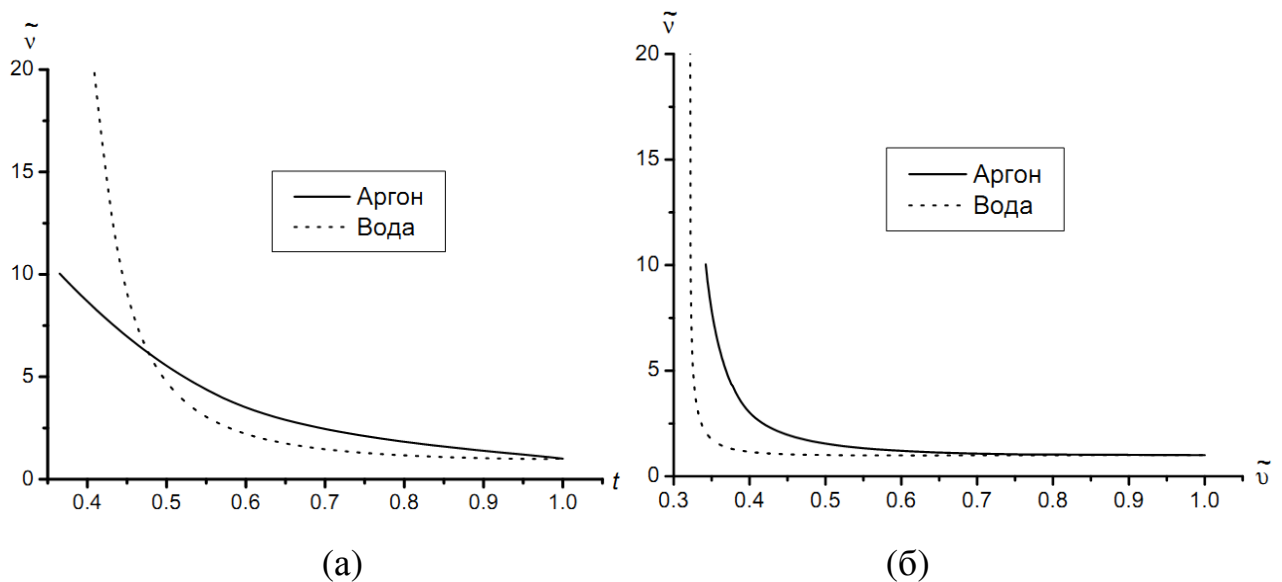


Рис.3.12. Сравнительное поведение нормированных кинематических сдвиговых вязкостей аргона (сплошные линии) и воды (точки) в зависимости от температуры – (а) и от удельного объёма – (б). Экспериментальные данные взяты из [42].

кой сдвиговой вязкости воды и аргона, как будет ясно из дальнейшего обсуждения, является одной из характеристических точек воды. Из уравнения

$$\tilde{\nu}^{(w)}(t_v) = \tilde{\nu}_{ext}(t_v) \quad (3.19)$$

следует, что $t_v \approx 0.4778$, что соответствует $T_v \approx 309.19 \text{ K}$.

Отметим, что температура T_v практически совпадает с характеристической температурой $T_n \approx 315K$, определённой в [46] на основе анализа экспериментальных данных по некогерентному рассеянию тепловых нейтронов. Из результатов [12, 90] следует, что в области температур $T < T_n$ каждая молекула связана со своими ближайшими соседями примерно тремя связями. Поэтому в течение времени жизни τ_0 такой конфигурации молекула колеблется около временного положения равновесия. Разрыв хотя бы одной связи приводит к перемещению молекулы и образованию в другом положении новой тройки водородных связей. Далее процесс повторяется. Сходство с характером теплового движения в кристалле, очевидно, будет тем больше, чем сильнее неравенство: $\tau_1 \ll \tau_0$, где τ_1 – характерное время перемещения из одного временного положения равновесия в другое.

При повышении температуры число водородных связей, образуемых одной молекулой, уменьшается, что сопровождается изменением характера теплового движения молекул. При температуре $T_n \approx 315K$ характерные времена τ_0 и τ_1 сравниваются по величине, вследствие чего T_n интерпретируется как верхний предел применимости квазикристаллических представлений. При $T > T_n$ характер молекулярного движения в воде становится все более сходным с тем, который имеет место в жидкостях, не образующих водородных связей, в частности, в аргоне [81, 82, 100]. Его важнейшей чертой является отсутствие колебаний около временных положения равновесия.

Эти факты дают нам основание предположить, что в воде при $T_H \approx T_v \approx T_n$ происходит динамический фазовый переход [101], обусловленный, в первую очередь, влиянием сетки водородных связей. Водородные связи, возникающие в области $T > T_n$, приводят к уменьшению удельного объёма $\tilde{v} = \frac{v}{v_c}$, занимаемого одной молекулой, по сравнению с его значением в аргоне, в котором $\tilde{v}$ формируется только Ван-дер-Ваальсовскими силами взаимодействия (см. Рис.3.13). Поскольку кинематическая сдвиговая вязкость

зависит не только температуры, но и от удельного объёма, имеет смысл сравнить поведение $\tilde{\nu}$ на линиях сосуществования воды и аргона, рассматривая его как функцию $\tilde{\nu}$. Из Рис.3.12б следует, что $\tilde{\nu}^{(w)}(\tilde{\nu})$ и $\tilde{\nu}^{(Ar)}(\tilde{\nu})$ совпадают друг с другом в достаточно широком интервале $0.6 < \tilde{\nu} < 1$. Однако, из Рис.3.13 следует, что это соответствует только узкой окрестности критической точки: $0.9 < t < 1$.

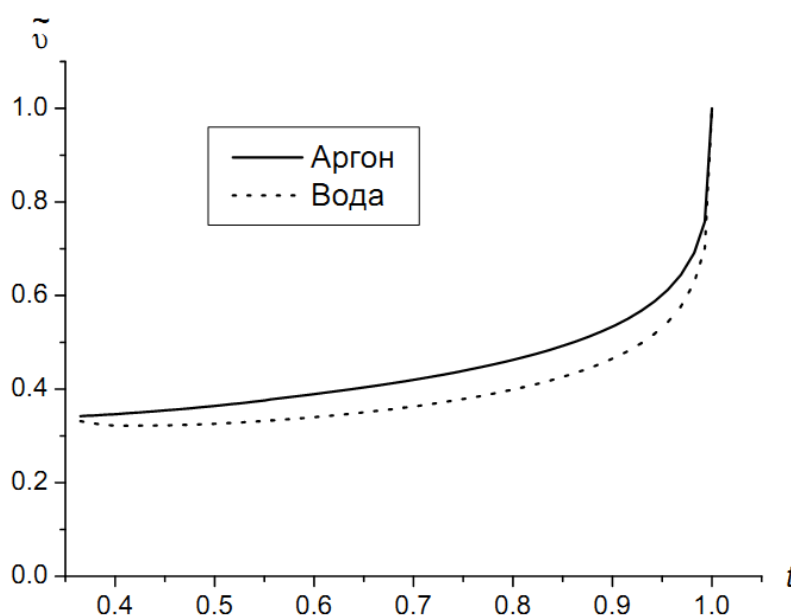


Рис.3.13. Температурные зависимости удельных объёмов воды и аргона на линии насыщения [41].

В связи с этим отметим, что кинематические сдвиговые вязкости аргона $\nu^{(Ar)}(\tilde{\nu}, t)$ и бензола $\nu^{(B)}(\tilde{\nu}, t)$, существенно отличающиеся друг от друга на линии сосуществования в координатах $(\tilde{\nu}, t)$, оказываются идентичными в координатах $(\tilde{\nu}, \tilde{\nu})$. Это обстоятельство, а также ряд других соображений, позволили в [51] сделать вывод, что $\nu^{(Ar)}(\tilde{\nu}, t)$ и $\nu^{(B)}(\tilde{\nu}, t)$ удовлетворяют динамической версии принципа соответственных состояний.

В отличие от этого, кинематическая вязкость воды демонстрирует другой тип поведения, и наше основное внимание должно быть обращено на её зависимость от числа n_H водородных связей, образуемых одной молекулой.

3.7. Прямое влияние водородных связей на сдвиговую вязкость воды

В общем случае статическая кинематическая сдвиговая вязкость воды является функцией от t , $\tilde{v}$ и n_H :

$$\tilde{\nu}^{(w)} = \tilde{\nu}^{(w)}(t, \tilde{v}, n_H). \quad (3.20)$$

Конечно, в состоянии равновесия переменная n_H не является независимой: $n_H = n_H(t, \tilde{v})$. Однако водородные связи приводят к новому механизму формирования вязкости и поэтому выделение зависимости $\tilde{\nu}$ от n_H в (3.20) является целесообразным.

Температурная зависимость вклада $\tilde{\nu}_H(t) = \nu_H(t) / \nu_R^{(w)}$, формируемого водородными связями и определяемого в соответствии с (3.16) как $\nu_H(t) = \nu^{(w)}(t) - \nu(t)$, представлена на Рис.3.14а. Обращение $\tilde{\nu}_H(t)$ в нуль происходит как раз в точке t_v . Степень влияния водородных связей зависит от области значений t , $\tilde{v}$. В частности, на линии сосуществования жидкость-пар и вблизи неё мы должны различать области $T < T_v$ и $T > T_v$.

В первой из них тепловое движение молекул воды полностью определяется влиянием сетки водородных связей и, как отмечено выше, имеет кристаллоподобный характер. Для описания температурной зависимости вязкости можно, таким образом, обратиться к активационной теории [18]. На Рис.3.14а пунктиром изображена кривая

$$\tilde{\nu}_H(t) = \tilde{\nu}_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{t}\right), \quad (3.21)$$

параметры которой ($\tilde{\nu}_0 = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{с}$ и $\varepsilon = 4.705$) подобраны из условия наилучшей аппроксимации $\tilde{\nu}_H(t)$ в переохлаждённой области.

Безразмерному параметру $\varepsilon = 4.705$ соответствует следующее значение энергии активации ε_H вязкости в расчёте на одну молекулу:

$$\varepsilon_H = \varepsilon k_B T_c \approx 3044 \text{ К}.$$

Это значение имеет тот же порядок величины, что и энергия водородной связи $\varepsilon_H^{(1)}$ [29, 32] и может быть принято в качестве независимой оценки $\varepsilon_H^{(1)}$.

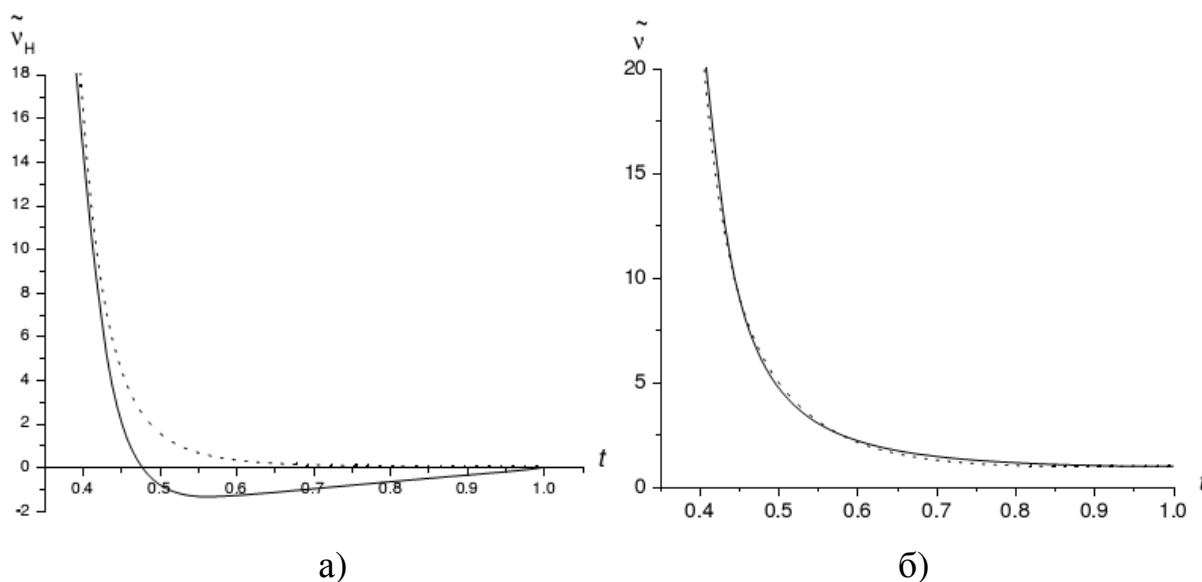


Рис.3.14. Температурные зависимости $\tilde{v}_H(t)$ (а) и $\tilde{v}^{(w)}(t)$ (б) (сплошные линии). Пунктиром изображены: кривая $\tilde{v}_H(t) = \tilde{v}_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{t}\right)$ – на Рис. (а) и кривая $\tilde{v}^{(w)}(t)$, соответствующая формуле (3.30), – на Рис. (б).

Близость значений ε и $\varepsilon_H^{(1)}$ может быть интерпретирована следующим образом. В температурном интервале $0.38 < t < 0.42$ или $245K < T < 273K$ большинство молекул образует по три или четыре водородные связи [12, 38]. Если молекула связана с ближайшими соседями тремя связями, то разрыв одной из них позволяет ей перемещаться на расстояния порядка $(0.3 \div 0.5) \text{ \AA}$. Это есть та величина смещения, которая совместима с изгибом водородных связей. Перемещаясь таким образом, рассматриваемая молекула или восстанавливает разорванную связь или образует новую, закрепляясь, таким образом, в новом временном положении равновесия. Этому последнему случаю как раз и соответствует пространственный перенос массы и импульса, формирующие процессы самодиффузии и сдвиговой вязкости в воде. Понятно, что механизм

переноса такого рода свойственен только системам с водородными связями. В частности, в воде он может иметь место только в той области температур, в которой n_H существенно больше двух, т.е. в переохлаждённой области воды и её нормальных состояниях, для которых $T < T_H$. Это есть та область состояний воды, в которой существует развитая сетка водородных связей.

В области более высоких температур $T > T_H$ водородные связи уже не оказывают решающего влияния на характер теплового движения молекул воды, поэтому их вклад в кинематическую сдвиговую вязкость может быть описан в духе теории возмущений. С подходящей точностью слагаемое $\tilde{\nu}_H$ в формуле

$$\tilde{\nu}^{(w)}(t, \tilde{\nu}, n_H) = \tilde{\nu}(t, \tilde{\nu}) + \tilde{\nu}_H(t, n_H) \quad (3.22)$$

может быть представлено в виде разложения в ряд по структурным функциям S_i сетки водородных связей [12]:

$$\tilde{\nu}_H(t, n_H) = \kappa_1 S_1 + \kappa_2 S_2 + \dots \Rightarrow \kappa_1 n_H + \kappa_2 \chi_H + \dots, \quad (3.23)$$

где χ_H – параметр тетраэдричности [88, 89]. Поскольку квазистатические сдвиговые потоки не приводят к регулярному искажению сетки водородных связей, коэффициент κ_2 необходимо положить равным нулю. В [12] показано, что на линии сосуществования жидкость-пар значения $n_H(t)$ описываются линейной зависимостью вида:

$$n_H(t) = 4(1 - 0.86t + \dots). \quad (3.24)$$

Из Рис.3.14а следует, что практически линейный характер зависимости от температуры в интервале $T > T_H$ свойственен также и сдвиговой вязкости. Это дает основания записать

$$\tilde{\nu}_H(t, n_H) = -\kappa_1 n_H + \dots \Rightarrow -4\kappa_1(1 - \gamma + \dots). \quad (3.25)$$

Предполагая, что $\tilde{\nu}_H \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 1$, коэффициент пропорциональности γ необходимо положить равным 1, что приводит к значению $\kappa_1 \approx 1$. Отметим, что соответствующее выражение

$$n_H^{(v)}(t) \approx 4(1-t+\dots), \quad (3.26)$$

для среднего числа водородных связей на одну молекулу, совпадает с тем, которое восстанавливается по поведению теплоты испарения [50] и вполне удовлетворительно согласуется с (3.24). Всюду на линии сосуществования фаз температурную зависимость $\tilde{v}_H(t, n_H)$ можно, таким образом, аппроксимировать формулой:

$$\tilde{v}(t, n_H) \approx \tilde{v}_0 \exp(\varepsilon/t) - 4(1-t) + \dots \quad (3.27)$$

Если число водородных связей на одну молекулу в критической точке остается конечным, как это следует из (3.24), то вклад $\tilde{v}_H$ водородных связей в кинематическую сдвиговую вязкость при $t=1$ также должен быть отличным от нуля. В этом случае температурную зависимость $\tilde{v}^{(w)}(t)$ целесообразно представить в виде:

$$\tilde{v}^{(w)}(t) = (1-\xi)\tilde{v}(t) + \tilde{v}_H(t), \quad (3.28)$$

где $\xi = \tilde{v}_H(1)$. Как и выше, $\tilde{v}_H(t)$ будем аппроксимировать линейной зависимостью (3.25), приводящей к уравнению взаимосвязи: $\xi = -4\kappa_1(1-\gamma)$. Две оставшиеся константы κ_1 и γ определим путём подгонки (3.28) к экспериментальным данным в температурном интервале $T > T_v$. Таким путём находим:

$$\kappa_1 \approx 1.07 \text{ и } \gamma \approx 0.98. \quad (3.29)$$

Относительная величина ξ вклада водородных связей в кинематическую сдвиговую вязкость воды в критической точке не превышает: $\xi = -0.08$.

Некоторое отличие γ от значения 0.86 получено из анализа температурной зависимости коэффициента пропорциональности κ_1 в (3.25) от степени изгиба водородных связей. Полагая $\kappa_1 \rightarrow (1-\xi\chi_H)\kappa$ находим, что необходимое согласование с результатами, полученными из анализа удельного объёма, достигается при $\xi\chi_H \approx 0.12t$.

3.8. Обсуждение результатов

В соответствии с результатами нашего исследования, кинематическая сдвиговая вязкость воды на линии сосуществования фаз жидкость-пар и в её окрестности описывается формулой вида:

$$\tilde{\nu}^{(w)}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^{1/3}} \mu(\tau, \tilde{\nu}) + \tilde{\nu}_0 \exp(\varepsilon/t) - 4\kappa_1(1 - \gamma t) + \dots, \quad (3.30)$$

где $\mu(\tau, \tilde{\nu}) = [1 + k_1(\tilde{\nu})\tau + k_2(\tilde{\nu})\tau^2 + k_3(\tilde{\nu})\tau^3 + \dots]$. Параметры ζ_0 , $\tilde{\nu}_0$ и k_i , где $i = 1, 2, 3$, принимают те же значения, что и в случае аргона. Оптимальное согласие (3.30) с экспериментальными данными имеет место при

$$\tilde{\nu}_0 = 1.29 \cdot 10^{-4}, \quad \varepsilon = 4.705, \quad \kappa_1 = 1.07 \quad \text{и} \quad \gamma = 0.86.$$

Водородные связи существенно влияют на поведение вязкости жидкой воды во всем температурном интервале её существования. В переохлаждённых состояниях воды их вклад в $\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t)$ оказывается доминирующим и с хорошей точностью описывается вторым слагаемым в (3.30). Этот вклад является определяющим также и для нормальной воды в температурном интервале $273\text{K} \leq T < T_H$. Специфика теплового движения молекул в этой области состояний определяется развитой сеткой водородных связей, имеющей четко выраженную глобальную структуру.

При $T > T_H$ вязкость воды определяется первым и третьим слагаемым в (3.30), которые отражают влияние конечного молекулярного объёма и водородных связей. Из Рис.3.12а видно, что роль первых из них несколько больше. В этой области температур, а, фактически, начиная с температуры плавления, температурная зависимость вязкости не является экспоненциальной, т.е. не имеет активационного характера. Здесь уже водородные связи не образуют сетку с хорошо выраженной пространственной структурой, но связывая молекулы в кластеры, оказывают заметное влияние на перенос импульса в системе.

Очень существенно, что число водородных связей на одну молекулу $n_H^{(v)}(t) \approx 4(1 - 0.86 \cdot t + \dots)$, получаемое из анализа кинематической сдвиговой вязкости, весьма близко к тем значениям, которые следуют из анализа плотности [12], теплоёмкости [89] и теплоты испарения [50]. Значения $n_H(t)$, полученные в компьютерных экспериментах [37, 91, 92], больше по величине, что с нашей точки зрения обусловлено существенной зависимостью значений $n_H(t)$ от определения водородной связи (см. [92]).

Полученные результаты, конечно, необходимо дополнить качественной моделью, объясняющей, каким образом водородные связи влияют на перенос импульса в системе и формирование в ней вязкости.

Глава IV.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Эта глава посвящается анализу процесса самодиффузии в воде. Параллельно будет проводиться сравнение с процессом самодиффузии в атомарном аргоне, где отсутствуют процессы кластеризации. Будет учитываться, что согласно современным представлениям, коэффициент самодиффузии молекул воды является суммой коллективной и одночастичной составляющих [46-48, 69] (об этом более детально речь шла во Введении). Обсудим также величину и температурную зависимость коллективного и одночастичного вкладов в коэффициент самодиффузии воды и аргона для всей области существования их жидкого состояния.

Нетривиальность проблемы самодиффузии молекул в аргоне и воде становится очевидной из рассмотрения температурной зависимости эффективных радиусов r_p молекул воды и аргона, которые определяются по формуле Эйнштейна:

$$r_p = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \quad (4.1)$$

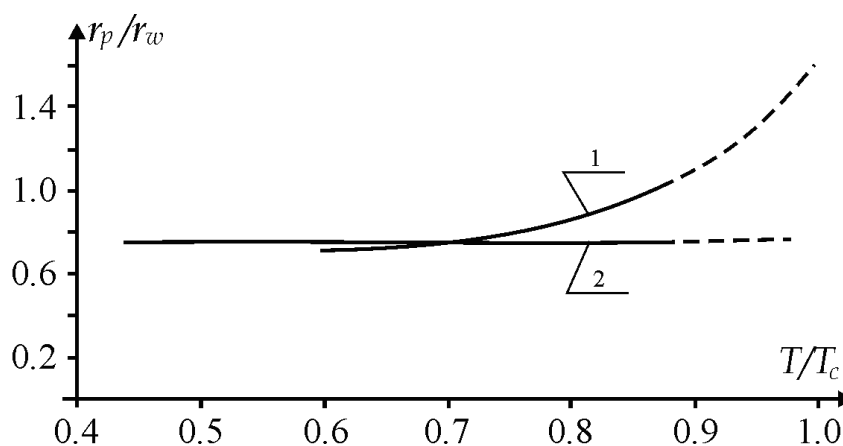


Рис.4.1. Температурные зависимости эффективных радиусов r_p молекул воды и аргона, определяемых по формуле Эйнштейна (4.1) (1 – соответствует аргону, 2 – воде.).

где η и D – экспериментально определяемые значения коэффициентов сдвиговой вязкости и самодиффузии молекул. Соответствующие значения r_p представлены на Рис 4.1. Молекулярные радиусы аргона и воды принимаются равными: $r_m^{(i)} = \begin{cases} 1.52, & Ar \\ 1.4, & w \end{cases}$ [32, 81, 82].

Видим, что эффективный радиус молекул воды меньше её молекулярного радиуса во всей области существования жидкого состояния от температуры плавления до критической точки. В случае аргона его эффективный радиус становится больше молекулярного радиуса только при температурах выше 120K. Это явно свидетельствует о полной неприменимости тех представлений о характере теплового движения молекул воды и аргона, которые заимствуются из теории броуновского движения. С другой стороны, во Введении было показано, что по отношению к этим жидкостям не применимы и активационные представления. Поэтому, в дальнейшем мы обращаемся к тем представлениям о характере самодиффузии молекул жидкостей, которые сформулированы в работах [47, 48, 69, 72-74, 76]. Особое внимание обращается на особенности температурной зависимости одночастичных вкладов.

4.1. Коллективная составляющая коэффициента самодиффузии

В параграфе 1.6. было отмечено, что коллективная составляющая D_c коэффициента самодиффузии должна идентифицироваться с коэффициентом самодиффузии D_r лагранжевой частицы подходящего радиуса r_* [69]:

$$D_c = D_L \Big|_{r_L=r_*}. \quad (4.2)$$

Там же было показано, что коэффициент самодиффузии лагранжевой частицы определяется выражением:

$$D_L = \frac{k_B T}{5\pi\eta r_L}, \quad (4.3)$$

а в [48] показано, что подходящий радиус лагранжевой частицы равен:

$$r_* = 2\sqrt{\nu\tau_M}, \quad (4.4)$$

где τ_M – максвелловское время релаксации упругих натяжений в жидкости. Таким образом, температурная зависимость коллективной составляющей коэффициента самодиффузии молекул жидкости описывается формулой:

$$D_c = \frac{k_B T}{10\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}}. \quad (4.5)$$

Как видим, для расчётов коллективной составляющей коэффициента самодиффузии необходимо знать величину и характер температурной зависимости максвелловского времени релаксации.

Принимается, что значение максвелловского времени релаксации сдвиговых напряжений описывается формулой:

$$\tau_M(T) = \begin{cases} \tau_0(T), & T < T_H, \\ \tau_0(T_H) \left(\frac{\nu(T)}{\nu(T_H)} \right)^{2/3}, & T > T_H, \end{cases} \quad (4.6)$$

где τ_0 – время оседлой жизни молекул воды, определённое в работах [5, 6, 12], а T_H – характерная температура для воды, которая соответствует переходу от квазикристаллического характера движения молекул воды к аргоноподобному [102, 103]. Характер температурной зависимости τ_M при $T > T_H$ определён в [104]. Поведение τ_M во всём интервале существования жидкой воды представлено на Рис.4.2.

Что касается аргона, то для него наиболее целесообразным является постоянное значение $\tau_M(T) = \tau_M(T_m)$.

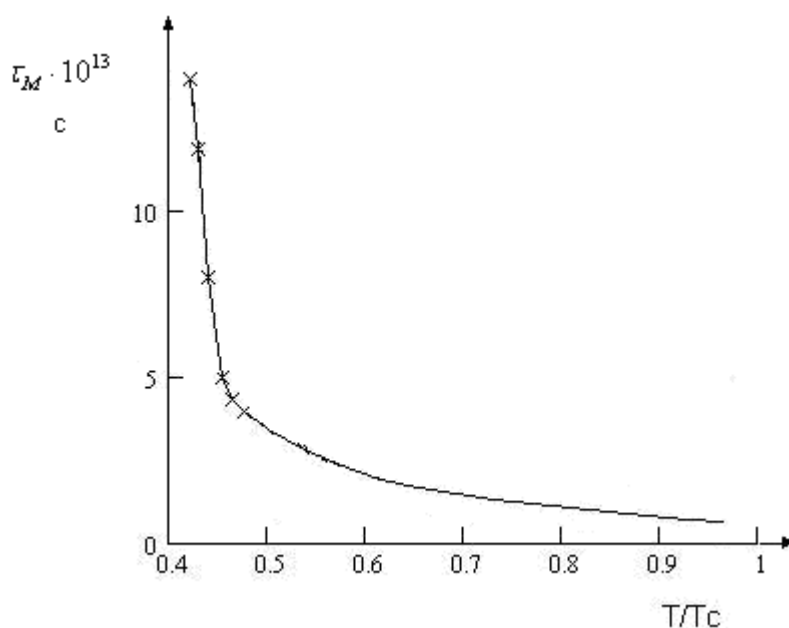


Рис.4.2. Температурная зависимость максвелловского времени релаксации воды согласно (4.6), где $T_H = 315$ К [102].

Температурные зависимости приведенного радиуса лагранжевой частицы $\tilde{r}_i$, $i = w, Ar$, для воды и аргона, соответствующие сформулированным предположениям о характере поведения максвелловского времени релаксации, представлены на Рис.4.3.

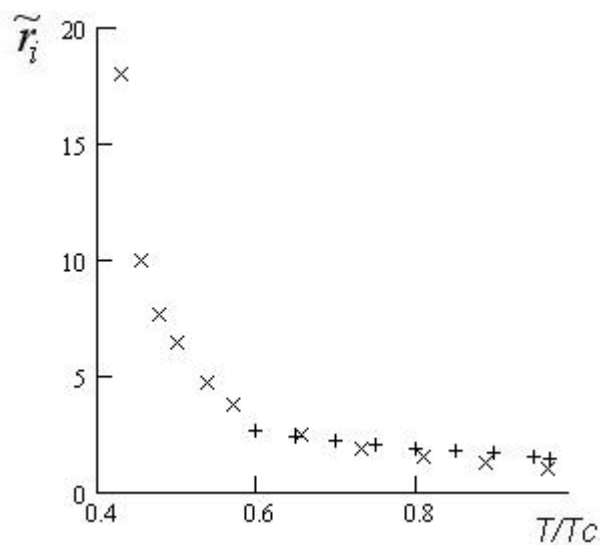


Рис.4.3. Температурная зависимость $\tilde{r}_i(T)$ для воды (крестики $\times$) и аргона (плюсики $+$) на линии насыщения.

Принимается, что $\tilde{r}_i = r_*^{(i)} / r_m^{(i)}$, где $r_m^{(i)} = \begin{cases} 1.52, & Ar \\ 1.4, & w \end{cases}$ – молекулярные радиусы

аргона и воды [32, 81, 82]. Отметим, что радиус молекулы воды принимается равным половине длины водородной связи между двумя молекулами воды. Нетрудно видеть, что приведенный радиус лагранжевой частицы в воде вблизи её точки плавления значительно превышает размер её молекулы. При приближении к критической точке $\tilde{r}_w \rightarrow 2$. В случае аргона $\tilde{r}_{Ar} > 2.5$ практически во всей области температур.

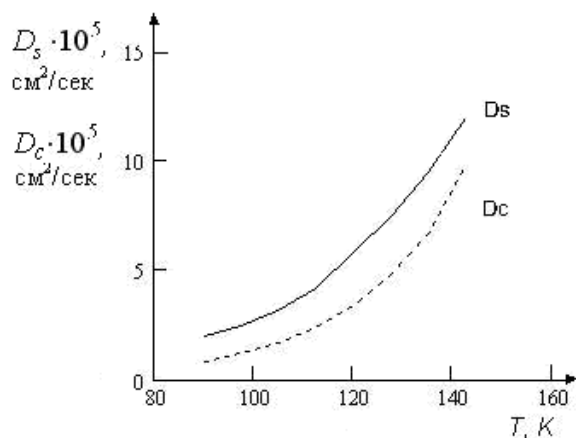
Отметим, что формула (4.5) по своей структуре эквивалентна формуле, которая описывает коэффициент самодиффузии броуновских частиц, радиус которых определяется выражением:

$$r_p = \frac{5}{3} \sqrt{\nu \tau_M}.$$

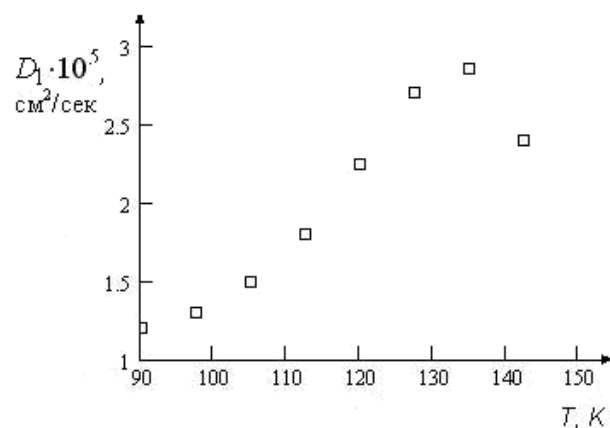
Однако, в лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций проблема предельных условий, характерных для теории броуновского движения, не возникает.

Вычисленные таким образом значения D_c для аргона и воды представлены на Рис.4.4 и Рис.4.5. Для воды они хорошо согласуются со значениями, которые были определены в [46, 47] на основе экспериментальных данных по некогерентному рассеянию медленных нейтронов (см. Рис.4.5).

К сожалению, независимые экспериментальные или компьютерные результаты относительно значений D_c в аргоне и других атомарных жидкостях на сегодня отсутствуют.

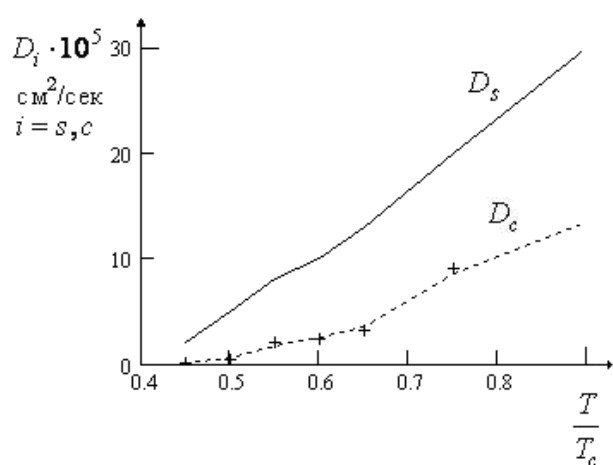


(a)

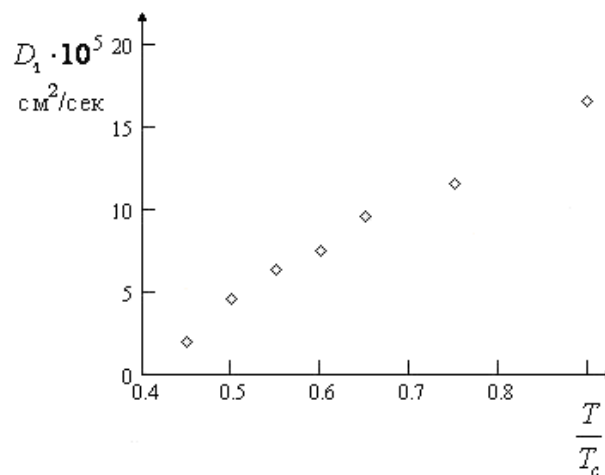


(б)

Рис.4.4. Температурные зависимости полного коэффициента самодиффузии атомов аргона (сплошная линия), его коллективной составляющей (пунктирная линия) (а) и одночастичной составляющей D_1 ($D_1 = D_s - D_c$) коэффициента самодиффузии атомов аргона (б) [105-107].



(a)



(б)

Рис. 4.5. Температурные зависимости полного коэффициента самодиффузии молекул воды, его коллективной составляющей (а) и одночастичного вклада D_1 (б) [108-110].

4.2. Одночастичный вклад в коэффициент самодиффузии молекул жидкости

Для нахождения одночастичной составляющей коэффициента самодиффузии обсудим сначала элементы его сходства и отличия от D_c . Вклады в коллективную составляющую коэффициента D_c (4.5) определяются, главным образом, вихревыми модами поля скоростей.

В связи с этим, D_c должно существенно зависеть от кинематической вязкости и максвелловского времени релаксации вязких натяжений. Кроме них, важными характеристиками состояния жидкостей являются температура T и плотность ρ . Как результат, D_c должно возрастать с повышением температуры и уменьшаться с ростом сдвиговой вязкости и плотности жидкости.

В отличие от D_c , одночастичная составляющая D_1 коэффициента самодиффузии молекул не должна зависеть от макроскопических характеристик жидкости, таких, как сдвиговая вязкость ν и максвелловское время релаксации вязких натяжений. Последние определяют пространственно-временную эволюцию коллективных мод. Вследствие этого, зависимость D_1 от параметров жидкости должна иметь такую структуру:

$$D_1 = D_1(T, n, r_{eff}), \quad (4.7)$$

где n – плотность молекул жидкости, r_{eff} – эффективный радиус молекулы, который должен строиться на основе параметров межмолекулярного взаимодействия.

Опираясь на размерные соображения, из молекулярных параметров можно построить комбинацию:

$$D_1 \sim \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{n r_{eff}^2}, \quad (4.8)$$

которая имеет размерность коэффициента самодиффузии и корректную зависимость от температуры и плотности. Для определения коэффициента

пропорциональности в (4.8) обратимся к анализу поведения автокорреляционной функции скорости молекулы (АКФСМ): $\phi(t) = \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle$. Её временная зависимость существенно различна в интервалах: $0 \leq t < \tau_h$ и $\tau_s < t \leq \infty$, где τ_h и τ_s – характерные времена жесткого и мягкого парных контактов молекул в жидкости [70].

Характерное время мягкого парного контакта в простых жидкостях, типа аргона, определяется таким же образом, как и в предельном случае разрежённого газа:

$$\tau_s = \frac{1}{\pi n r_{eff}^2 v_T} . \quad (4.9)$$

В жидкостях с развитыми водородными связями величину τ_s нужно идентифицировать со временем жизни τ_H водородных связей.

Как показано в [47], во временном интервале $\tau_s \leq t \leq \infty$ поведение АКФСМ $\phi(t)$ формируется гидродинамическими коллективными модами. Наоборот, в области $0 \leq t < \tau_h$ для простых жидкостей и $0 \leq t < \tau_H$ для воды детали поведения $\phi(t)$ непосредственно связаны с относительным движением молекул. Поэтому

$$D_1 \approx \frac{2}{9} \int_0^{\tau_*} \phi(t) dt, \quad \tau_* = \tau_h, \tau_H , \quad (4.10)$$

где появление дополнительного множителя $2/3$ обусловлено тем, что процесс самодиффузии молекул связан, главным образом, только с вихревыми модами поля скоростей [48, 69]. По порядку величин

$$D_1 \approx \frac{2}{9} v_T^2 \tau_* . \quad (4.11)$$

Согласно [70] и (4.9), для простых жидкостей $\tau_h \sim \frac{1}{q} \tau_s \sim \frac{1}{q} \frac{1}{\pi n r_{eff}^2 v_T}$, где q есть показатель отталкивательной части потенциала межмолекулярного взаимодействия ($U_r \sim \left(\frac{\sigma}{r}\right)^q$).

Таким образом, из формулы (4.11) следует, что

$$D_1 \approx \frac{2}{9} \frac{r_{eff}}{q \tilde{n}} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (4.12)$$

где $\tilde{n} = n r_{eff}^3$ – безразмерная плотность. В соответствии с (4.11), искомый коэффициент пропорциональности в формуле (4.8) равняется $\frac{2}{3q}$.

Значение r_{eff} с удовлетворительной точностью можно идентифицировать с положением минимума межмолекулярного потенциала $U(r)$. Выбирая последний в форме Леннарда-Джонса: $U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$, находим, что $r_{eff} = \frac{\sigma}{2^{1/6}}$. Мы принимаем, что для аргона $r_{eff} \approx 2.4 \text{ \AA}$. Формуле (4.12) можно предоставить также альтернативный вид:

$$D_1 \approx \frac{2}{9q^*} \frac{10^{16}}{n} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (4.13)$$

где $q^* = q \cdot r_{eff}'^2$, а под $r_{eff}'^2$ следует понимать значение эффективного радиуса молекулы без учета порядка: $r_{eff} = r_{eff}' \cdot 10^{-8}$. Сравнение вычисленных по формуле (4.13) значений D_1 с теми, которые приведены на Рис.4.4(б), представлено на Рис.4.6(а).

Сравнение рассчитанных по формуле (4.13) значений одночастичного вклада в коэффициент самодиффузии молекул аргона со значениями D_1 , приведенными на Рис.4.4(б), демонстрирует их согласованность всюду, за исключением окрестности критической точки, где надежные значения D_1 отсутствуют. Для согласованности численных значений D_1 показатель

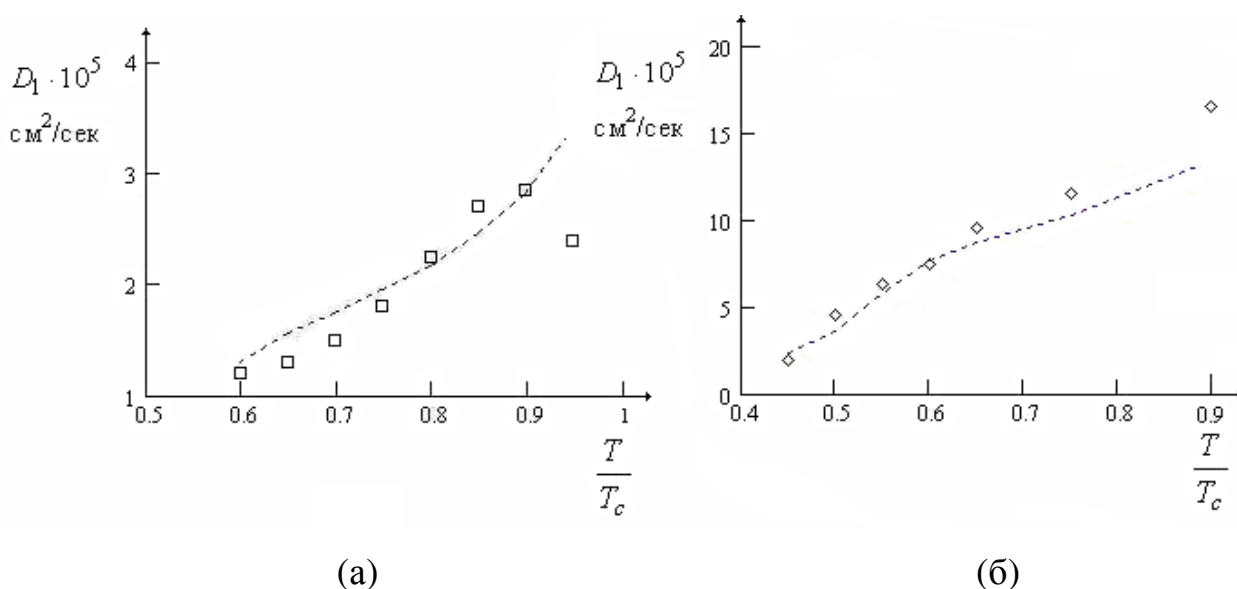


Рис. 4.6. Зависимость одночастичной составляющей D_1 коэффициента самодиффузии в аргоне (а) и в чистой воде (б) от температуры (пунктирные линии – значения, рассчитанные по формуле (4.13), квадратики и ромбики – значения, приведенные на Рис.4.4 и 4.5) [105-110].

отталкивания необходимо положить равным $q_*(Ar) = 135$. Поскольку $r_{eff}^2(Ar) = 5.76$, то $q = 23.4$. Это значение хорошо согласуется с соответствующим значением показателя отталкивания, найденным в [70] из анализа асимптотического закона убывания спектров деполаризованного рассеяния света в простых жидкостях на больших сдвигах частот.

В случае воды ситуация является более сложной. Здесь надо учитывать, что термодинамические и кинетические свойства воды формируются усредненным межмолекулярным потенциалом [111], которому отвечает существенная температурная зависимость r_{eff} . Она возникает вследствие роста ориентационных корреляций, обусловленных водородными связями, при снижении температуры. Формула (4.13) успешно согласуется с результатами нейтронных экспериментов при выполнении следующих предположений: 1) при температурах, близких к температуре кристаллизации воды, $r_{eff}(H_2O) = 3$; оно практически совпадает с длиной водородной связи, что является вполне естественным; 2) при температурах, близких к критической точке воды, сетка

водородных связей разрушается, и эффективный радиус молекул воды уменьшается до значения $r_{eff}(H_2O) = 1.6$, которое отвечает приблизительно половине длины водородной связи, то есть геометрическому радиусу молекулы воды; 3) при промежуточных температурах эффективный радиус молекул воды линейно возрастает от одного указанного значения ко второму. Безразмерному показателю отталкивания $q_*(H_2O) = 105$ вблизи температуры кристаллизации отвечает $q \approx 12$, что согласовывается с показателем отталкивания эффективного потенциала Леннарда-Джонса. Около критической точки показатель отталкивания для воды принимается равным $q \approx 20$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Из анализа температурных зависимостей удельного объёма и теплоты испарения найдено среднее значение числа водородных связей n_H , образуемых молекулой воды с её ближайшими соседями. Показано, что вблизи тройной точки $n_H \approx 2.6$, и далее в интервале жидкого состояния на линии сосуществования жидкость-пар n_H спадает линейно с ростом температуры и составляет около $n_H \approx 0.6$ в окрестности критической точки.

2. Показано, что оценки значений n_H , полученные из анализа термодинамических свойств воды и поведения её сдвиговой вязкости хорошо согласуются между собой. Это обстоятельство является веским аргументом в пользу их справедливости.

3. Исходя из температурной зависимости удельного объёма воды, найден удельный объём гексагонального льда в точке плавления. Показано, что экспериментальное и рассчитанное значение удельного объёма льда полностью согласуются между собой.

4. Предложено качественно простое толкование физической природы максимума плотности воды, который наблюдается вблизи 4°C . Этот феномен возникает вследствие того, что аргоноподобная составляющая плотности воды возрастает с понижением температуры, в то время как составляющая, обусловленная водородными связями, уменьшается с температурой.

5. Установлена формула, описывающая сдвиговую вязкость аргона на линии сосуществования жидкость-пар во всём интервале существования его жидкого состояния.

6. Показано, что аргон и бензол, имеющий вращательные степени свободы, относятся к одному и тому же классу подобия относительно механизмов формирования их сдвиговых кинематических вязкостей.

7. Построена формула для определения сдвиговой кинематической вязкости воды во всём интервале существования её жидкого состояния.

8. Определены величина и температурная зависимость одночастичного вклада в коэффициент самодиффузии молекул воды.

ВЫВОДЫ

1. Поведение важнейших термодинамических характеристик воды – удельного объёма и теплоты испарения – является аргоноподобным почти во всей области существования жидкого состояния воды. Сходство этих характеристик нарушается только в узких областях вблизи критической и тройной точек, а также в переохлаждённой области воды.

2. Сходство термодинамических характеристик воды и аргона является прямым следствием вращательного движения молекул воды. В результате вращения потенциал межмолекулярного взаимодействия в воде усредняется и становится подобным известному потенциалу Леннарда-Джонса, который описывает межмолекулярное взаимодействие в атомарных жидкостях типа аргона.

3. Вклад водородных связей в удельный объём воды на линии сосуществования жидкость-пар является пропорциональным числу водородных связей, образованных одной молекулой с её соседями.

4. Сдвиговая кинематическая вязкость аргона зависит, прежде всего, от удельного объёма молекул, что перекликается со старыми результатами Бачинского. Из размерных соображений и анализа поведения сдвиговой вязкости аргона на его изохорах, предложена формула, описывающая сдвиговую вязкость аргона на линии сосуществования жидкость-пар во всем интервале существования его жидкого состояния.

5. Сдвиговая кинематическая вязкость воды является суммой аргоноподобной составляющей и двух вкладов различного типа, которые обусловлены водородными связями. Один из этих вкладов имеет экспоненциальный характер с энергией активации, равной энергии разрыва водородной связи, и определяет специфику поведения сдвиговой вязкости воды в переохлаждённой области и вблизи тройной точки воды. Второй вклад имеет линейную по температуре зависимость и определяет отклонения от аргоноподобной зависимости практически от тройной точки до критической.

6. Показано, что в отличие от аргона кинематическая сдвиговая вязкость воды зависит как от удельного объёма, так и от температуры. Зависимость от последней возникает вследствие возникновения сильных ориентационных корреляций при приближении к тройной точке и дальнейшем переходе к переохлаждённой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение / Крокстон К. – М. : Мир, 1978. – 400 с.
2. Физика простых жидкостей: статистическая теория / Под ред. Темперли Г. – М. : Мир, 1971. – 308 с.
3. Физика простых жидкостей: экспериментальные исследования / Под ред. Темперли Г. – М. : Мир, 1973. – 400 с.
4. Резибуа П. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов / Резибуа П., Де Ленер М. – М. : Мир, 1980. – 424 с.
5. Михайлов И.Г. Основы молекулярной акустики / Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. – М. : Наука, 1964. – 514 с.
6. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей / Панченков Г.М. – М. – Л. : Гостоптехиздат, 1947. – 158 с.
7. Фабелинский И.Л. О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости / Фабелинский И.Л. // УФН. – 1997. – Т. 167, №7. – С.721–733.
8. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Эрдеи-Груз Т. – М. : Мир, 1976. – 600 с.
9. Адаменко І.І. Фізика рідин та рідинних систем / Адаменко І.І., Булавін Л.А. – К. : АСМІ, 2006. – 660 с.
10. Ландау Л.Д. Статистическая физика. Ч.1. / Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. – М. : Наука, 1976. – 584 с.
11. Булавін Л.А. Молекулярна фізика / Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М.. – К. : Знання, 2006. – 576 с.
12. Локотош Т.В. Связь структуры воды с аномалиями её плотности и диэлектрической проницаемости / Локотош Т.В., Маломуж Н.П., Захарченко В.Л. // ЖСХ. – 2003. – 44, №6. – С. 1085–1094.
13. Bulavin L.A. How substantial is the role of the h-bond network in water? / Bulavin L.A., Malomuzh N.P., Shakun K.S. // UJP. – 2005. – 50, N.7. – P. 653–658.

14. Benzene Dimer: A Good Model for π - π Interactions in Proteins? A Comparison between the Benzene and the Toluene Dimers in the Gas Phase and in an Aqueous Solution / [Chipot C. et al.] // J.Am.Chem.Soc., –1996. – 118, N.45. – P. 11217–11224.
15. Benzene trimer and benzene tetramer: Structures and properties determined by the nonempirical model (NEMO) potential calibrated from the CCSD(T) benzene dimer energies / [Engkvist O., Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W.] // J.Chem.Phys. – 1999, – 110, N.12. – P. 5758–5762.
16. Сперкач В.С., Молекулярные механизмы акустической релаксации в жидкостях : дис. ... доктора физ.-мат. Наук : 01.04.14 / Сперкач В.С. – М., 1988, – 340 с.
17. Руденко О.П. Молекулярні механізми нерівноважних процесів у ряді гомогенних і гетерогенних рідких систем : дис... докт. фіз.-мат. наук. : 01.04.14 / Руденко О.П. – Київ. – 1993. – 297с.
18. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Френкель Я.И. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.
19. Глестон С. Теория абсолютных скоростей реакций / Глестон С., Лайдер К., Эйринг Г. – М. : ИЛ, 1948. – 584 с.
20. Звягинцев А.Л., Исследование процессов переноса в жидких металлах : дис. ... кандидата физ.-мат. наук. : 01.04.14 / Звягинцев А.Л. – Киев, 1971, – 138 с.
21. Маломуж Н.П. коллективной природе теплового движения в жидкостях / Маломуж Н.П., Фишер И.З. // ФЖС. –1973. – 1, – С. 34–39.
22. Бачинский А. Исследования о внутреннем трении жидкостей. I. / Бачинский А. // “Временник” общества содействия успехам опыт. наук и их практ. применений им. Леденцова Х.С. – 1913. Приложение № 3. – С. 23–93.
23. Frank H.S. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure / Frank H.S., Wen W.J. // Disc. Faraday Soc. – 1957. – 24. – P. 133–140.

24. Nemethy G. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water / Nemethy G., Sheraga H.A. // J. Chem. Phys. – 1962. – 36, N.12. – P. 3382–3400.
25. Фишер И.З. О степени заполнения пустот в квазикристаллической структуре воды / Фишер И.З., Андрианова И.С. // ЖСХ. – 1966. – 7, №3. – С. 337–344.
26. Андрианова И.С. Статистика соседств в воде / Андрианова И.С. и Фишер И.З. // ЖСХ. – 1968. – 9, №4. – С. 592–598.
27. Stanley H.E. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model / Stanley H.E., Teixeira J. // J. Chem. Phys. – 1980. – 73. – P. 3404–3421.
28. Свищев И.М. О температуре максимальной плотности воды / Свищев И.М. // Докл. АН СССР – 1991. – № 320. – С. 140–142.
29. Water. A comprehensive Treatise, edited by F.Franks. – N.Y. : Plenum, 1972. – 320 p.
30. Бернал Дж. Структура воды и ионных растворов / Бернал Дж., Фаулер Р. // УФН, – 1934. – 14. – С. 586–644.
31. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / Самойлов О.Я. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 183 с.
32. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Эйзенберг Д., Кауцман В. – Л. : Гидрометеиздат. 1975. – 280 с.
33. Антонченко В.Я. Основы физики воды / Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. – К. : Наукова думка, 1991. – 672 с.
34. Антонченко В.Я. Физика воды / Антонченко В.Я. – К. : Наукова думка, 1986. – 128 с.
35. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды / Зацепина Г.Н. – М. : Издательство Московского университета, 1974. – 168 с.
36. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. Историко-химический анализ / Синюков В.В. – М. : Наука, 1976. – 256 с.

37. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды / Маленков Г.Г. // ЖСХ, –2006. – 47. – С. S5–S35.
38. Chaplin M.F. Water structure and behavior [Electronic Resource]. / Chaplin M.F. – Mode of access : URL : <http://www.lsbu.ac.uk/water/index.html>
39. CRS handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 67th ed / [Ed.-in-chief R.C. West.] – Boca Raton: CRS Press, 1996, – 894 p.
40. Программа «Расчет теплофизических свойств воды и водяного пара» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : URL : http://energosoftware.info/soft_teplo.tex.html.
41. Data from NIST Standard Reference Database 69, June 2005 Release: NIST Chemistry WebBook [Electronic Resource]. – Mode of access : URL : <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
42. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Варгафтик Н.Б. – М. : Наука, 1972. – 720 с.
43. Литовиц Т. Структурная и сдвиговая релаксации в жидкости / Литовиц Т., Дэвис К. // Физическая акустика. под ред. У Мэзона. т. II, ч. А, Свойства газов, жидкостей и растворов. – М. : Мир, 1968. – С. 298–370.
44. Blazhnov I.V. Temperature dependence of density, thermal expansion coefficient and shear viscosity of supercooled glycerol as a reflection of its structure / Blazhnov I.V., Malomuzh N.P., Lishchuk S.V. // J. Chem. Phys. – 2004. – 121, N.13. – P. 6435–6441.
45. Macro- and microdefinitions of fragility of hydrogen-bonded glass-forming liquids / [Blazhnov I.V. et al.] // Phys.Rev.E. – 2006. – 73, №3. – P. 031201–031208.
46. Булавин Л.А. Характер теплового движения молекул воды согласно данным квазиупругого некогерентного рассеяния медленных нейтронов / Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // ЖСХ. – 2006. – 47. – С. 54–61.
47. Булавин Л.А. Особенности самодиффузии в воде / Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // ЖСХ. – 2006. – 47. – С. S54–S64.

48. Bulavin L.A. Role of collective self-diffusion in water and other liquids / Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J.Mol.Liq. – 2008 – 137. – P. 1–24.
49. Bulavin L.A. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water / Bulavin L.A., Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chem.Phys.Lett. – 2008. – 453. – P. 183–187.
50. Fisenko A.I. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? / Fisenko A.I., Malomuzh N.P., Oleynik A.V. // CPL. – 2008. – 450. – P. 297–301.
51. Nature of the kinematic shear viscosity of benzene and its derivatives / [Malomuzh N.P., Oleynik A.V., Rudenko O.P., Khlopov A.M.] // UJP. – 2007. – 52, N.10. – P. 939–945.
52. Маломуж Н.П. Природа кинематической сдвиговой вязкости воды / Маломуж Н.П., Олейник А.В. // ЖСХ. – 2008. – 49, N.6. – P. 1092–1101.
53. Маломуж М.П. Природа самодифузії молекул у аргоні та воді. / Маломуж М.П., Олейник А.В. Панкратов К.М. // УФЖ. – 2010. – 55, N.10. – С. 1125–1129.
54. Бардік В.Ю. Аномальна температурна залежність питомого об'єму води поблизу точки плавлення / Бардік В.Ю., Олейник А.В. // Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки. – 2012, №4. – С. 267–272.
55. Физическая энциклопедия. Т. 3. Магнитоплазменный – Пойтинга теорема / [Гл. Ред. Прохоров А.М.] – М. : Большая Российская энциклопедия. 1992. – 672 с., ил.
56. Физическая энциклопедия. Т. 1. Ааронова-Бома эффект – Длинные линии. / [Гл. Ред. Прохоров А.М.] – М. : Советская энциклопедия. 1988. – 704 с., ил.
57. Чепмен С. Математическая теория неоднородных газов / Чепмен С., Каулинг Т. М. : Изд-во иностранной литературы, 1960. – 511 с.
58. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1961. – 930 с.
59. Ферцигер Дж. Математическая теория процессов переноса в газах / Ферцигер Дж., Капер Г. – М. : Мир, 1976. – 555 с.

60. Ландау Л.Д. Механика. – Издание 3-е, исправленное и дополненное. / Ландау Л.Д., Лившиц Е.М., – М. : Наука, 1973. – 208 с., ил.
61. Vogel H. The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature / Vogel H. // *Physik. Z.* – 1921, №22. – С. 645–646.
62. Swalin R. A. On the theory of self-diffusion in liquid metals / Swalin R. A. // *Acta Met.* – 1959. – V.7, N.11. – P. 736–740.
63. Swalin R.A. Concerning the mechanism of diffusion in liquids / Swalin R. A. // *Acta Met.* – 1961. – V.9, N.4, – P. 379–379.
64. Swalin R. A. / Swalin R. A. // *Z. Naturforsch.* – 1968. – 23a, – P. 805.
65. Ma C.H. Self-Diffusion in Liquid Tin / Ma C.H., Swalin R. A. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – 36. – P. 3014–3018.
66. Оноприенко Г.И. Диффузия в жидких металлах / Оноприенко Г.И., Кузьменко П.П., Харьков Е.И. // *УФЖ.* –1967. – 12, №. 1. – С. 39–42.
67. Оноприенко Г.И. Самодиффузия примеси серебра в жидких сплавах Pb—Sn. / Оноприенко Г.И., Звягинцев А.Л., Харьков Е.И. // *УФЖ.* –1968. – 13, №. 1. – С. 156–158.
68. Peculiarities of the temperature dependence of kinematic shear viscosity of fluorine derivatives of benzene / [Malomuzh M.P., Rudenko O.P., Khlopov A.M., Yagupol's'kyi L.M.] // *UJP.* – 2010., – 55, N.3. – P. 283–287.
69. Фишер И.З. Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости / Фишер И.З. // *ЖЭТФ.* –1971. – Т.61. – С. 1647–1659.
70. Bardic V.Yu. Functional form of the repulsive potential in the high pressure region / Bardic V.Yu., Malomuzh N.P., Sysoev V.M. // *JML.* –2005. – 120. – P. 27–30.
71. Фишер И.З. Гидродинамическая асимптотика корреляционных функций вращательного движения молекулы / Фишер И.З., Затовский А.В., Маломуж Н.П. // *ЖЭТФ.* –1973. – Т.65. – С. 297–306.
72. Lokotosh T.V. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids / Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // *Physica A.* – 2000. – V.286. – P. 474–488.

73. Lokotosh T.V. Manifestation of the collective effects in the rotational motion of molecules in liquids / Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J.M.Liq. – 2001. – V.93. – P. 95–108.
74. Lokotosh T.V. Nature of oscillations for the autocorrelation functions for translational and angular velocities of a molecule / Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S. // J.M.Liq. – 2002. – V.96 – 97. – P. 245–263.
75. Lokotosh T.V. Peculiarities of time dependence of the current-current correlation function / Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S. // J.Chem.Phys., –2003. – 118. – P. 10382–10386.
76. Collective effects in the self-diffusion process in liquids / [Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Shakun K.S.] // UJP. – 2004. – 49, N 6. – P. 556–562.
77. Шакун К.С. Роль коллективных эффектов в процессах переноса в жидкостях : дис... канд. физ.-мат. наук : 01.04.02 / Шакун К.С. – Одесса, 2004. – 128 с.
78. Булавін Л.А. Нейтронна діагностика рідкого стану речовини / Булавін Л.А. – Чорнобиль (Київ. обл.); НАН України, Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012. – 532 с.
79. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М. : Энергоатомиздат. 1991. – 1232 с.
80. Волошин В.П. Выявление коллективных эффектов в компьютерных моделях воды / Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 2007. – 48, №6. – С. 1133–1138.
81. Rahman A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon / Rahman A. // Phys.Rev.A. –1964. – 136, N 2A. – P. A405–A411;
82. Rahman A. Liquid Structure and Self-Diffusion / Rahman A. // J.Chem.Phys., – 1966. – 45. – P. 2585–2592.
83. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей / Фишер И.З. – М. : Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 280 с.
84. van der Waals J. D. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States / van der Waals J. D., Rowlinson J. S. – Mineola, N.Y : Dover Publications. 2004. – 297 p.

85. Hilbert D. Theory of algebraic invariants / Hilbert D. // – Cambridge, England : Cambridge University Press, 1993. – 191 p.
86. Монин А.С. Статистическая гидромеханика. Механика турбулентности. том 2 / Монин А.С., Яглом А.М. – М. : Наука, 1967. – 720 с.
87. Lorentz G.G. Approximation of functions / Lorentz G.G. – N.Y. : Holt, Rinehart & Winston, 1966. – 188 p.
88. Пространственная локализация и динамика молекул воды с хорошим тетраэдрическим окружением / [Наберухин Ю.И., Лучников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А.] // ЖСХ. –1997. – 38. – С. 713–722.
89. Paschek D. Simulation Study on the Diffusive Motion in Deeply Supercooled Water / Paschek D., Geiger A.A. // J.Phys.Chem.B. –1999. – 103. – P. 4139–4146.
90. Лисичкин Ю.В. Колебательная и конфигурационная составляющие теплоёмкости воды из данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов / Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. // ЖФХ. – 1989. – Т. 63, № 3. – С. 833–835.
91. Studies of liquid water by computer simulations. II. Static properties of a 3D model / [Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamoto T.J.] // Chem. Phys. – 1982. – 77. – P. 5699–5709.
92. Маленков Г.Г. Динамика сеток водородных связей в жидкой воде по данным численного эксперимента / Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. // Метод молекулярной динамики в физической химии. – М. : Наука. 1996. – С.204–233.
93. Kulinskii V.L, // Properties of water near its critical point / Kulinskii V.L., Malomuzh N.P., in: S.J. Rzoska, V.A. Mazur (Eds.), Soft Matter Under Exogenic Impacts, Springer, – 2007, – P. 287–304.
94. Stillinger F.H. Polarization model for water and its ionic dissociation products / Stillinger F.H., David C.W. // J.Chem.Phys. . – 1978, – V.69. – P. 1473–1484.
95. Makhlaichuk P.V. Dimerization of water molecules. Modeling of the attractive part of the interparticle potential in the multipole approximation / Makhlaichuk P.V., Malomuzh M.P., Zhyganiuk I.V. // UJP. – 2013. – 58, N.3. – P. 278–288.

96. Слюсарь В.П., Экспериментальное исследование вязкости простых веществ на линии насыщения и под давлением. II Аргон, криптон, ксенон / Слюсарь В.П., Руденко Н.С., Третьяков В.М. // УФЖ. – 1972. – 17, №8. – С.1257–1263.
97. Younglove B.A. The viscosity and thermal coefficients of gaseous and liquid argon / Younglove B.A., Hanley H.J.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1986. – 15, №4. – P. 1323–1337.
98. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / Анисимов М.А. – М. : Наука, 1987. – 272 с.
99. Паташинский А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов / Паташинский А.З., Покровский В.Л. – М. : Наука, 1982. – 382 с.
100. Martin A. Evidence for Faster-than- t^{-1} Decay of the Velocity Autocorrelation Function in a 2D Fluid / Martin A., van der Hoef M.A., Frenkel D. // Phys.Rev.Lett. – 1991. – 66, N12. – P. 1591–1594.
101. Doster W. Dynamical transition of myoglobin revealed by inelastic neutron scattering / Doster W., Cusack S. and Petry W. // Nature, – 1989. – 337. – P. 754–756.
102. Bulavin L.A. Upper temperature limit for the existence of living matter (Letter to the Editor) / Bulavin L.A., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. – 2006, – 136. – P. 124.
103. Fisenko A.I. Role of the H-bond network in the creation of life-giving properties of water / Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chem.Phys. – 2008. – 345. – P. 164–172.
104. Панкратов К.Н. Тепловое движение молекул воды согласно экспериментальным данным по квазиупругому некогерентному рассеянию медленных нейтронов : дис... канд. физ.- мат. наук : 01.04.14 / Панкратов К.Н. – Одесса, 2007. – 117 с.
105. Cini-Castagnoli G. Diffusion of ^{37}Ar , Kr, HT in liquid argon between (84÷90) °K / Cini-Castagnoli G., Ricci F.P. // Nuovo Cimento. – 1960. – V.XV, N.5. – P. 795–805.

106. Naghizadeh J. Kinetic theory of dense fluids. X. Measurement and interpretation of self - diffusion in liquid Ar, Kr, Xe, and CH₄ / Naghizadeh J., Rice S.A. // J. Chem. Phys. – 1962. – 36. – P. 2710–2720.
107. van Loef J.J. The self-diffusion coefficient in argon at liquid densities / van Loef J.J. // Physics Letters A, – 1971. – V.35, 3. – P. 169–170.
108. Blanckenhagen P. Intermolecular vibrations and diffusion in water investigated by scattering of cold neutrons / Blanckenhagen P. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. - 1972. – V.76, N.9. – P. 891–903.
109. Искендеров С.М. Исследование процесса самодиффузии в воде методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов. / Искендеров С.М., Новиков А.Г. – Обнинск, ФЭИ-965, 1979. – 32 с. – (Препринт / ФЭИ-965, Обнинск).
110. Teixeira J. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures / Teixeira J., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.-H., Dianoux J. // Phys.Rev.A. – 1985. – V.31, N.5. – P. 1913–1917.
111. Lishchuk S.V. Why thermodynamic properties of normal and heavy water are similar to those of argon-like liquids? / Lishchuk S.V., Malomuzh N.P. and Makhlaichuk P.V. // Phys.Lett.A. – 2010. – 374. – P. 2084–2088.