

14.02

Модельная среда с тепловыми и транспортными свойствами жидкой воды

© А.А. Васин, А.А. Волков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: alexcampeones@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 декабря 2019 г.
В окончательной редакции 15 декабря 2019 г.
Принято к публикации 17 февраля 2020 г.

Рассмотрена модель френкелевской газо-твёрдотельной среды, состоящей из молекул H_2O и ионов H_3O^+ и OH^- , имеющей одинаковую с жидкой водой плотность и концентрацию частиц. Частицы совершают тепловое колебательно-диффузионное движение, в процессе которого сталкиваются, обмениваются протонами и взаимопревращаются. В предположении, что среда удерживается силами диполь-ионного взаимодействия, показано, что энтальпия испарения H , теплоемкость C , а также транспортные параметры среды — коэффициент самодиффузии D , вязкость η и теплопроводность θ — близки к справочным для жидкой воды во всем интервале ее существования (250–600 К).

Ключевые слова: вода, модель, энтальпия испарения, самодиффузия, вязкость, теплопроводность.

DOI: 10.21883/JTF.2020.09.49677.404-19

Введение

Свойства жидкой воды, несмотря на их долгое и интенсивное изучение, в полной мере не поняты и считаются аномальными. Проблеме посвящен тематический сборник 2016 года „Water — The Most Anomalous Liquid“ [1]. Для достижения понимания актуален поиск простых и физически ясных моделей: „Finding simple water models reproducing as many properties as possible constitutes an important subject of research“ [2]. В нашем поиске [3,4] мы обратились к идее Френкеля о газотвёрдотельном диффузионно-колебательном характере движения молекул в жидкостях [5]. С опорой на литературные данные [6] мы пришли к выводу, что свойства воды формируют на равных правах частицы трех типов — молекулы H_2O и ионы H_3O^+ и OH^- , которые совершают свободное тепловое движение, сталкиваются, обмениваются протонами и взаимопревращаются. Столкновительная передача протонов ведет к тому, что в среде надмолекулярно броуновски блуждают положительные и отрицательные заряды. Система зарядов имеет собственную степень свободы движения.

Модель противоречит принятому представлению о воде, как об ансамбле неделимых молекул H_2O , связанных плотной сеткой водородных связей [7], однако модель последовательна, непротиворечива и заслуживает проверки. Ниже мы анализируем тепловые и транспортные свойства описанной среды и находим их близкими к тем, которые присущи реальной жидкой воде.

1. Ион-молекулярная модель среды

Рассматривается среда, изображенная на рис. 1, с геометрическими параметрами жидкой воды: молекула-

ми-кружками диаметром $d = 2.8 \text{ \AA}$, разделенными расстоянием в четверть диаметра $\delta = 0.7 \text{ \AA}$ [6]. Среда представляет собой плотный газ частиц, состоящих из атомов кислорода с распределенными по ним случайным образом протонами: частица с двумя протонами — нейтральная молекула H_2O , а с 1 и 3 протонами — ионы H_3O^+ и OH^- . В результате тепловых соударений количество протонов в составе частицы изменяется, положительные и отрицательные заряды хаотически переходят от частицы к частице.

В основу динамики среды закладываем следующие постулаты.

1. В среде поддерживается зарядовый баланс:

$$(N_0 - N_i)/\tau_D = N_i/\tau_i, \quad (1)$$

где $N_0 = 3.3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ — полная концентрация частиц ($N_0 = \rho/m$, где $\rho = 1 \text{ kg/dm}^3$ — плотность воды и $m = 3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ — масса молекулы H_2O), N_i — суммарная концентрация ионов H_3O^+ и OH^- , τ_D и τ_i — времена жизни нейтральных и заряженных частиц.

2. Среднее расстояние между ионами L связано с концентрацией N_i условием плотной упаковки сфер:

$$L = (2^{1/2}/N_i)^{1/3}. \quad (2)$$

3. Ионы движутся по закону броуновской диффузии с пространственным параметром L , поддерживающим восстановление структуры ионов. С L сопрягается временной параметр τ , время восстановления ионной структуры. Это время принимается равным времени дебаевской релаксации τ_D . Коэффициент самодиффузии выглядит как $D = L^2/(12\pi\tau_D)$ (соотношение Смолуховского–Эйнштейна [8]) или с учетом (2), как

$$D = 2^{1/3}/(12\pi N_i^{2/3}\tau_D). \quad (3)$$

4. Дебаевская релаксация в воде, которая традиционно интерпретируется на языке диэлектрической проницаемости [9] в форме

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon_D(1 + i\omega\tau_D), \quad (4)$$

где $\Delta\epsilon_D$ — диэлектрический вклад и ϵ_∞ — суммарный вклад высокочастотных механизмов поляризации рассматривается в терминах динамической проводимости $\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega)$, где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m — диэлектрическая проницаемость вакуума.

5. На частотах, выше дебаевской частоты $1/\tau_D$, проводимость выходит на плато:

$$\sigma_D(\infty) = \epsilon_0\Delta\epsilon_D/\tau_D. \quad (5)$$

6. Предельная проводимость (5) считается электродинамическим отражением диффузии (3), и они связываются друг с другом соотношением Нернста–Эйнштейна [8]:

$$\sigma_D(\infty) = q^2N_iD/(k_B T), \quad (6)$$

где $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C — элементарный заряд и $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K — константа Больцмана.

В работах [3,4] нами показано, что система уравнений (1)–(6) исчерпывающе описывает диэлектрические спектры воды $\epsilon'(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ при комнатной температуре до частот 10^{13} Hz. Ниже мы распространяем этот подход на тепловые и транспортные свойства среды.

2. Тепловые свойства среды

На рис. 1 обращаем внимание на молекулярный мотив в виде иона, окруженного нейтральными молекулами H_2O . Четыре таких иона в клетке из соседей представлены в углах рисунка. При столкновении иона с нейтральной молекулой клетки лишний протон (или дырка от протона) может сменить хозяина (атом кислорода). Протон (дырка) перемещается тогда на границу клетки. Вместе с ним перемещается заряд, а за зарядом подтягивается поляризационная конфигурация диполей. В конечном счете, конструкция „ион в клетке из соседей“ воспроизводится на новом месте. С шагом в размер межкислородного расстояния l конструкция совершает броуновскую диффузию.

Скорость преобразования структуры связана с временем пролета молекулой межмолекулярного расстояния $\delta = 0.7l$, так, что при тепловой скорости молекулы воды ~ 640 m/s (при комнатной температуре) молекулярная динамика разворачивается в масштабе пикосекундных времен. При больших временах усреднения дипольные молекулы H_2O оказываются постоянно находящимися в полях притяжения однозарядных ионов H_3O^+ и OH^- . Средняя энергия притяжения E_{qp} выражается формулой электростатического ион-дипольного взаимодействия [10]. Умноженная на концентрацию частиц эта энергия $H = E_{qp}N_0$ является энергией связи всего ансамбля:

$$H = N_0E_{qp} = N_0qp/(4\pi\epsilon_0l^2), \quad (7)$$

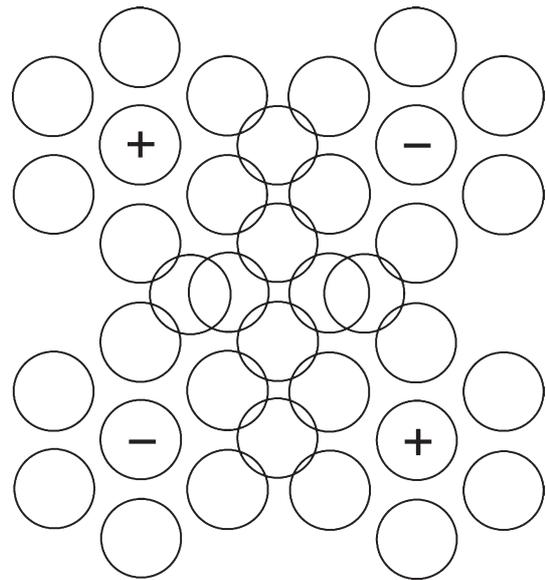


Рис. 1. Ион-молекулярная модель жидкой воды. Пустые кружки — нейтральные молекулы H_2O , кружки с плюсами — ионы H_3O^+ (H_2O с третьим лишним протоном), с минусами — ионы OH^- (с одним недостающим протоном). Наслоение кружков в центре рисунка символизирует трехмерность среды.

где $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C — элементарный заряд, $p = 6.14 \cdot 10^{-30}$ Cm — дипольный момент молекулы H_2O , l — межкислородное расстояние ($3.5 \cdot 10^{-10}$ m при комнатной температуре [6]). Величины l и N_0 предполагаем связанными условием плотной упаковки сфер $l = (2^{1/2}/N_0)^{1/3}$.

Энергию H считаем способной в динамике конвертироваться в кинетическую энергию колебаний иона в клетке из окружающих его центрально-поляризованных молекул H_2O . Проявлением этого механизма считаем инфракрасный пик поглощения на частоте 5 THz [4]. Энергию колебаний выражаем классической формулой

$$Q = (3/2)N_0\kappa\delta^2, \quad (8)$$

где $\kappa = m\omega_0^2$ — константа упругости осциллятора, $m = 3 \cdot 10^{-26}$ kg — масса атома кислорода, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ($\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}$ Hz — частота осциллятора), и $\delta = l - d$ — амплитуда осцилляций.

Учтем составной характер осциллятора и взаимопревращение молекул и ионов, для чего вводим два постулата: 1) увеличиваем в формуле (8) число степеней свободы осциллятора от стандартных 3 до n (под n понимаем число частиц, задействованных в работе осциллятора) и 2) раскладываем энергию H , в соответствии с принципом равномерного распределения энергии по степеням свободы, поровну между осциллирующими ионами и находящимися в поле их притяжения дипольными молекулами H_2O . На основании сказанного рассматриваем энергию H как сумму энергий 5-THz осцилляторов и записываем ее в форме двух равных по величине

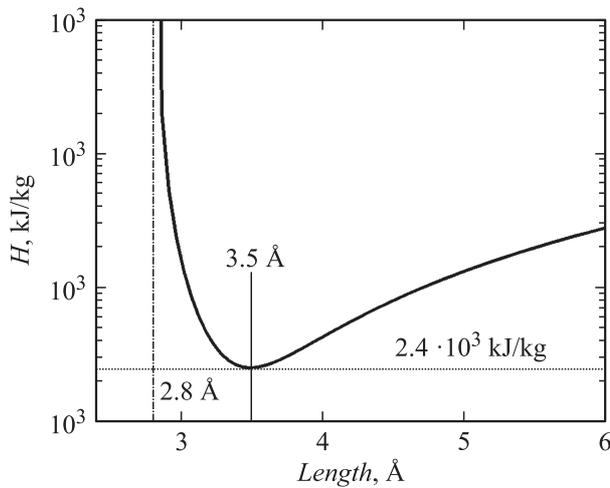


Рис. 2. Энергия связи ансамбля взаимопревращающихся заряженных и дипольных частиц в зависимости от расстояния между центрами частиц, рассчитанная по формуле (9).

слагаемых:

$$H = N_i [qp / (8\pi\epsilon_0\delta^2) + nk\delta^2 / 4], \tag{9}$$

где N_i — концентрация ионов такая, что $nN_i = N_0$.

График зависимости $H(l)$ по формуле (9) представлен на рис. 2. Он демонстрирует хорошо выраженный минимум. Параметры минимума — положение по l и минимальное значение H — близки по величинам соответствующим параметрам жидкой воды — расстоянию между атомами кислорода 3.5 Å и энтальпии испарения 2400 kJ/kg (при комнатной температуре) [6].

Второе слагаемое в формуле (9), растущее с ростом амплитуды осцилляций δ , считаем ответственным за накопление тепла Q . В таком предположении производная Q по температуре представляет собой теплоемкость, которая после преобразований приводится к виду [11]:

$$C = \pi^2 N_0 k_B. \tag{10}$$

3. Транспортные свойства среды

Диффузию в модели совершают частицы двух разных знаков. Движение считаем подобным исследованному в работе [12]. На этом основании диэлектрический отклик в форме (4) рассматриваем как результат решения уравнения движения (сильно заторможенного) частицы массой m с зарядом q под действием поля E в параболическом потенциале крутизной κ [3]:

$$m\gamma\dot{x} + kx = qE, \tag{11}$$

где частота соударений, γ — упругая константа потенциала. В измененной форме уравнение можно записать как $\dot{x} + x/\tau_D = \mu E$, где $1/\tau_D = \kappa/m\gamma$ — характерная частота релаксации и $\mu = q/m\gamma$ — подвижность частицы.

В такой записи фактор торможения $m\gamma$ напрямую связан с коэффициентом самодиффузии D : $m\gamma = k_B T/D$.

Сопрягаем с учетом размерности тормозящий фактор с вязкостью η : $m\gamma \sim \eta L$ и после преобразований по формулам (1)–(6) получаем

$$\eta_m = 12\pi k_B T N_i^{4/3} \tau_D (2^{1/2} N_0^{1/3}). \tag{12}$$

Подобным образом из того же набора параметров складываем выражение для теплопроводности:

$$\theta = N_i^{7/6} [T(12\pi k_B)^3 / (2^{2/3} N_0 m)^{1/2}]^{1/2}. \tag{13}$$

Другие возможные варианты выражений для η и θ , подходящие по размерности, не рассматриваем, так как они на порядки величин проигрывают выражениям (12) и (13) при сравнении расчета с экспериментом.

Для полноты картины выражаем через концентрацию ионов N_i электродинамический параметр $\Delta\epsilon$ — диэлектрический вклад в статическую диэлектрическую проницаемость дебаевской релаксации, полученный нами ранее в работе [13]:

$$\Delta\epsilon_D = (2N_i)^{1/3} q^2 \beta / (12\pi k_B T), \tag{14}$$

где $\beta \sim 2$ — коэффициент, учитывающий эстафетный характер переноса протонов.

4. Обсуждение

На рис. 3 и 4 все расчетные кривые (3), (7), (10), (12), (13) и (14) представлены в сравнении с экспериментальными данными для жидкой воды. Данные по H и C взяты

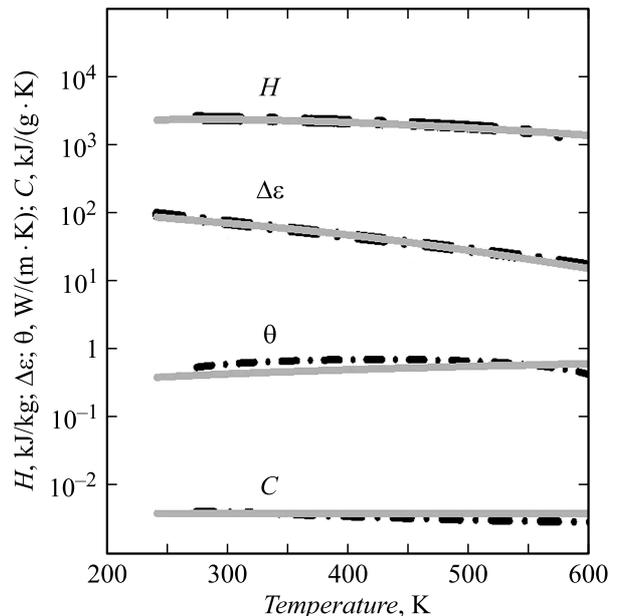


Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии испарения H , диэлектрического вклада $\Delta\epsilon$, теплопроводности θ и теплоемкости C . Черные линии — эксперимент для жидкой воды [14], серые линии — расчет сверху вниз по формулам соответственно (7), (14), (13) и (10) с общим для всех кривых $N_i = 2.3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

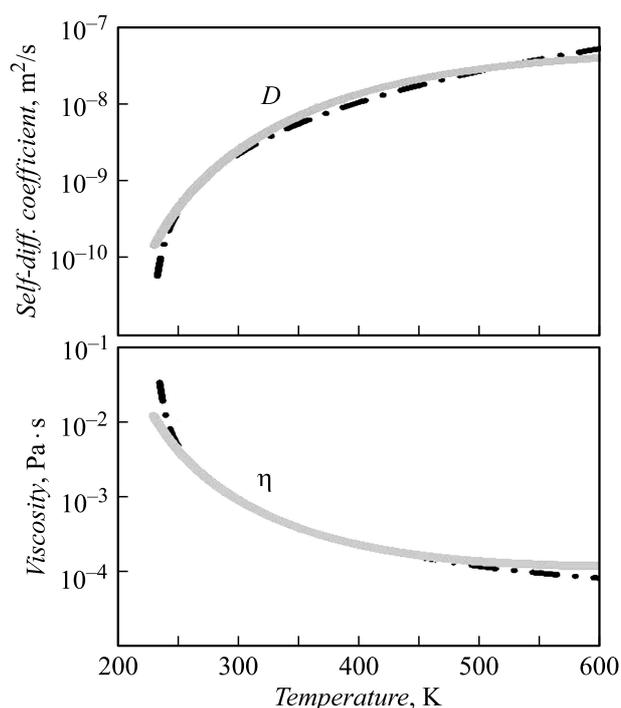


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии D и вязкости η . Черные линии — эксперимент для жидкой воды [14], серые линии — расчет сверху вниз по формулам, соответственно, (3) и (12) с общим для обеих кривых $N_i = 2.3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

из базы [11]; по D , η , θ и $\Delta\varepsilon$ — из релизов [14], и по τ_D — из работы [15]. Общей величиной для выражений (3), (12), (13) и (14) найдена независимая от температуры концентрация ионов $N_i = (2 \pm 1) \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Все расчетные кривые, как видно, хорошо ложатся на экспериментальные кривые в широком диапазоне температур.

Из совпадения расчетной H с энтальпией испарения воды заключаем, что ответственным за удержание молекул H_2O является ион-дипольное взаимодействие взаимопревращающихся ионов и молекул. В этом случае принятая для воды динамика сетки водородных связей заменяется столкновительной динамикой молекул и ионов. Связующая роль водородных связей переходит к кулоновским полям блуждающих зарядов, порожденных лишними или недостающими протонами в составе молекул H_2O . На временах, больших τ_D , быстро переходящие от молекулы к молекуле протоны обобществлены. Связь составляющих среду частиц родственна металлической (с обобществленными электронами).

Модель предполагает очень высокую концентрацию ионов, $N_i \sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$, и одновременно очень короткие времена жизни ионов ($\tau_i \sim 10^{-12} \text{ s}$) и нейтральных молекул H_2O ($\tau_D \sim 10^{-10} \text{ s}$). Этим модель противоречит принятому представлению, согласно которому концентрация ионов на 7 порядков меньше, а время жизни молекулы воды намного больше ($\sim 10 \text{ h}$ [16]).

Гигантская разница принятой для воды и полученной нами величин N_i объясняется тем, что в предлагаемой модели по-другому, чем принято, интерпретируется спектр поглощения жидкой воды. В терминах проводимости σ спектр поглощения воды (4) выглядит как ступенька с двумя горизонтальными полками — нижней σ_{dc} (10^1 – 10^7 Hz) и верхней σ_{ac} (10^{10} – 10^{13} Hz) [3]. Со времен Дебая концентрация ионов N_i неизменно исчисляется из проводимости нижней ступеньки $\sigma_{dc} = 5.5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ в предположении о независимом движении зарядов [8]. Малое значение проводимости напрямую пересчитывается в малое значение концентрации $N_i \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

В нашей модели частицы сильно взаимодействуют, они с пикосекундными временами сталкиваются и взаимопревращаются. Взаимодействия порождают экранировку, которая создает торможение для носителей тока и ведет к спаду проводимости σ на низких частотах. Определение концентрации частиц в этих условиях корректно только из данных высокочастотных измерений, когда отклик проводящих частиц коррелирован. Высокая проводимость верхней полки $\sigma_{ac} = 80 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ [4] дает высокую эффективную концентрацию N_i независимых носителей тока (ионов).

Отмечаем, что предлагаемый нами для жидкой воды сценарий, „the existence of many short-lived hydronium and hydroxide ions in water“, допускается молекулярно-динамическими симуляциями [16].

Заключение

Рассмотрена среда, электродинамические, тепловые и транспортные свойства которой в рамках естественных предположений качественно и во многом количественно повторяют свойства жидкой воды. По охвату описываемых параметров модель превосходит другие, нам известные.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ-19-0200446-А.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Pettersson L.G.M., Henschman R. H., Nilsson A.* // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 7459–7462. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00363
- [2] *Aragones J.L., MacDowell L.G., Vega C.* // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. P. 5745–5758. DOI: 10.1021/jp105975c
- [3] *Volkov A.A., Artemov V.G., Pronin A.V.* // Eur. Phys. Lett. 2014. Vol. 106. P. 46004 (1–6). DOI: 10.1209/0295-5075/106/46004

- [4] *Volkov A.A., Artemov V.G., Volkov Jr A.A., Sysyoev N.N.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 248. P. 564–568.
DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.071
- [5] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- [6] *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
- [7] *Маленков Г.Г.* // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. 5–35.
- [8] *Bockris J.O'M., Reddy A.K.N.* Modern Electrochemistry. 1. Ionics. NY.: Plenum Press, 1998. 770 p.
- [9] *Agmon N.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 1072–1080.
DOI: 10.1021/jp9516295
- [10] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 621 с.
- [11] *Волков А.А., Васин А.А., Волков А.А.мл.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 56–60.
DOI: 10.1134/S0367676520010329
- [12] *Stepisnik J., Mohoric A., Sersa I.* arXiv:1010.1175v1 (2010).
- [13] *Volkov A.A., Vasin A.A., Volkov A.A.Jr* // Ferroelectrics. 2019. Vol. 538. P. 83–88. DOI: 10.1080/00150193.2019.1569989
- [14] The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS). Releases. [Электронный ресурс]
URL: <http://www.iapws.org/release.html>
- [15] *Okada K., Yao M., Hiejima Y., Kohno H., Kajihara Y.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. P. 3026–3036.
DOI: 10.1063/1.477897
- [16] *Geissler Ph.L., Dellago C., Chandler D., Hutter J., Parrinello M.* // Science. 2001. Vol. 291. P. 2121–2124.
DOI: 10.1126/science.1056991