

02;03  
©1993

## МОДЕЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ В АССОЦИИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

*Г.А.Лятов, Ю.П.Свирко*

Описание термодинамических свойств воды и подобных веществ, молекулы которых вступают в водородные связи, затруднено даже в высокотемпературной (газовой) области. Вириальное разложение, например, неприменимо здесь из-за наличия конечного числа долгоживущих многочастичных ассоциатов сложной структуры. В конденсированной фазе термодинамика ассоциированных смесей еще более осложняется: это структурное упорядочение идет вместе с установлением присущего и простым (со сферически симметричным межмолекулярным взаимодействием) жидкостям [1] ближнего порядка. Расчет температурных зависимостей термодинамических параметров даже для простых жидкостей доступен пока только вычислительным методам молекулярной динамики [2], учет водородных связей небольшой энергии (порядка  $k_B T$ ) дополнительно включает также нерешаемую пока аналитически задачу протекания [3] в трехмерной нерегулярной структуре. Актуальным поэтому представляется развитие огрубленных моделей, правильно описывающих особенности термодинамики ассоциатов.

Представляется уместным предположение о том, что такие достаточно выраженные аномалии термодинамических параметров ассоциированных жидкостей, как температурные экстремумы теплоемкости и сжимаемости жидкой воды, лежащие вдали от переходов в твердую и газовую фазы (при 36.7 и 74.5° С соответственно), и максимумы коэффициента поглощения звука обусловлены еще одним фазовым переходом. В качестве параметра порядка здесь естественно возникает плотность числа межмолекулярных связей. Явному выделению характерных для фазовых переходов флуктуационных расходимостей может препятствовать, во-первых, зависимость массовой плотности от  $T$  и давления  $P$ , от которых должно зависеть и среднее число связей. Во-вторых, нетривиален вопрос и о экспериментальной реализации параметра порядка. Возможные подходы намечены в исследованиях водных растворов азинов [4-6] с двумя типами связей (водород-кислород и водород-азот); особо следует отметить типичный для фазовых переходов вид зависимости

частотного сдвига вынужденного рассеяния в крыле рэле-евской линии [5].

Наглядную модель перехода с числом связей в качестве параметра порядка дает огрубление типа среднего молекулярного поля. Рассматриваем среду из  $N$  молекул в объеме  $V$ , каждая из которых может образовывать до четырех водородных связей с ближайшими соседями (пример — молекулы воды с водородными связями  $\text{HO} \dots \text{H}$  [7]). Предполагаем, что образование одной связи уменьшает энергию молекулы на величину  $F_B$ , не зависящую от температуры и плотности, а вероятность  $b$  образования каждой связи не зависит от числа уже образованных ею связей. Долгоживущая связь с ближайшими соседями включает молекулу в молекулярный комплекс, масса которого больше массы свободной молекулы. Это дает основание приближению, в котором молекулы, образовавшие хотя бы одну связь, неподвижны. Связанный с тепловым движением вклад в давление определяют при этом только свободные молекулы. В этих предположениях статистическая сумма равна

$$Z_N = (N! / N_0! N_1! N_2! N_3! N_4),$$

$$\left\{ \left[ V(MT/2\pi^2)^{3/2} \right]^{N_0} / N_0! \right\} \exp \left( - \sum_{i=0}^4 (4-i) N_i E / k_B T \right). \quad (1)$$

Здесь  $M$  — масса молекулы,  $N_i$  — число молекул с  $i$  связями,  $N = \sum_{i=0}^4 N_i$ :

$$N_i / N = [4! / i! (4-i)!] b^i (1-b)^{4-i}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) и используя формулу Стирлинга, получаем свободную энергию  $F = -Nk_B T \ln(Z_N)$  в виде

$$F / N E t = -(1-b)^4 \ln[vt^{3/2}] - \psi(b) + (1-b)^4 - 4(1-b)/t, \quad (3)$$

где  $t = k_B T / E$  и объем  $V = (V/N)(EM/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ , а функция

$$\begin{aligned} \psi(b) = & -4(1-b)^4 \ln(1-b) - 4(1-b) \ln(1-b) - 4b \ln b - \\ & -4b(1-b) [b^2 + (1-b)^2] \ln 4 - 6b^2(1-b)^2 \ln 6 \end{aligned} \quad (4)$$

описывает энтропийный вклад. Равновесное значение  $b(v, t)$  определяем из условия  $\partial F / \partial b = 0$ :

$$4t(1-b)^3 \ln[vt^{3/2}] - t(\partial\psi/\partial b) + 4(1-b)^3 = 4. \quad (5)$$

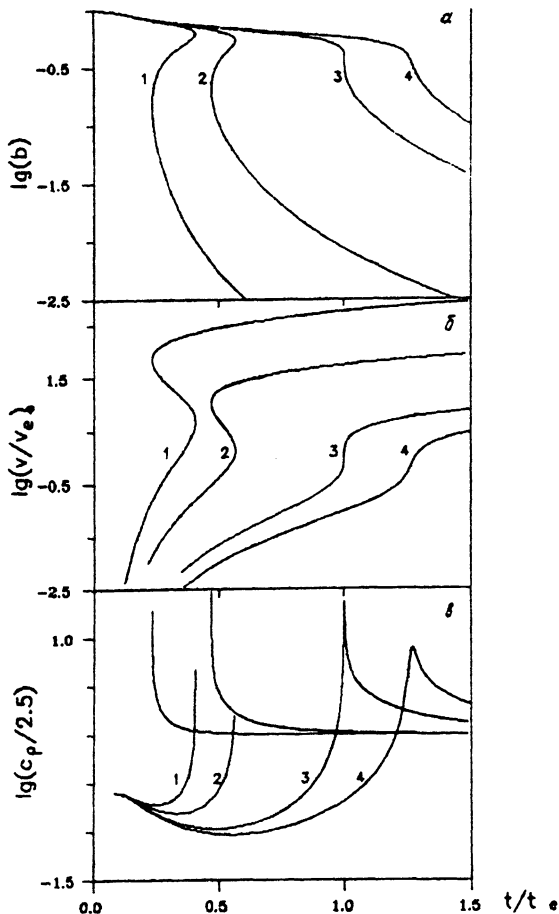


Рис. 1. Температурные зависимости числа связей  $b$  (а), удельного объема (б) и теплоемкости  $c_p$  (в) при  $p/p_c = 0.1$  (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4).

Нормированное давление  $p = (P/E)(2\pi\hbar^2/EM)^{3/2}$  жидкости находим из условия  $P = -(\partial F/\partial V)_T$ , используя (3,4):

$$p = (1 - b)^4 t/v, \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует неявная зависимость  $b(p, t)$ :

$$4t(1 - b)^3 \ln [t^{5/2}/p] = t(\partial\psi/\partial b) + 4. \quad (7)$$

Асимптотические решения (7) его естественны:  $b \simeq (p/t^{5/2})$  при  $t \gg 1$ ,  $b \simeq 1 - (1/4)\exp(-1/t)$  при  $t \ll 1$ . При конечных температурах зависимость  $b(t)$  неоднозначна — имеет место фазовый переход первого рода (рис. 1,а). Решение

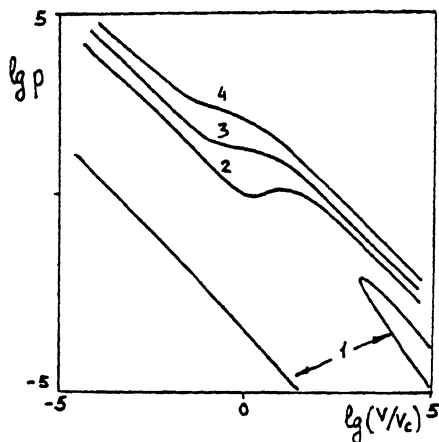


Рис. 2. Изотермы  $p(v)$  при  $t/t_c = 0.1$  (1),  $0.5$  (2),  $1$  (3),  $2$  (4).

системы уравнений  $(\partial f/\partial b)_{v,t} = (\partial^2 f/\partial b^2)_{v,t} = (\partial^3 f/\partial b^3)_{v,t} = 0$  дает критическую точку:

$$b_c = 0.3773, \quad t_c = 6.662, \quad \lg p_c = 1.482, \quad v_c = 0.0375, \quad (8)$$

в которой неоднозначность исчезает. Ниже критического давления точку фазового перехода определяет равенство значений потенциала  $G = F + PV$  на верхней и нижней ветвях зависимости  $b(t)$ .

Неоднозначность функции  $b(t)$  обеспечивает изотермы (рис. 2) и изобары (рис. 1, б) ван-дер-ваальсовского типа; температурной зависимости изобарической теплоемкости  $c_p = -t(\partial^2 g/\partial t^2)_p$  становится немонотонной (рис. 1, в) со скачком  $c_p$  в точке фазового перехода. При  $t \gg 1$  теплоемкость стремится к асимптотическому значению  $c_p = 2.5$  — при высоких температурах модель описывает одноатомный идеальный газ.

Таким образом, предложенная грубая модель описывает фазовый переход конденсации связей с критической плотностью их числа  $b_c = 0.3773$ . Критические значения температуры, давления и удельного объема, а также точки предсказываемых моделью аномалий теплоемкости (температура  $t(c_p = c_p^{\min}) = 0.2t_c$  при  $p = 0.1p_c$  (рис. 1, в)) при типичных значениях  $M = (10-10^2)m_p$  ( $m_p$  — масса протона)  $E_B = (1-10^2)$  КДж/моль ( $E_B = 25$  КДж/моль в  $H_2O$ ), лежат в той же области, что и критические параметры массовой конденсации (для воды, например,  $T_c = 647.25$  К,  $P_c = 220.53 \cdot 10^5$  Па,  $\rho_c = 0.4$  г/см<sup>3</sup> [7]). Поэтому уточнение

модели, во-первых, учитывающее ван-дер-ваальсов исключенный объем, может дать реалистичные предсказания для аномалий теплоемкости и сжимаемости, значения которых определяет интерференция двух фазовых переходов. Второе перспективное, на наш взгляд, уточнение предполагает использование сверхизлучательной модели типа [8] для описания связей. Естественно, наконец, обобщение введенной модели на случай бинарной системы (ассоциированные расслаивающие растворы) с двумя сортами связей.

### Список литературы

- [1] Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: ИЛ, 1961. С. 929.
- [2] Carrol M.N., Cheng C., Bader R.F.W. // Mol. Phys. 1988. V. 63. N 3. P. 387-405.
- [3] Соколов И.М. // УФН. 1986. Т. 150. В. 2. С. 221-256.
- [4] Бункин Ф.В., Давыдов М.А., Ляхов Г.А., Шупилов К.Ф., Шмаонов Т.А. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. В. 3. С. 963-966.
- [5] Давыдов М.А., Ляхов Г.А., Шупилов К.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физическая (в печати).
- [6] Гнедой С.А., Ляхов Г.А., Шупилов К.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 67. В. 1. С. 230-232.
- [7] Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975. С. 344.
- [8] Del Guidace E., Preparata G., Vitiello G. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 9. P. 1085-1088.

Институт общей физики РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
21 июля 1993 г.

---