

УДК 532.516.5:532.69

*В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев***СТРУКТУРА, ЩІЛЬНІСТЬ ТА В'ЯЗКІСТЬ ВОДИ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Проаналізовано можливості використання кластерної моделі води для оцінювання її в'язкості. В основу покладена відома структурна модель Неметі і Шерага. У спрощеному варіанті модель передбачає наявність у воді кластерних структур, що пов'язані водневими зв'язками, а також окремих молекул (мономолекул), що взаємодіють лише за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. У роботі дана оцінювання середнього розміру кластерів. Двома способами, виходячи з експериментальних залежностей в'язкості і щільності від температури, визначено вміст мономолекул в воді. У першому випадку спочатку з арреніусовської температурної залежності в'язкості, враховуючи експериментальну енергію активації $\sim 18,6$ кДж/моль ($0-30^\circ\text{C}$) і енергію дисперсійних взаємодій молекул води $\sim 7,4$ кДж/моль, оцінили співвідношення в'язкості води і мономолекул H_2O . Потім за допомогою зворотної формули Бетчелора, яка пов'язує в'язкість суспензії (кластерів) і дисперсійного середовища (мономолекул) з їх співвідношенням, оцінили об'ємний вміст останніх. З іншого боку, аналогічне оцінювання було зроблене, виходячи з щільності води, кластерів, які вважали подібними крижинкам, а також оцінювальній щільності мономолекул. Обидва оцінювання показали, що об'ємний вміст води, що не зв'язана в кластерах, не перевищує 9%. Зроблено висновок, що структура води швидше за все відповідає клатратній моделі, згідно з якою частина молекул H_2O переміщується в середину льодоподібних кластерів, а вакансії стабілізуються за рахунок $\text{H}_3\text{O}^+-\text{OH}^-$ пар.

Ключові слова: вода, в'язкість, щільність, структура, кластерна модель, клатратна модель.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-96-105

Вступ

Найважливішою характеристикою рідин та розчинів, яка визначає їх динамічні властивості як на мікро-, так і на макрорівнях, безумовно, є в'язкість. При цьому, особливо в випадку води, між різними рівнями виникають деякі невідповідності.

В'язкість води η більшості рідин зменшується за експоненціальним законом Арреніуса

$$\eta = A \exp \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

де E – енергія активації в'язкої течії; A – коефіцієнт пропорційності, R – молярна газова стала, T – абсолютна температура.

Для теоретичного розрахунку в'язкості води багатьма авторами приймаються різні значення коефіцієнта A і енергії активації. Наприклад,

Я. Френкель в розрахунках використовував величину енергії активації, що дорівнює $12,77$ кДж/моль, а Т. Erdei-Груз [1] приймав, що величина E дорівнює 36 кДж/моль, тобто, в три рази більше. Фізичний сенс коефіцієнта A був визначений Френкелем у 1959 р. Він уявляв молекулу рідини у вигляді кульки радіуса r , що підкорюється закону Стокса. З цього закону знаходиться рухливість молекул рідини. Останню можна зв'язати з коефіцієнтом самодифузії D за допомогою співвідношення Ейнштейна-Смолуховського та отримати залежність D від η :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (2)$$

де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Припускається, що механізм дифузії має

активаційний характер. Середній час перескоку $\tau = \tau_0 \exp[-E/(RT)]$ визначається періодом коливань в потенційній ямі τ_0 , який для міжмолекулярних взаємодій може бути прийнятий рівним 10^{-13} с, і енергією активації, що необхідна для подолання потенційного бар'єру. При цьому в коефіцієнті самодифузії $D = \langle \Delta r^2 \rangle / \tau$ та середньоквадратичне зміщення $\langle \Delta r^2 \rangle$ за час τ визначаються у тримірному просторі через довжину стрибка δ як $\langle \Delta r^2 \rangle = 6\delta^2$ [2]. В одновимірному випадку $\langle \Delta x^2 \rangle = 2\delta^2$. У підсумку, величина коефіцієнта A визначалася як

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi g \delta^2}. \quad (3)$$

Однак результати розрахунку в'язкості за прийнятими величинами більш ніж на порядок відрізняються від експериментальних значень в'язкості води.

Шапошник [3], використовуючи формулу (1) з «модифікованим» коефіцієнтом (3), отримав дуже гарне узгодження між експериментальними та теоретичними значеннями в'язкості води в діапазоні температур 0–100°C. «Модифікація» (3) зводилася до введення множника 3 в знаменник. При цьому величину енергії активації вважали рівною 19,3 кДж/моль, що приблизно дорівнює енергії водневого зв'язку (зв'язку двох молекул води в димері). Приймалося, що радіус молекули води $r = 0,174$ нм; відстань активованого стрибка $\delta = 0,35$ нм. Припускали, що час $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-14}$ пов'язано з деформаційними коливаннями в димерах (хвильове число ~ 1620 см $^{-1}$), що не цілком обґрунтовано.

В'язкість води залежить від її структури, тобто наявності водневих зв'язків. Особливість води добре ілюструє залежності температур кипіння T_K і плавлення T_P (в °C) ряду сполук H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te і H_2Po від їх молекулярної маси (рис. 1). Апроксимації зв'язку $T_{K,P}(M(H_2X))$, виключаючи воду, добре описується наступними лінійними залежностями: для температури кипіння і плавлення, відповідно

$$\begin{aligned} T_K &= 0,5596M - 80,796 \quad (R^2 = 0,9863), \\ T_P &= 0,2634M - 88,150 \quad (R^2 = 0,9639). \end{aligned} \quad (4)$$

Якщо екстраполювати отримані залежності до значення молекулярної маси води 18,01528 г/моль, то можна бачити, що температура фазового переходу «тверда фаза–рідина» повинна складати $-83,4^\circ\text{C}$, а температура кипіння близько $-70,7^\circ\text{C}$. Такі величини температур фазових

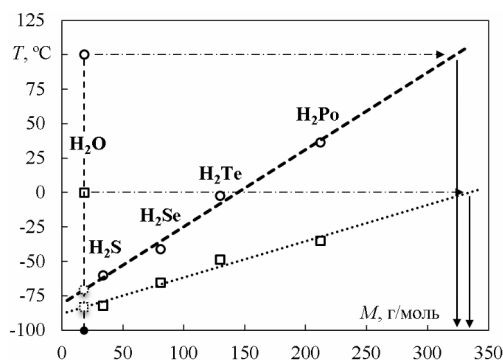


Рис. 1. Температури кипіння (кола) і замерзання (квадрати) води в порівнянні з іншими сполуками водню в залежності від їх молекулярних мас. Пунктирні маркери позначають температури, які мала б вода при відсутності водневих зв'язків. Стрілки опущені від перетинання ліній (4) з рівнями, що відповідають температурі 0 та 100°C на вісь абсцис показують, яку молекулярну масу повинна була б мати речовина, що замерзає та кипить при вказаних температурах

переходів вода мала б в тому випадку, якби подібно іншим речовинам зазначеного гомологічного ряду зв'язок молекул визначався б енергією Ван-дер-Ваальса. В [4] зазначається, що при розгляді води, як простої сукупності молекул H_2O , її питома вага повинна становити $1,84$ г/см 3 . Однак, при температурі 20°C і тиску 101325 Па питома вага води дорівнює $0,99823$ г/см 3 , а температура кипіння води 100°C , точніше $99,974^\circ\text{C}$.

До інших аномальних властивостей води відносяться зміна теплоємності і щільності зі зміною температури і аномально велика діелектрична проникність.

Для пояснення особливостей властивостей води В. Сазерленд (W. Sutherland, 1900) ще на початку XX сторіччя висловив ідею, що рідка вода побудована з частинок $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$, $(H_2O)_4$, ... і назвав їх, відповідно, дігідролем, тригідролем, тетрагідролем. Дж. Бернал і Р. Фаулер (J.D. Bernal, R.H. Fowler, 1933) припустили, що молекули води об'єднані водневими зв'язками в тетраедри. Свої моделі будови води в цей період і пізніше були запропоновані С. Катцовим (S. Katzoff, 1934), Дж. Поплом (J.A. Pople, 1950) та іншими.

Пізніше були розвинуті клатратна та кластерна моделі води. В клатратній моделі О. Самойлова (1957) вода розглядалася у вигляді просторово безперервної льодоподібної структури, всередині пустот якої розміщуються молекули води які не пов'язані водневими зв'язками. В роботах Л. Полинга (L. Pauling, 1959) була сфор-

мультимольова схожа модель, в якій мономолекули води розташовуються всередині структури, що подібна газогідратам. Тут і далі під мономолекулами мають на увазі молекули H_2O , не зв'язані з найближчими сусідами водневими зв'язками, але взаємодіють один з одним за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

На відміну від клатратної моделі, в кластерних моделях вільні мономолекули розташовуються поза упорядкованих асоціатів. Останні об'єднані водневими зв'язками, які існують досить короткочасно: 10^{-10} – 10^{-11} с, після чого руйнуються та утворюють нові об'єднання молекул. Ці процеси протікають кооперативно в короткоживучих групах молекул води, які отримали назву мерехтливих кластерів (H.S. Frank, W.Y. Wen, 1957). Близький порядок у взаємному розташуванні молекул при цьому зберігається на відстані до 10 Å. Збільшення щільності води зі зростанням температури від 0 до 4°C Я. Френкель (1959) також пов'язував з існуванням у воді двох рівноважних фаз – квазікристалічної (кластерів) і фази, що складається з газоподібних молекул.

Суттєвий внесок в розвиток кластерної моделі внесли роботи Х. Шерага з Г. Неметі (G. Nemethy, H.A. Scheraga, 1962) та з Дж. Гриффіцем (J.H. Griffith, H. Scheraga, 2004), які припустили, що вода складається з окремих льодоподібних структур з незаповненими порожнинами, які «плавають» у більш щільному середовищі з мономолекул води.

Модель Дж. Робінсона передбачає, що в воді існує суміш з кластерів малої і великої щільності, структура яких відповідає льоду I та льоду II, хоч утворення структури льоду II можливо при звичайних температурах і тисках.

Комп'ютерний розрахунок, що провели С. Тсаєм і К. Джордан для кластерів з $n=8$ – 20 молекул H_2O [5], показав, що найбільш стійкою «цеглинкою», яка створює кластери води, є об'єднання з 8 молекул води (нагадаємо, що кожна молекула води може взаємодіяти з оточуючими, утворюючи 4 водневі зв'язки). Такі структури зберігають значний дипольний момент і за рахунок водневих зв'язків і здатні об'єднуватися один з одним в великі кластери.

С. Зенін запропонував, що кластери води являють собою ієрархію правильних об'ємних структур, в основі яких лежить кристалоподібний «квант води», який складається з 57 молекул води, що взаємодіють між собою за рахунок вільних водневих зв'язків. При цьому квант води в свою чергу складається з 4 додекаедрів (правильних 12-гранників з 14 молекул в кожному).

Вода, на думку С. Зеніна, на 80% складається з таких елементів, 15% – кванти-тетраедри і 3% – молекули води, не пов'язані водневими зв'язками. Цим він пояснює, наприклад, високу плинність рідини, що складається з величезних полімерів [6].

У міру розвитку експериментальної техніки, методів нейтронної і рентгенівської дифракції, комбінаційної спектроскопії, комп'ютерного моделювання (молекулярної динаміки) і накопичення нових даних пропонуються і інші моделі, що в тій чи іншій мірі описують властивості рідкої води.

Зокрема, експериментально встановлено наявність в воді гігантських гетерофазних кластерів, розміри яких можуть досягати від 10 до 100 мкм і які перемежовані з менш впорядкованими ділянками. Це відповідає кластерній теорії будови води. З підвищенням температури розміри і концентрація вмісту гігантських гетерофазних кластерів у воді зменшується [7].

Таким чином, існування в воді упорядкованих структур (кластерів) не викликає сумніву; вони підрозділяються на мікрокластери, що складаються з 6–20 молекул, малі (80–100 молекул) та гігантські гетерофазні кластери, до складу яких входить 10^{10} – 10^{13} молекул. Такі кластери, як фрагменти води зі зміненою структурою, слід розглядати в якості нової фази, що має свою поверхню, заряд, потенціал і подвійний електричний шар.

Наявність кластерів у воді за рахунок кооперативної взаємодії між водневими зв'язками може сприяти міграції протона за естафетним механізмом [8]. Дійсно, ефект тунелювання заряду без перенесення маси уздовж поверхні розділу фаз газ/рідина був виявлений і вивчений. Показано, що величина питомої електропровідності в плівках товщиною 200 нм збільшується приблизно в 200–300 разів у порівнянні з об'ємною [9].

Резюмуючи результати обговорення наведених моделей будови води можна відзначити наступне:

- молекули води об'єднані водневими зв'язками в квазікристалічні пухкі структури (кластери), в результаті чого щільність води менше 1,84 г/л, як слід було б очікувати для мономолекул води, об'єднаних силами Ван-дер-Ваальса;
- кластери визначають температуру кипіння і замерзання води;
- навколо кластерів може знаходитися різна кількість щільних мономолекул, здатних проникати в порожнечі кластера з утворенням клат-

рата;

– кластер можна уявити як окрему фазу, що відокремлена межею від оточуючих молекул води.

Метою даної роботи є теоретичний аналіз в'язкості води, яка може розглядатися як суспензія, що складається як з мономолекул (дисперсійне середовище), так і кластерів (дисперсна фаза).

Результати та обговорення

Оцінка кількості молекул води в кластерах

Вище, використовуючи рис. 1, ми оцінили, які температури кипіння і плавлення повинна була б мати вода при відсутності водневих зв'язків. Припустивши, що в воді існують виділені кластери, пов'язані з аналогічними групами молекул лише дисперсійними взаємодіями, оцінимо число молекул в таких кластерах.

Відповідно до рівняння (4), температури плавлення 0°C повинна відповідати речовина з молекулярною масою 325 г/моль, тобто кластер, що складається приблизно з 18 молекул H₂O. Аналогічні оцінки за допомогою формули (4) для 100°C дають молекулярну масу кластера, рівну 333 г/моль, що відповідає приблизно такому ж числу молекул. Такі кластери не суперечать описаним в літературі і належать до мікрокластерів. Те, що числа молекул в кластерах оцінені за T_к і T_п, виявилися рівними, може свідчити про те, що в межах 0–100°C базова структура рідини не змінюється.

Оцінювання частки мономолекулярної води виходячи з в'язкості

На рис. 2 наведено графік залежності в'язкості води від температури, побудований на основі даних [10], та його апроксимація експоненціальними функціями. Відповідний графік залежності логарифма в'язкості від оберненої температури, точніше від 1/(RT), що дозволяє при апроксимації відразу отримати енергію активації, показаний на рис. 3.

На ділянці 0–30°C та при 65–95°C криві добре апроксимуються експоненціальними залежностями відповідно:

$$\eta = 0,48 \cdot \exp \frac{18,6}{RT} \quad \text{і} \quad \eta = 4,26 \cdot \exp \frac{13,0}{RT}. \quad (5)$$

Тобто, при низьких температурах енергія активації E=18,6 кДж/моль, а при наближенні до точки кипіння вона становить 13,0 кДж/моль. Ці величини близькі до використовуваних в роботі В. Шапошника [3]. При цьому, величина предекспоненційного множника має значно

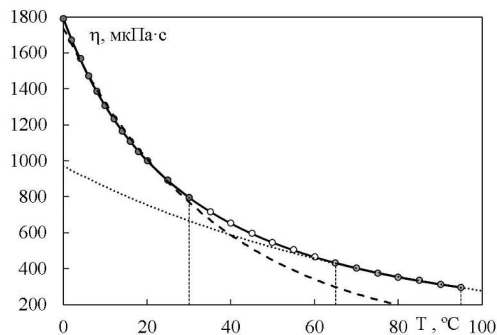


Рис. 2. Залежність в'язкості води від температури і її апроксимація експоненціальними залежностями (3) по точках в діапазонах 0–30 та 65–95°C

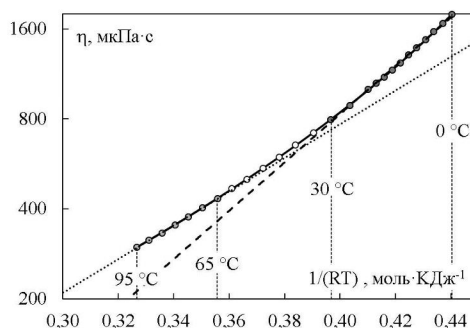


Рис. 3. Залежність в'язкості в логарифмічній шкалі від оберненої температури в одиницях 1/(RT)

більше значення при високих температурах. Таким чином, для води залежність в'язкості від температури задовольняє рівнянню (1) у відносно обмеженій ділянці. Це пов'язано, швидше за все, з тим, що при зміні температури змінюється і час, і відстань стрибка молекул, тобто, величина коефіцієнтів, а також енергії активації.

Розглянемо модель, яка передбачає, що вода складається з суміші кластерів різних розмірів і мономолекул води. Кластери розглядаються як окрема фаза, що дозволяє уявити воду, як суспензію. При цьому мономолекули виступають в ролі дисперсійного середовища, а кластери – дисперсної фази. При малому вмісті дисперсної фази для таких систем використовується рівняння Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \varphi \right), \quad (6)$$

де η – в'язкість двофазної води; η_0 – в'язкість дисперсного середовища; φ – об'ємна частка кластерів.

Для оцінки в'язкості мономолекулярної

води, як дисперсійного середовища, прийемо, що мономолекулярну воду можна розглядати як неструктуровану рідину, молекулярні взаємодії в якій визначаються силами Ван-дер-Ваальса. Розглянемо співвідношення в'язкості води і дисперсного середовища, використовуючи формулу (1). Прийемо, що енергія активації в'язкості в мономолекулярній воді дорівнює енергії міжмолекулярної взаємодії, яка визначається дисперсійними силами Ван-дер-Ваальса. Згідно з теоретичними оцінками [4] ця енергія для води (льоду) лежить в межах 1,2–2,7 ккал/моль (5,0–11,3 кДж/моль). В роботі [11] шляхом експериментального визначення вільної енергії випаровування та перенесення води в різні неполярні рідини було встановлено, що енергія Ван-дер-Ваальса, яка припадає на одиницю поверхні молекул, є величиною постійною, не залежить від рідини і дорівнює $\varepsilon=0,3$ кДж/(моль·Å²). Якщо прийняти радіус молекул H₂O $r_0=1,4$ Å, енергію Ван-дер-Ваальса води можна оцінити як $E_0 = \varepsilon S_0 = \varepsilon(4\pi r_0^2) = 7,4$ кДж/моль. Використаємо останню величину як оцінку енергії активації в'язкості для мономолекулярної води. Вважаємо, що передекспоненційні множники, як менш впливові та такі, що мають близьку природу, наближено однакові $A_0 \approx A$. Тоді маємо наступне співвідношення:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A \exp(E/RT)}{A_0 \exp(E_0/RT)} \approx \exp\left(\frac{E - E_0}{RT}\right), \quad (7)$$

з якого випливає, що при $E=18,6$ кДж/моль, тобто поблизу 0°C ($RT \approx 2,27$ кДж/моль) відношення становить ~ 139 , а поблизу точки кипіння 100°C ($RT \approx 3,10$ кДж/моль), де $E_0=13,0$ кДж/моль, $\eta/\eta_0 \sim 37$. Таке зменшення відношення η/η_0 пов'язано з швидким падінням η з температурою. В середньому η/η_0 становить близько 90, що вказує на те, що частка мономолекулярної води

вкрай мала і не визначає в'язкості води, а формулу Ейнштейна (6), яка справедлива при $\varphi < 0,3$, використовувати не можна. Швидше за все, молекули води, які не пов'язані водневими зв'язками, знаходяться всередині порожніх структурованої води, що відповідає не кластерній, а клатратній моделі.

Для більш концентрованих суспензій може використовуватися формула Г. Бетчелора (G.K. Batchelor, 1976) [12]:

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi + b\varphi^2), \quad (8)$$

яка враховує взаємний вплив пар наночастинок. Однак отримані теоретично параметри a та b , як показують експерименти, мають значно менші значення, ніж ті, які виходять при апроксимації результатів дослідів виразом (8). Параметри a та b для різних суспензій з наночастинами, які розглянуті в роботі [12], наведені в таблиці. У таблицю додані значення об'ємної долі наночастинок (y %), для яких здійснювали експерименти, та середній розмір частинок дисперсної фази.

Як видно з таблиці, середні значення параметрів a та b мають величину порядку 10 і 100, відповідно.

Скориставшись формулою (8) і вважаючи, що $\eta/\eta_0 \sim 50$, можна оцінити об'ємну частку кластерів у воді. Як випливає з рівняння (8), величина φ при врахуванні того, що $a^2 \sim b$, а $\eta/\eta_0 \gg 1$, може бути знайдена як

$$\varphi = \frac{a}{2b} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{b}{a^2} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right)} - 1 \right) \approx \sqrt{\frac{1}{b} \frac{\eta}{\eta_0}} \approx \sqrt{\frac{1}{100}} 50 \cong 0,7. \quad (9)$$

Теоретичні та експериментальні параметри формули Бетчелора (8) для різних суспензій наночастинок (φ, % – діапазон об'ємної частки наночастинок)*

Речовина наночастинок	Розчинник	Середній розмір, нм	a	b	φ, %
Теоретична формула Бетчелора					
TiO ₂	етиленгліколь	25	10,6	112,36	0–8
TiO ₂	вода	27	5,45	108,2	0–4,35
Cu	вода	–	3,645	468,72	–
Al ₂ O ₃	вода	<100	7,3	123	0–10
Fe ₂ O ₃	вода	67	18,64	248,3	

* Примітка: Дані в таблиці уточнені за першоджерелами, наведеними в [12].

Як видно з цього оцінювання, об'ємна частка кластерів становить ~70%, що додатково підтверджує непридатність моделі «мономолекулярної води» для опису в'язкості і інших динамічних властивостей.

Оцінювання частки молекулярної води на основі температурної залежності щільності

Структура води повинна бути пов'язана з її щільністю. З використанням кластерної теорії розглянемо зміну будови води в точці фазового переходу лід–вода. Як показує температурна залежність зміни молярного об'єму H_2O з температурою (рис. 4), його величина при $0^\circ C$ стрибком зменшується від $19,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ (щільність близько $0,92 \text{ г}/\text{см}^3$) до $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ (щільність $1 \text{ г}/\text{см}^3$).

Зменшення об'єму і збільшення щільності води в цьому випадку можна пояснити наступним чином. З підвищенням температури відбувається руйнування гігантських кластерів зі структурою льоду (щільність льоду $0,92 \text{ г}/\text{см}^3$) з утворенням кластерів менших розмірів і деякої частини мономолекул. Ці молекули можуть впроваджуватися в порожнини структури, або утворювати власну фазу мономолекул з більшою щільністю, завдяки чому підсумкова щільність рідкої води при $0^\circ C$ становить близько $1 (0,9998 \text{ г}/\text{см}^3)$.

Уявімо що вода щільністю ρ_w складається з двох фаз: льодоподібних кластерів з щільністю ρ_i , об'ємна частка яких дорівнює $\phi_i = V_i/V_0$, і мономолекулярної води щільністю $\rho_m = 1,84 \text{ г}/\text{см}^3$ [4], об'ємна частка якої $\phi_m = V_m/V_0$, де $V_0 = V_i + V_m$ загальний обсяг води, а V_i, V_m – об'єми, що займають льодоподібні кластери та мономолекули H_2O , відповідно. Тоді можна записати:

$$\rho_i = \phi_i \rho_i + \phi_m \rho_m, \quad (10)$$

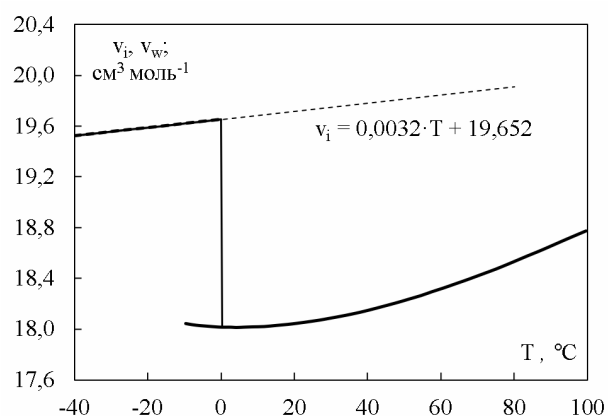


Рис. 4. Залежність молярного об'єму води (нижня крива) і льоду від температури

звідки, враховуючи що $\phi_i + \phi_m = 1$, для об'ємної частки мономолекулярної води маємо

$$\phi_m = \frac{\rho_w - \rho_i}{\rho_m - \rho_i}. \quad (11)$$

Виражаємо щільність рідкої води і льодоподібних кластерів через молекулярну вагу $M = M(H_2O) = 18,01528 \text{ г}/\text{моль}$ та молярний об'єм льодоподібних кластерів v_i і води v_w . Таким чином, маємо:

$$\phi_m = \frac{\frac{M}{v_w} - \frac{M}{v_i}}{\rho_m - \frac{M}{v_i}}. \quad (12)$$

Щоб оцінити температурну залежність $\phi_m(T)$, апроксимуємо дані, що лежать в основі рис. 4, поліномами. Для води маємо:

$$v_w(T) = 18,01812927 - 0,00115182T + 0,00012621T^2 - 0,00000040T^3. \quad (R^2 = 1). \quad (13)$$

Температурна залежність молярного об'єму льоду добре апроксимується лінійною залежністю

$$v_i(T) = 19,652160 + 0,003199T \quad (R^2 = 0,9998). \quad (14)$$

Екстраполюючи останню залежність на льодоподібні кластери (рис. 4) і підставляючи (13) та (14) в (12), при припущенні, що щільність мономолекулярної води не сильно змінюється в межах $0-100^\circ C$, отримуємо графік залежності об'ємної частки мономолекулярної води в залежності від температури (рис. 5).

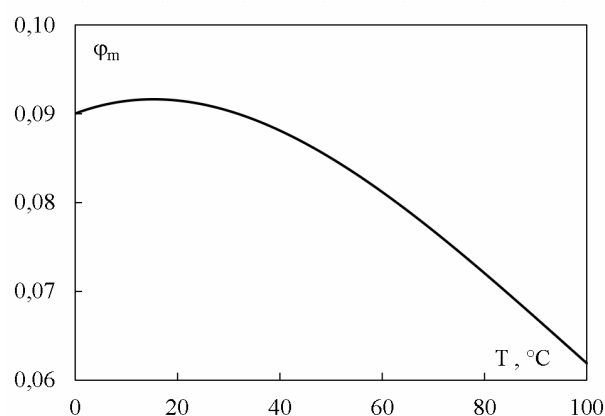


Рис. 5. Зміна об'ємної частки мономолекулярної води в залежності від температури

Отриманий діапазон частки об'єму, що займають мономолекули (0,06–0,09) за порядком величини збігається з даними С. Зеніна [6], відповідно до яких частка мономолекул становить 0,03 від їх загальної кількості. При такій кількості мономолекул уявити воду у вигляді окремих кластерів, що плавають серед мономолекул як в дисперсійному середовищі, практично неможливо. Якщо окремі ділянки мономолекулярної води існують, то вони відносно невеликі. При цьому частка ділянок мономолекулярної води зменшується з ростом температури.

Для уточнення уявлень про змінення частки мономолекулярної води розглянемо залежність щільності рідкої води від температури (рис. 6). З рисунка видно, що коефіцієнт об'ємного температурного розширення води (кут нахилу дотичної) змінюється від майже нуля (біля 0°C) до $\sim 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ (при $\sim 100^\circ\text{C}$). Причому, як можна бачити з нахилу ліній апроксимації, при температурах 75–100°C, значення коефіцієнта стабілізується. Така поведінка може бути пов'язана: а) з об'ємним розширенням води, та/або б) зі зменшенням частки мономолекулярної води, оскільки молекули H_2O в цьому стані займають менший об'єм, а також в) з переміщенням мономолекулярної води в середину льодоподібних кластерів.

При звичайній поведінці (варіант (а)) слід було б чекати простого розширення рідини, що не пояснює низького, навіть від'ємного (в діапазоні 0–4°C), значення коефіцієнта об'ємного температурного розширення.

Якщо припустити, що має місце варіант (б), то виникає питання щодо стабільного існування мономолекулярної води. Для переходу води

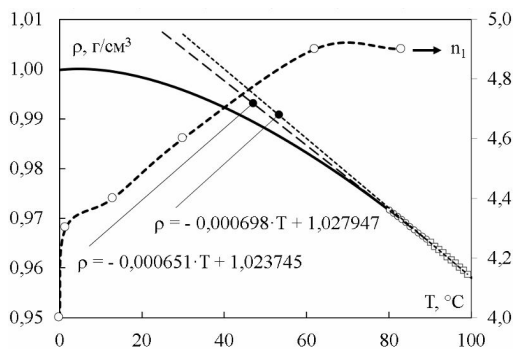


Рис. 6. Залежність щільності води від температури (суцільна лінія) і її апроксимація лінійними залежностями на ділянці 80–89°C (кола) і 90–99°C (квадрати), а також число n_1 молекул в першій координаційній сфері (пунктир) згідно з даними [13]

в такий стан треба розірвати чотири водневі зв'язки, що узгоджується з високою температурою правління (рис. 1), але в оточенні часток з ненасиченими водневими зв'язками така структура повинна швидко релаксувати в початковий стан.

Варіант (в) дозволяє пояснити картину, яка спостерігається. В діапазоні температур 0–10°C в структурі води домінують льодоподібні кластери. Завдяки їх ажурній структурі (див., наприклад, [4], а також рис. 7), яка утворюється гексагональними кільцями з молекул H_2O , пов'язаних водневими зв'язками, такі кластери мають «порожнини», в яких можуть розміщуватися не пов'язані водневими зв'язками молекули води, та «канали», по яких ці молекули можуть переміщуватися.

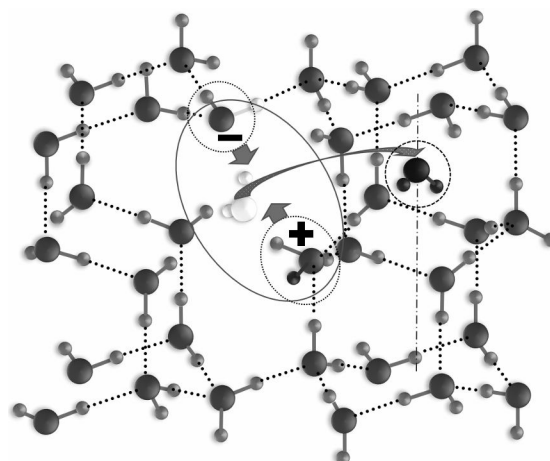


Рис. 7. Перехід мономолекули в льодоподібний кластер та стабілізація вакансії за рахунок утворення заряджених пар

Слід також відмітити, що в «порожнини» можуть потрапити лише мономолекули, оскільки в льодоподібних кластерах усі внутрішні водневі зв'язки насичені. Формування клатратів лід-мономолекула підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу [13], згідно з якими число найближчих сусідів n_1 в воді збільшується з підвищенням температури з 4 (лід) майже до 5 (рис. 6). При підвищенні температури льодоподібні кластери розширюються [13] та частково руйнуються, на що вказує поведінка n_1 при температурах $>60^\circ\text{C}$.

Щоб перейти в льодоподібний кластер, як показано на рис. 7, мономолекула H_2O повинна пройти скрізь кільце з 6 молекул води. При цьому може знадобитися додаткова енергія активації. Оцінимо її. Взаємодія мономолекули з

кільцем при зближенні визначається силами відштовхування електронних оболонок та силами Ван-дер-Ваальса, енергія яких плавно зменшується при віддаленні як $1/r^6$. Використаємо потенціал Леннард–Джонса як потенціал взаємодії:

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{00}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{00}} \right)^6 \right] \quad (15)$$

з параметрами $\sigma=3,166$ Е, $\varepsilon=0,65$ кДж/моль, що зазвичай використовуються в SPC (Simple Point Charge) моделі води (див., наприклад, [14]). Параметр r_{00} позначає відстань між атомами кисню в різних молекулах води. Кулонівську складову взаємодії, що відповідає за водневі зв'язки, в даному випадку ми не враховуємо.

Згідно з даними [13] середня відстань r_{00} між найближчими молекулами H_2O для льоду дорівнює $2,76$ Å ($0^\circ C$), а у воді при збільшенні температури зростає з $2,92$ Å ($13^\circ C$) до $3,05$ Å ($82^\circ C$). Припустимо, що молекули води розташовані в формі правильного шестикутника, а мономолекула проходить через його центр. Тоді, враховуючи адитивність взаємодій, отримуємо для оцінки енергії активації переходу в льодоподібний кластер $E_a \approx 6U$ наступні значення: при $13^\circ C$ – $15,8$, а при $82^\circ C$ – $4,9$ кДж/моль. Звичайно, при врахуванні додаткової кулонівської та поляризаційної взаємодії ці значення зменшаться. Відмітимо, що різниця між енергіями активації переходу для зазначених температур складає $\Delta E \approx 10,9$ кДж/моль, що по порядку і знаку близько до відповідної різниці енергій активації в'язкості $\Delta E \approx 5,6$ кДж/моль (формули (5)).

В [4] наведено дані згідно з якими у випадку, коли тиск перевищує значення 30 МПа, а питомий об'єм води зменшується до величин $< 0,9$ см³/г, коефіцієнт об'ємного температурного розширення води в усьому діапазоні $0-100^\circ C$ перестав залежати від температури і тиску. Його значення фіксується приблизно на рівні $0,4 \cdot 10^{-3}$ 1/ $^\circ C$. Така поведінка теж узгоджується з припущенням (в). При великому тиску розмір ґраток льоду зменшується і мономолекули не можуть потрапити в середину.

З іншого боку процес (в) передбачає утворення порожнини (вакансії) в структурі води. Така порожнина, внаслідок розриву водневих зв'язків, повинна бути нестабільною. Можна, однак, припустити, що внаслідок перенесення

протона по ланцюгу водневих зв'язків на протилежних сторонах порожнини утворюються заряджені пари H_3O^+ та OH^- (рис. 7), завдяки кулонівській взаємодії яких система стабілізується, а розмір порожнини декілька зменшується. Якщо б мало місце швидке схлопування порожнин, слід було б очікувати ще більшого зростання щільності при правлінні льоду. Про можливість же перенесення заряду та формування іонних пар свідчать сучасні дані по діелектричній проникності та активній провідності води та льоду в широкому частотному (від декількох Гц до сотні ГГц) діапазоні [15]. Встановлено, що при збільшенні частоти від 10^6 до 10^{10} Гц електропровідність води збільшується майже на вісім порядків і досягає значення $\sim 10^2$ См/м, що опосередковано підтверджує запропоновану схему.

Висновки

Підводячи підсумок наведеним вище даним, ми можемо запропонувати наступні уявлення про структуру води, її щільність і в'язкість.

1. Властивості води більше відповідають клатратній моделі її будови.

2. В'язкість води визначається опором зсуву кластерів різних розмірів.

3. Не всі водневі зв'язки в кластері енергетично рівноцінні. При підвищенні температури слабкі зв'язки розриваються в першу чергу, в результаті чого великі кластери руйнуються і утворюються як більш стійкі кластери менших розмірів, так і окремі мономолекули.

4. Найбільш стійким є кластер, який складається в середньому приблизно з 18 молекул, що впливає з аномальних значень температури кипіння та замерзання води.

5. Припускається, що мономолекули, які утворюються при плавленні переходять в льодоподібні кластери і формують клатратні структури «льод–мономолекула H_2O ». Щільність води збільшується.

6. При збільшенні температури комірки льодоподібних кластерів розширюються, а енергія активації процесу проникнення мономолекули в середину кластерів зменшується. При чому зменшення енергії активації проникнення координується зі зменшенням енергії активації в'язкості.

7. Порожнини (вакансії), що виникають в структурі води після переходу мономолекул в льодоподібні кластери можуть стабілізуватися та стискатися завдяки утворенню заряджених пар $H_3O^+ - OH^-$, що пояснює підвищену щільність води в порівнянні з льодом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Erdey-Gruz T. Transfer phenomena in aqueous solutions. – New York: John Wiley & Sons, 1974. – 512 p.
2. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. – New York: Springer. – 2007. – Vol.155. – 654 p.
3. Шапошник В.А. Анализ температурной зависимости вязкости воды // Вестник ВГУ, Сер. Химия, биология, фармация. – 2004. – № 1. – С.101-104.
4. Eisenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. – Oxford: Clarendon press, 2005. – 296 p.
5. Tsai C.J., Jordan K.D. Theoretical study of the (H₂O)₆ cluster // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol.213. – P.181-188.
6. Зенин С.В., Тяглов Б.В. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах // Журн. физ. хим. – 1994. – Т.68. – № 3. – С.500-503.
7. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // Химия и технол. воды. – 2008. – Т.30. – № 2. – С.150-158.
8. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды / В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроежкин, В.В. Маляренко // Химия и технол. воды. – 2007. – Т.29. – № 1. – С.3-17.
9. Влияние толщины слоя электролита на его электропроводность / В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, Д.В. Короляничук, А.А. Вчерашняя // Вопросы химии и хим. технол. – 2010 – № 1 – С.194-198.
10. Wagner W., Kretschmar H.J. International steam tables: properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97. – Berlin: Springer, 2008. – 391 p.
11. Hunter C.A. Van der Waals interactions in non-polar liquids // Chem. Sci. – 2013. – Vol.4. – No. 2. – P.834-848.
12. Рудяк В.Я. Современное состояние вязкости наножидкостей // Вестник НГУ. – 2015. – Т.10. – № 1. – С.5-23.
13. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1970. – 328 p.
14. Lee S.H., Kim J. Transport properties of bulk water at 243–550 K: a comparative molecular dynamics simulation study using SPC/E, TIP4P, and TIP4P/2005 water models // Mol. Phys. – 2019. – Vol.117. – No. 14. – P.1926-1933.
15. Artemov V.G., Ryzhkin I.A., Sinitsyn V.V. Similarity of the dielectric relaxation processes and transport characteristics in water and ice // JETP Lett. – 2015. – Vol.102. – No 1. – P.41-45.

Надійшла до редакції 22.01.2021

STRUCTURE, DENSITY AND VISCOSITY OF WATER

V.G. Nefedov *, V.V. Matveev

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: vnefedov@i.ua

We analyzed the possibilities of the use of the cluster model of water to assess its viscosity. The Nemethy-Scheraga model was used in our study. In a simplified version, this model implies the presence of water cluster that are linked by hydrogen bonds as well as individual molecules (monomolecules) interacting only by van der Waals forces. The paper gives an estimation of average cluster size. Based on the experimental temperature dependences of viscosity and density, the content of monomolecules in water was approximately determined. In the first case, the ratio of the viscosity of water to monomolecules was estimated from the inverse Arrhenius temperature dependence of viscosity by considering experimental activation energy $\sim 18.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (0–30°C) and energy of dispersion interactions $\sim 7.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Then, the volumetric content of monomolecules was estimated by using the inverse Betchelor's formula, which relates the viscosity of the suspension (clusters) and dispersion medium (monomolecules) to their ratio. On the other hand, a similar estimation was performed based on the density of water, clusters that were considered similar to ice floes, and the estimated density of monomolecules. Both estimates showed that the volumetric content of water not bound into clusters does not exceed 9%. It was concluded that the structure of water most likely corresponds to the clathrate model, according to which some of the H₂O molecules move into the middle of ice-like clusters, and vacancies are stabilized by H₃O⁺–OH[–] pairs.

Keywords: water; viscosity; density; structure; cluster model; clathrate model.

REFERENCES

1. Erdey-Gruz T. *Transport phenomena in aqueous solutions*. New York: Wiley; 1974. 512 p.
2. Mehrer H. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Berlin: Springer; 2007. 654 p. doi: 10.1007/978-3-540-71488-0.
3. Shaposhnik VA. Analiz temperaturnoi zavisimosti vyazkosti vody [Analysis of the temperature dependence of water viscosity]. *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Khimiya, Biologiya, Farmatsiya*. 2004; (1): 101-104. (in Russian).
4. Eisenberg D, Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford: Clarendon Press; 2005. 296 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198570264.001.0001.
5. Tsai CJ, Jordan KD. Theoretical study of the (H₂O)₆ cluster. *Chem Phys Lett*. 1993; 213: 181-188. doi: 10.1016/0009-2614(93)85438-T.
6. Zenin SV, Tyaglov BV. A mechanism of hydrophobic interaction. I: Generation of orientation of fields in aqueous solutions. *Russ J Phys Chem*. 1994; 68(3): 448-450.

-
7. Goncharuk VV, Orekhova EA, Malyarenko VV. Influence of temperature on water clusters. *J Water Chem Technol.* 2008; 30: 80-84. doi: 10.3103/S1063455X08020033.
8. Goncharuk VV, Smirnov VN, Syroyeshkin AV, Malyarenko VV. Clusters and gigantic heterophase water clusters. *J Water Chem Technol.* 2007; 29: 1-8. doi: 10.3103/S1063455X07010018.
9. Nefedov VG, Matveyev VV, Korolyanchuk DV, Vcherashnyaya AA. Vliyaniye tolshchiny sloya elektrolita na yego elektroprovodnost' [Influence of the electrolyte layer thickness on its electrical conductivity]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2010; (1): 194-198. (in Russian).
10. Wagner W, Kretschmar HJ. *International steam tables: properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97.* Berlin: Springer; 2008. 391 p. doi: 10.1007/978-3-540-74234-0.
11. Hunter CA. Van der Waals interactions in non-polar liquids. *Chem Sci.* 2013; 4: 834-848. doi: 10.1039/C2SC21666C.
12. Rudyak VY. Sovremennoe sostoyanie vyazkosti nanozhidkosti [Current state of viscosity of nanofluids]. *Vestnik Novosibirskogo Gosudarstvennogo Universiteta.* 2015; 10(1): 5-23. (in Russian).
13. Skyshevsky AF. *Strukturnyi analiz zhidkosti i amorfnykh tel* [Structural analysis of liquids and amorphous bodies]. Moscow: Vysshaya Shkola; 1970. 328 p. (in Russian).
14. Lee SH, Kim J. Transport properties of bulk water at 243–550 K: a comparative molecular dynamics simulation study using SPC/E, TIP4P, and TIP4P/2005 water models. *Mol Phys.* 2019; 117(14): 1926-1933. doi: 10.1080/00268976.2018.1562123.
15. Artemov VG, Ryzhkin IA, Sinitsyn VV. Similarity of the dielectric relaxation processes and transport characteristics in water and ice. *JETP Lett.* 2015; 102: 41-45. doi: 10.1134/S0021364015130020.
-