

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ТОЧКИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СВОЙСТВ ВОДЫ

А.С. Холманский

Extreme points of temperature dependences of properties of water

В работе изучили экстремальные свойства жидкой воды, применив метод линейных аппроксимаций температурных зависимостей ее характеристик. Их анализ позволил разделить молекулярную динамику, отвечающую за экстремальность температурных зависимостей свойств воды, на два типа – барьерную и безбарьерную. Соответственно, для плотности, изобарной теплоемкости, сжимаемости, поверхностного натяжения и скорости звука определили точки экстремумов, параметры линейных аппроксимаций и градиенты температурных зависимостей. Для динамической вязкости, самодиффузии, времени диэлектрической релаксации, удельной электропроводности и доли свободных молекул оценили энергии активации и выявили изломы логарифмических аппроксимаций. Предложили термодинамическую модель воды, в которой изменения динамики и структуры воды лимитируется водородными связями и температурой. В рамках этой модели и концепции флуктуирующих водородных связей объяснили молекулярные механизмы температурных зависимостей свойств воды.

Ключевые слова: термодинамика воды, экстремальные точки, линейные аппроксимации

1. ВВЕДЕНИЕ

Вода в жидком состоянии и при нормальном атмосферном давлении играет ключевую роль в биоэнергетике и метаболизме живых систем. Вследствие этого важно изучение свойств воды в диапазоне температур от $\sim 0^{\circ}\text{C}$ (точка плавления льда) и 100°C (точка кипения). Водородная связь (Н-связь) и диссоциация молекул воды на протон и гидроксил обуславливают аномальный характер зависимостей физико-химических свойств воды от температуры. Аномалии проявляются в основном экстремальными значениями физических характеристик воды в определенных температурных точках, называемых экстремальными. Опыт показывает, что в диапазоне $0-100^{\circ}\text{C}$ каждая характеристика, как правило, имеет одну, свойственную ей, экстремальную точку (ЭТ). К ним относятся, прежде всего, температуры: $\sim 4^{\circ}\text{C}$ (максимум плотности и минимум мольного объема), $\sim 35^{\circ}\text{C}$ (минимум изобарной теплоемкости), $\sim 45^{\circ}\text{C}$ (минимум сжимаемости), $\sim 75^{\circ}\text{C}$ (максимум скорости звука).

До сих пор не известен термодинамический механизм температурной дифференциации экстремумов для различных характеристик воды. Обусловлено это сложностью структурной организации жидкой воды и отсутствием ее кинетической теории [1]. Вследствие этого при изучении свойств воды большую роль играют методы математического (численного) моделирования и статистической физики. С их помощью находят идеальные интерполяции для экспериментальных зависимостей и рассчитывают различные феноменологические модели молекулярной структуры и динамики жидкой воды [2].

Зависимости свойств воды от температуры обычно аппроксимируют с помощью полиномов и экспонент с нецелыми параметрами. Например, для вычисления коэффициента поверхностного натяжения воды в диапазоне от 0,01 до 370°C используют формулу [3]:

$$\sigma = 235,5 (T/T_0)^{1,256} [1 - 0,625(T/T_0)], \quad (1)$$

где $T_0 = 647,096\text{K}$. Погрешность величин, вычисляемых по (1) составляет 0,5% в диапазоне 0 – 175°C, при 360°C составляет 5% и возрастает до 22% при 370°C.

Формула для изобарной теплоемкости в диапазоне 0-100°C имеет вид [4]:

$$C_p(t^{\circ}\text{C}) / C_p(15^{\circ}\text{C}) = 0,99618 + 0,0002874 (1 + t/100)^{5,26} + 0,011160 10^{-0,036t}. \quad (2)$$

Аппроксимации типа (1),(2) полезны для решения технических задач. Однако математическая сложность трендов, как правило, полностью маскирует физические закономерности, связанные с аномальными свойствами воды в ЭТ.

В работе [5] предложен метод математического моделирования особенностей термодинамики воды, использующий линейные аппроксимации зависимостей свойств воды от температуры. В настоящей работе данный метод привлекли для выявления ЭТ и установления кинетических закономерностей в термодинамике воды. Для исследования использовали известные данные по зависимостям от температуры в диапазоне 0-100°C следующих характеристик воды: плотности, молярного объема, динамической вязкости, изобарной теплоемкости, скорости звука, сжимаемости, коэффициента поверхностного натяжения, удельной электропроводности, самодиффузии, времени диэлектрической релаксации и доли свободных молекул.

2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Температурные зависимости (ТЗ) свойств воды в интервалах между критическими точками аппроксимировали функциями вида:

$$(\Delta A)^{1/n} = \alpha (1/T - 1/T_0) \quad (3)$$

$$\ln A = \alpha/T, \quad (4)$$

Здесь $\Delta A = |A - A_0|$, A , A_0 – табличные значения характеристик воды при произвольной и критической температуре (T_0), при которой $\Delta A = 0$; α – тангенс угла наклона соответствующего участка прямой, $n = 2$ или 3 . В точках T_0 линейные аппроксимации претерпевали излом или пересекали ось $1/T$.

Функцию (3) применяли для аппроксимаций ТЗ плотности (ρ), молярного объема (V_m), скорости звука (v), изобарной теплоемкости (C_p), сжимаемости (γ) и поверхностного натяжения (σ). Выражение (4) преобразуется в формулу зависимости характеристик воды от температуры:

$$A = A_0 \pm B (\Delta T/T)^n, \quad (5)$$

где $\Delta T = |T - T_0|$, $V = (\alpha / T_0)^n$, знак и величина V определяются знаком и величиной α для соответствующего диапазона аппроксимации. Значения n , температурные диапазоны, и величины α и V приведены в Таблице.

Функцией (4) аппроксимировали ТЗ динамической вязкости (η), коэффициента поверхностного натяжения (σ), удельной электропроводности (λ), доли свободных молекул (δ), коэффициента самодиффузии (D) и времени диэлектрической релаксации (τ_D) в интервалах указанных в Таблице 1.

Для оценки энергии диссоциации молекулы воды на H^+ и OH^- использовали формулу Кулона:

$$E_q = q^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon R), \quad (6)$$

где q – единичный заряд, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кулона; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, равная $0,885 \cdot 10^{-11}$ Фм⁻¹, $\epsilon = 81$ – диэлектрическая постоянная воды (при 25°C), $R \approx 0,1$ нм – длина связи О-Н. Оценка дала величину $E_q = 17,3$ кДж моль⁻¹.

3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Значения характеристик воды при различных температурах брали из следующих источников: плотность (ρ) [6-8], изобарная теплоемкость (C_p) [4,8,9], динамическая вязкость (η) [10], скорость звука (v) [8,11], молярный объем (V_m) [6,11], сжимаемость (γ) [12], коэффициент поверхностного натяжения (σ) [3], электропроводность (λ) [13], доли свободных молекул (δ) [14], коэффициента самодиффузии (D) [1,15] и времени релаксации (τ_D) [1].

Линейные аппроксимации (3) и (4) имели вид функции:

$$y = \alpha x + b. \quad (7)$$

В (7) для функции (4) $x = 1/T$, $y = (\Delta A)^{1/n}$, $a = -\alpha/T_0$ и $b = (b)^n$. Для функции (4) $x = 1/T$, $y = \ln A$, $\alpha = E_a/R$, $b = S/R$ (E_a – энергия активации, S – энтропия, R – газовая постоянная, равная $8,31$ Дж К⁻¹моль⁻¹). Соответственно, $E_a = \alpha R$ и ТЗ характеристики A имеет вид уравнения Аррениуса:

$$A = \text{const } e^{(\pm E_a/RT)}, \quad (8)$$

в котором $\text{const} \sim e^b$. Для динамической вязкости (8) совпадает с приближенной формулой Френкеля-Андрадек:

$$\eta = C \exp(E_a/RT),$$

где C – константа, а E_a – энергия активации скачка молекулы.

Мерой достоверности линейного тренда (7) служила степень приближения величины r^2 к 1. К снижению значения r^2 приводило малое число эмпирических точек, как в случае сжимаемости, доли свободных молекул, коэффициента самодиффузии и времени диэлектрической релаксации. Достоверность также падала при включении в область

определения тренда несколько ЭТ (динамическая вязкость). При выявлении изгибов и изломов линейных аппроксимаций в ЭТ масштаб графиков функций (3), (4) увеличивали в четыре раза. Для аппроксимаций ТЗ плотности, адиабатической теплоемкости и скорости звука использовали разные серии эмпирических и расчетных данных. Ошибка вычислений α и β определялась точностью табличных значений A и не превышала 1%. Ошибки в оценках E_q и E_a не превышали 5%.

Для оцифровывания известных экспериментальных кривых, расчетов, аппроксимаций и построения графиков использовали программы Adobe Photoshop и Microsoft Office Excel.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Линейные аппроксимации ТЗ свойств воды представлены на Рис 1–4, а их параметры и ЭТ приведены в Таблице 1. Анализ линейных аппроксимаций ТЗ показал сложное распределение ЭТ (4, 25, 35, 45, 75°C) по характеристикам воды. В дополнение к известным ЭТ плотности, молярного объема (4°C) и изобарной теплоемкости (35°C) в ТЗ этих характеристик выявили изломы в точках 75°C (ρ) и 25, 45, 75°C (C_p). Точка 25°C проявилась также на ТЗ σ , D и τ_D .

Аппроксимация ТЗ динамической вязкости функцией (4) в диапазоне 0-100°C заметно отклонялась от линейной в координатах $\ln\eta - 1/T$ при сравнительно невысоком значении R^2 . Учитывая высокую достоверность линейных аппроксимаций ТЗ ρ , V_m , C_p , γ , ν и σ температурный диапазон 0-100°C для ТЗ $\ln\eta$ разбили на 6 интервалов точками: 4, 25, 35, 45, 75°C, представив ее ломаной линией с достаточно узкими участками стыковок смежных интервалов, не превышающими 3-5 градусов. В пределах данных интервалов линейные аппроксимации ТЗ вязкости функцией (4) имели высокую достоверность. Для каждого интервала оценили значение E_a , входящее в функцию (8). Величины E_a для вязкости снижались с повышением температуры и были близки к значениям E_a для D и τ_D в соответствующих интервалах температур.

Из аппроксимаций функцией (4) ТЗ σ , λ и δ получены величины E_a для соответствующих функций (8). Для удельной электропроводности величина $E_a = 36,0$ кДж/моль в интервале 0-45°C близка к сумме средней E_a для η (17,7 кДж/моль) и энергии диссоциации воды на H^+ и OH^- (17,3 кДж/моль), рассчитанной по формуле (6). Для σ значение $E_a = 1,4$ кДж/моль в интервале 0-25°C по порядку величины можно отнести к энергии активации трансляционного движения молекул в поверхностном слое воды. Средняя величина E_a для доли свободных молекул H_2O составила 7,7 кДж/моль. Она близка к сумме удельной теплоты плавления льда (6,0 кДж/моль) и энергии активации трансляционного движения свободной молекулы воды (~1,4-2,4 кДж/моль).

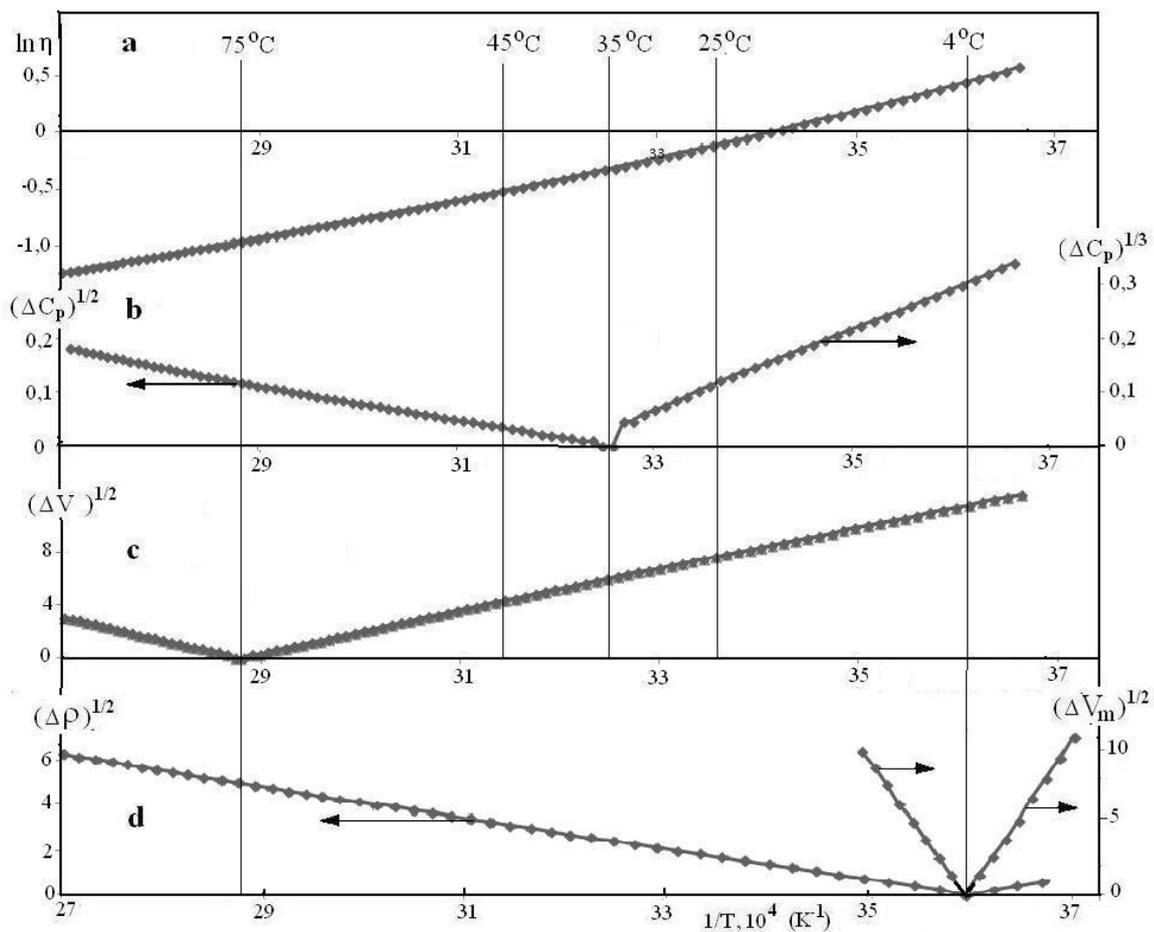


Рис. 1. Линейные аппроксимации температурных зависимостей динамической вязкости (а) изobarной теплоемкости (b), скорости звука (c), плотности и молярного объема (d) воды.

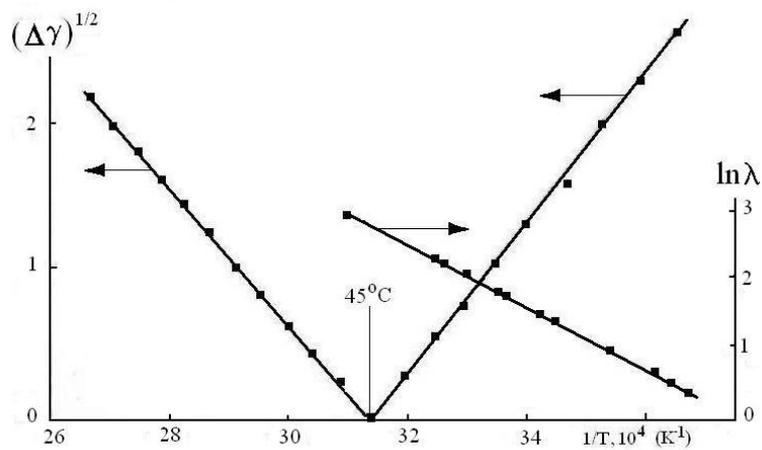


Рис. 2. Линейные аппроксимация температурных зависимостей сжимаемости (γ) и электропроводности (λ) воды.

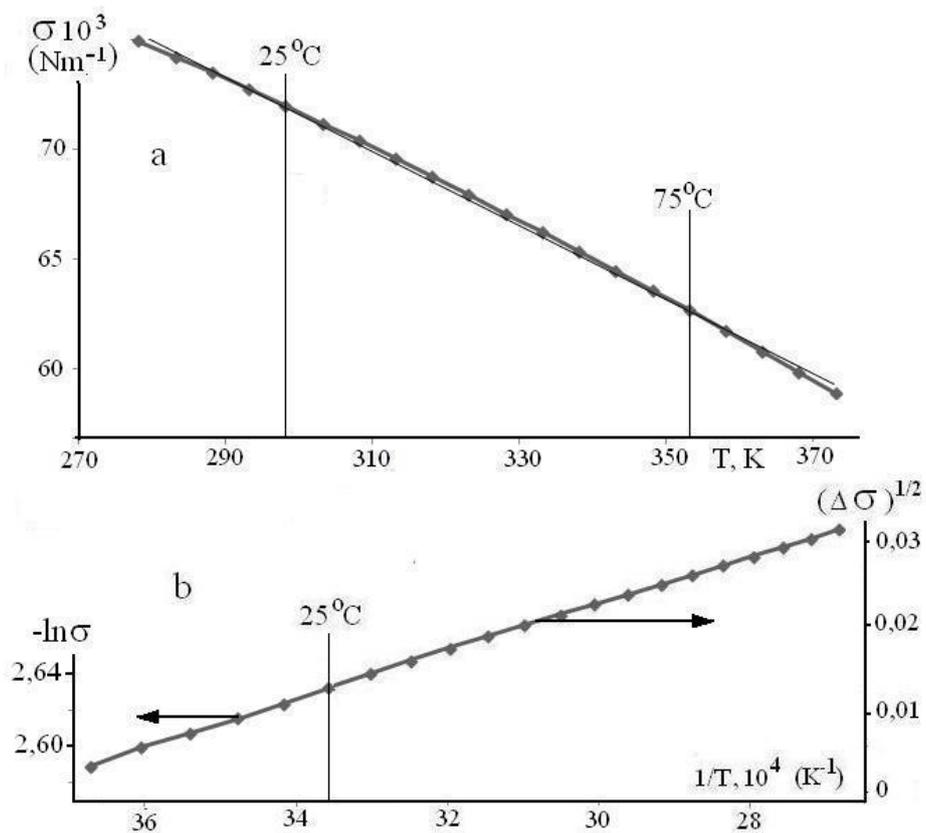


Рис 3. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры (а) и ее линейная аппроксимация (б).

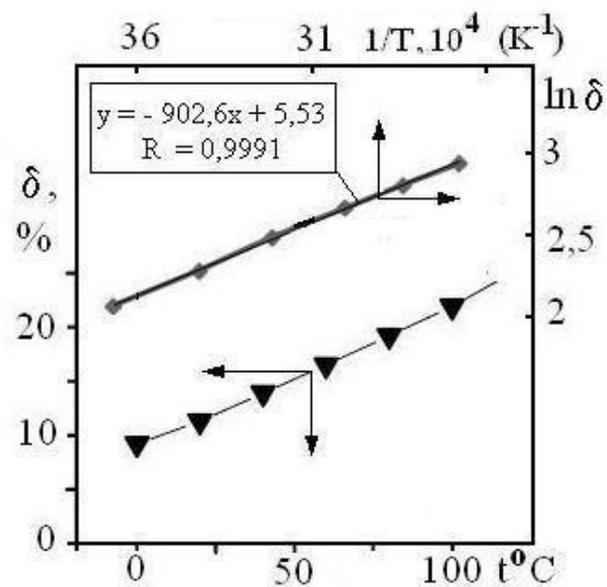


Рис 4. Зависимость доли свободных молекул воды (δ) от температуры [14] и ее линейная аппроксимация.

Таблица 1

Критические точки (t_0) и параметры линейных аппроксимаций (трендов) ($y = \alpha T^{-1} + b$)

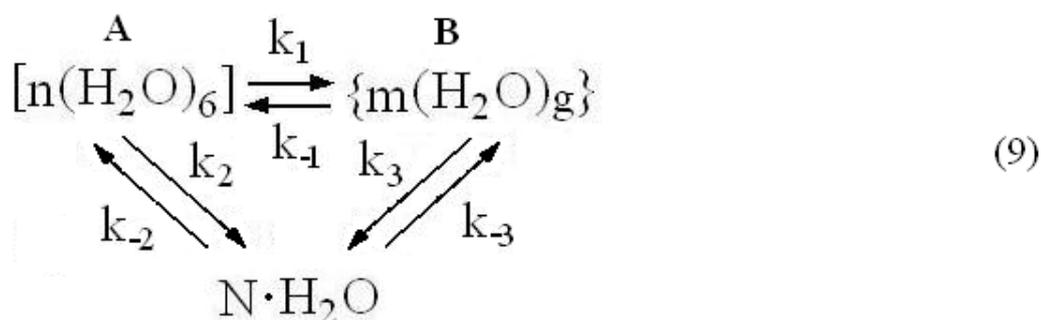
Характеристика	У	t_0 (°C)	Диапазон тренда Δt (°C)	r^2	α	E_a (кДж Моль ⁻¹)	b	B	Ссылка
Плотность (ρ , г см ⁻³)	$(\Delta\rho)^{1/2}$	4;75	0 – 4	1	217	-	-0,78	0,61	[6,7]
			4-30	1	-212	-	0,77	-0,59	[6]
			4 - 40	1	-211	-	0,76	-0,57	[7]
			4-73	0,9999	-214	-	0,78	-0,61	[8]
			80-100	0,9999	-237	-	0,84	-0,70	[8]
Изобарная теплоемкость (C_p , Дж г ⁻¹ К ⁻¹)	$(\Delta C_p)^{1/3}$	4; 25; 35	0 – 4	0,9999	794	-	- 2,57	17	[4,9]
			4 – 25	0,9999	726	-	- 2,32	12,5	[4,9]
				1	692	-	-2,19	10,5	[8]
			25 – 35	0,9977	833	-	-2,68	19,2	[4,9]
				0,9989	827	-	-2,64	18,4	[8]
	$(\Delta C_p)^{1/2}$	75	35 – 74	0,9998	-311	-	1,00	-1,0	[4,9]
				0,9998	-325	-	1,05	-1,1	[8]
			78 – 100	0,9995	-384	-	1,22	-1,5	[9]
				0,9993	-387	-	1,23	-1,5	[4]
				0,9992	-375	-	1,19	-1,4	[8]
Сжимаемость (γ , бар ⁻¹)	$(\Delta\gamma)^{1/2}$	45	0 – 45	0,9978	4748	-	14,9	222	[12]
			45-100	0,9983	4557	-	14,4	207	
Молярный объем (V , см ³)	$(\Delta V)^{1/2}$	4	-4 - 4	0,9995	-927	-	3,35	11,2	[6,11]
			4 – 9	0,9997	901	-	-3,26	-10,6	
Скорость звука (v , м с ⁻¹)	$(\Delta v)^{1/2}$	75	0-74	0,9998	15700	-	-45,2	2042	[11]
				0,9999	15716	-	-45,0	2025	[8]
			75-100	0,9997	-17300	-	49,7	-2420	[11]
				0,9995	-17016	-	49,0	-2401	[8]
Поверхностное натяжение (σ , н м ⁻¹)	$(\Delta\sigma)^{1/2}$	25	25-100	0,9998	-26,6	-	0,1	-0,01	[3]
	$\ln \sigma$	0; 25	0 – 25	0,9986	170,8	1,4	-3,2	-	
Динамическая вязкость (η , спз)	$\ln \eta$	4; 25; 35; 45; 75	0-4	0,9999	2535	21,1	-8,7	-	[10]
			4 – 25	0,9993	2203	18,3	- 7,5	-	
			25 – 35	0,9999	1951	16,2	- 6,7	-	
			35-45	0,9999	1839	15,3	-6,3	-	
			45 – 73	0,9997	1677	13,9	-5,8	-	
			78 – 100	0,9999	1513	12,6	-5,3	-	
			0 – 100	0,9927	1889	<15,7>	- 6,4	-	
Удельная электропроводность (λ , Ом ⁻¹ м ⁻¹)	$\ln \lambda$	-	0 – 50	0,9993	-4377	36,0	16,5	-	[13]
Коэффициент самодиффузии (D , см ² с ⁻¹)	$\ln D$	25	-23-4	0,9974	-2696	22,4	7,6	-	[15]
			4-72	0,9995	-2178	18,7	6,0	-	[1]
			-23-4	0,9955	-3093	25,7	13,7	-	
			4-25	0,9984	-2508	20,8	11,5	-	
			27-72	0,9962	-2026	16,8	9,9	-	
Время релаксации (τ_D , с)	$\ln \tau_D$	-	-3-57	0,9907	2447	20,3	-6,1	-	-
Доля свободных молекул (δ , %)	$\ln \delta$	-	0-100	0,9993	-930	<7,7>	5,6	-	[14]

Из линейных аппроксимаций ТЗ характеристик воды в диапазоне 0-100°C следует, что величины ρ , V_m , C_p , γ , ν и σ (при $t > 25^\circ\text{C}$) можно рассчитывать по формуле (5), а величины η , λ , δ , D , τ_D и σ (при $t < 25^\circ\text{C}$) по формуле (8). Линейные аппроксимации ТЗ ρ , V_m , C_p , γ и ν имеют экстремум (минимум или максимум) при одной ЭТ из ряда: 4, 25, 35, 45, 75°C. Кроме того в аппроксимациях ТЗ η , ρ , C_p , σ и D выявили изломы в некоторых других точках из того же ряда температур.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Кинетика структурных перестроек

Установленные вариации величин энергии активации и ЭТ у различных характеристик воды, очевидно, являются следствием зависимости структурной организации и молекулярной динамики воды от температуры. С учетом известных данных [1,2,16-18] динамику структурных перестроек в жидкой воде в приближении термодинамического равновесия представили кинетической схемой:



На схеме (9) **A** – сетка водородных связей [1] с преобладанием тетраэдрической метрики из льдоподобных ассоциатов, включающих n гексамерных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_6$; **B** – различные супрамолекулярные структуры, объединяющие по m однородных элементов, образованных из кластеров с $g = 2, 3, 4, 5$. Числом N обозначены молекулы воды, участвующие в процессах самодиффузии и текучести воды. Данные молекулы можно считать «виртуально» свободными от Н-связей на время «прыжка» молекулы [1]. Очевидно, что это время будет коррелировать с временем жизни Н-связи. В принципе, величина δ задается распределением Больцмана и равна отношению $N/(N+6n+\sum gm)$, где суммирование проводится по всем g . Значения n , m и N пропорциональны числу Авогадро (N_0). Константы скорости характеризуют динамику процессов трансформации сетки водородных связей, времена жизни свободной молекулы и различных «мерцающих» кластеров [1,16,17].

Кинетику процессов описываемых схемой (9) лимитирует динамика Н-связи, энергия разрыва (E_H) которой зависит от температуры и меняется в диапазоне 0 – 23 кДж/моль [19]. К предельной величине $E_H = 23$ кДж/моль приближается значение E_a динамической вязкости η в интервале 0-4°C и самодиффузии D в интервале -23-4°C (переохлажденная вода, см.

Таблицу). Расчет E_n в рамках флуктуационной концепции водородной связи [20,21] дает величину $-14,14$ кДж/моль при 293K . В работе [16] для описания кинетики процесса спин-решеточной релаксации воды (T_1) использовали схему, родственную (9) и T_3 T_1 аппроксимировали суммой двух экспонент.

На графиках $\ln A \div 1/T$ ($A = \eta, T_1$), приведенных в [16] в районе 25°C наблюдается переход от линейной зависимости при $t > 25^\circ\text{C}$ к искривленной $t < 25^\circ\text{C}$. Оценки E_a на участках $0-25^\circ\text{C}$ и $25-100^\circ\text{C}$ с использованием функции (5) дали, соответственно: $20,8$; $13,8$ кДж/моль для T_1 и 24 ; $13,2$ кДж/моль для η . Наши оценки величин E_a для η , D и τ_D с учетом близости T_3 для T_1 , D и τ_D [16,17], в принципе, согласуются с известными расчетными и экспериментальными значениями E_a для соответствующих температурных интервалов (см. Таблицу 1).

Вариациям E_n отвечает широкий диапазон изменений констант скоростей или времени жизни структур, входящих в **A** и **B**. Кинетика их трансформаций и распада, в принципе, будет определяться временем жизни водородных связей, которое меняется в пределах от $0,08$ до ~ 30 пс [1,2]. Полагают, что Н-связи могут возникать и разрываться кооперативно за времена жизни «мерцающих» кластеров, величины которых меняются в диапазоне $10-100$ пс. Математическое моделирование динамики жидкой воды показало, что в каждой молекуле происходит чередование донорно-акцепторных связей в тетраэдрической метрике водородных связей с периодом порядка $0,1-0,2$ пс [22]. Обратную величину $10-20$ ТГц можно считать предельной частотой «мерцания» отдельной ячейки в сетчатых структурах **A** и **B**. Период же тепловых ориентационных колебаний молекул воды с амплитудой $\sim 20-30^\circ$, составляет около 50 фс [1]. Они проявляются в ИК-спектре воды бесструктурной полосой в области $15-85$ см^{-1} и имеют энергию от $0,18$ до $1,0$ кДж/моль.

Для каждой температуры в замкнутой системе будет устанавливаться термодинамическое равновесие со своим значением концентраций **[A]**, **[B]** и числа **N**. Из опыта следует, что при приближении температуры воды к 100°C n в **[A]** стремится к 0 ; m в **B** стремится к 1 и g не превышает 2 (димеры), а доля **N** достигает $\sim 20\%$. С учетом этого и данных о времени жизни Н-связи можно принять $k_1 \gg k_{-1}$; $k_2 \gg k_{-2}$; $k_3 \gg k_{-3}$ и $k_3 \gg k_{-1}$. При таких допущениях из условия термостационарного равновесия следуют соотношения: $k_1 = k_2$ и $Nk_{-3} = k_3$ **[B]**.

5.2. Частотные доминанты равновесной динамики

Для объяснения полученных результатов можно привлечь флуктуационную теорию Н-связи [19-21]. В данной теории разработан алгоритм расчета влияния флуктуирующих Н-связей на колебательный спектр воды и ее термодинамику. В основе алгоритма лежит больцмановское распределение Н-связей по энергиям, пропорциональное $\exp[-E_n/(RT)]$, а

также формализм учета влияния флуктуирующих конфигураций из Н-связей на динамику молекул воды.

В силу высокой чувствительности Н-связи и ее конфигураций к действию внешних факторов (температура, давление, излучения, растворенные вещества) ее можно считать тем функционалом, который в основном ответственен за все разнообразие физико-химических свойств воды. Учитывая широкий диапазон флуктуаций энергии и времени жизни Н-связи, предположим, что в термодинамическом равновесии их частотное распределение модулируется частотой тепловых фотонов (ν_{\max}), связанной с температурой законом смещения Вина:

$$\nu_{\max} \approx 5,9 \cdot 10^{10} \text{ Т (с}^{-1}\text{)}. \quad (10)$$

Благодаря эффекту частотной модуляции в распределении энергетических флуктуаций Н-связи будет доминировать та конфигурация Н-связей, динамика которой резонирует с частотой электромагнитных квантов ν_{\max} . Спектр распределения частот флуктуаций Н-связей, очевидно, имеет собственные экстремумы (ν_n), соответствующие термодинамически равновесным состояниям воды. При кратности ν_n и ν_{\max} резонансное возбуждение и синхронизация флуктуаций в кооперативных ансамблях Н-связи может обусловить возникновение экстремума той или иной характеристики воды.

По (10) ЭТ (4, 25, 35, 45, 75°C) будут отвечать 5 частот электромагнитных колебаний с ν_{\max} от ~12 до 15 ТГц и периодом от ~70 до 80 фс. Как было отмечено выше, время жизни Н-связи в различных флуктуирующих (мерцающих) конфигурациях воды меняется от 80 фс до 30 пс. В работе [23] вывели формулу для частоты электромагнитных когерентных колебаний протонов, образующих в **В** спиралевидный кластер: $\nu = 22n^{-1}(n - 1)^{1/2}$ (ТГц), где n – число протонов. Например, для $n = 20$ частота колебаний равнялась 4,8 ТГц, а энергия ~2 кДж/моль. Данные оценки свидетельствуют, что резонансные эффекты, в принципе, могут обеспечить в рамках кинетической схемы (9) и флуктуационной теории Н-связи экстремальный характер ТЗ свойств воды.

Подразделение линейных аппроксимаций на два типа (4) и (5) свидетельствует, прежде всего, об отсутствии барьерной, диффузионной составляющей в ТЗ характеристик ρ , V_m , C_p , γ и ν . Отсутствие энергетического барьера в изменении указанных свойств воды можно связать с изоэнергетическими переходами в схеме (9). К ним помимо перехода **А** → **В** будут относиться перестройки кластеров в составе **В** с переменной величин m и g , а также обратимая внутриклеточная диссоциация димера (H₂O)₂ [17].

С изоэнергетическими перестройками конфигураций Н-связей будут коррелировать изоэнергетические флуктуации электромагнитного поля, отвечающие переходам между квантовыми состояниями молекул в ансамблях **А** и **В**. Энергетика электромагнитных

флуктуаций, очевидно, подчиняется формуле Планка для равновесного теплового излучения, из которой получена формула (10).

5.3. Молекулярные механизмы экстремальной термодинамики

О механизмах внутриклеточной молекулярной динамики можно получить информацию, анализируя приведённые градиенты ТЗ (a_t) характеристик воды, аппроксимируемых функцией (4) в диапазоне 0-100°C:

$$a_t = \frac{1}{A_0} \frac{\Delta A}{\Delta t} 100 \quad (11)$$

В (11) A_0 – экстремальное значение.

Таблица 2

Приведенные температурные градиенты характеристик воды

A	$t_0, ^\circ\text{C}$	$a_t (\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	
		$0 \rightarrow t_0$	$t_0 \rightarrow 100$
ρ	4 (max)	0,003	-0,045
σ	25 (*)	-0,2	-0,31
C_p	35 (min)	-0,63	0,31
γ	45 (min)	-0,33	0,18
v	75 (max)	0,13	-0,032

*) – точка перехода аппроксимации (3) в (4)

Отсутствие энергии активации в перестройках структуры воды, обуславливающих ТЗ ρ (V_m), C_p , v и γ в диапазоне 0-100°C позволяет предполагать ограниченность данных перестроек колебательно-вращательными движениями молекул в пределах ячеек (клеток) сетчатых структур из водородных связей в **A** и **B**. Можно допустить, что максимум статистического распределения энергии Н-связей, образующих скелет клетки определяется частотой (10). При этом каждой частоте и ТЗ будет отвечать свой доминантный фактор в динамике молекул. Математическое моделирование термодинамики воды с помощью концепции флуктуационной Н-связи позволило выявить типы движений, ответственных за экстремальность некоторых ТЗ.

Например, расчеты зависимости распределения частоты О-Н колебаний от энергии и числа Н-связей показали [19], что в районе 4-5°C возрастает асимметрия О-Н колебаний одной молекулы и упорядочивается хаотическая сетка Н-связей. Средняя величина энергии Н-связи существенно меньше энергии О-Н колебаний ($\sim 3500 \text{ см}^{-1}$, $\sim 42 \text{ кДж/моль}$). Этим, по-видимому, объясняется малость температурного градиента a_t ТЗ плотности воды. Учет влияния флуктуирующих Н-связей на равновесное распределение длин О-Н связей позволил теоретически обосновать влияние асимметрии молекулы воды на динамику в клетке и

установить, что максимальная разница в длинах связей достигается при 32°C. Поскольку данная температура близка к t_0 изобарной теплоемкости, то этот результат подтверждает важную роль динамической асимметрии молекулы воды в биоэнергетике [5,24].

Можно предположить, что фактор асимметрии в какой-то степени ответственен и за изломы ТЗ других характеристик воды в районе 25°C. Асимметрия молекул воды в сочетании с тетраэдрической метрикой водородных связей в сетчатых структурах способствует формированию спиралевидных кластеров [23], которые, в принципе, могут обладать оптической активностью [24]. При этой температуре наблюдается излом в ТЗ оптической активности растворов глюкозы [25]. ЭТ 25°C выявляется и на кривых ТЗ функций радиального распределения молекул воды, полученных с помощью рентгеновского анализа [18,26]. Отметим также, что при температуре ~33°C меняется характер зависимости вязкости воды от внешнего давления [27].

Очевидно, что время жизни и плотность оптически активных кластеров воды будет возрастать с понижением температуры до 3-4°C. Соответственно, их участие в биоэнергетике водных систем, содержащих оптически активные вещества, будет увеличиваться. Этим, по-видимому, и обусловлен тот факт, что стратификация семян достигает максимального эффекта при их увлажнении и температурах близких к 4°C [5].

Наличие корреляции между частотами колебаний О-Н и длиной водородного мостика О-Н...О позволило установить, что при температурах выше 45°C в воде возникают структуры с расстоянием между атомами кислорода в 0,315 нм. Их появление связали с возрастанием доли очень слабых Н-связей. В инфракрасном спектре воды при повышении температуры до 50°C исчезает полоса трансляционных колебаний при $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 3,6 \text{ кДж/моль}$) [26]. Таким образом, динамика водородного мостика и самой молекулы в пределах клетки, проявляя чувствительность к действию флуктуирующих Н-связей, может быть ответственна за экстремальный характер ТЗ жесткости воды.

Тот факт, что величина a_t ТЗ C_p вдвое больше, чем a_t ТЗ γ (Таблица 2) свидетельствует об участии большего числа параметров молекулярной динамики в процессе поглощения водой квантов тепловой энергии при посредничестве флуктуирующих Н-связей. Близость положительных значений a_t ТЗ v и γ , а отрицательных для ТЗ v и ρ (Таблица 2) с учетом формулы $v = \gamma^{1/2} \rho^{-1/2}$ позволяет распространять молекулярные механизмы экстремальных ТЗ плотности и жесткости воды на соответствующие интервалы ТЗ скорости звука.

Аппроксимации типа (4) применимы к ТЗ, в основе которых лежат кинетические стадии схемы (9), приводящие к образованию молекул воды виртуально свободных от Н-связей. Следовательно, время жизни таких молекул и их стационарная плотность (N) также определяются динамикой флуктуирующих Н-связей. От числа и энергии флуктуирующих Н-

связей зависит вероятность поглощения молекулой воды или кластером кванта тепловой энергии, достаточной для разрыва Н-связей и выхода молекулы из клетки. Клетка при этом разрушается, о чем и говорил Дж. Бернал: «текучесть жидкости является следствием молекулярной нерегулярности, а не наоборот» [28].

Очевидно, что в случае ТЗ динамической вязкости к механизму диффузионной подвижности молекул добавится эффект внешнего давления в виде доминантного вектора трансляционного движения свободной молекулы. Можно полагать, что внутриклеточные механизмы регулирования молекулярной динамики флуктуирующими Н-связями проявятся на уровне возмущений и на механизме подвижности молекул воды. Об этом свидетельствуют изломы линейных аппроксимаций ТЗ η и D в точках t_0 (см. Таблицу 1)

6. ВЫВОДЫ

Метод изучения аномальных свойств жидкой воды, основанный на анализе линейных аппроксимаций ее характеристик [5] в настоящей работе показал свою продуктивность. С его помощью молекулярная динамика, отвечающая за экстремальность температурных зависимостей свойств воды, была разделена на два типа – барьерная и безбарьерная. Соответственно, для плотности, молекулярного объема, изобарной теплоемкости, сжимаемости, поверхностного натяжения и скорости звука были определены значения экстремальных точек, параметры линейных аппроксимаций и температурные градиенты. Для динамической вязкости, самодиффузии, удельной электропроводности и доли свободных молекул определены энергии активации и выявлены изломы логарифмических анаморфоз температурных зависимостей в критических точках. Объяснить молекулярные механизмы экстремальности температурных зависимостей позволила термодинамическая модель воды, в которой изменения молекулярной динамики и структуры лимитировались водородными связями. Данная трактовка опиралась на концепцию флуктуирующих водородных связей [19-21].

Автор благодарен академику РАН В.Н. Пармону за интерес к работе и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. -2006.- Т. 47. Приложение. -С. 5–35
2. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор) // Препринт ФИАН. - М.2011; http://preprints.lebedev.ru/wp-content/uploads/2011/12/35_11_pr.pdf
3. IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance // <http://www.iapws.org/relguide/surf.pdf>
4. Kaye G.W., Laby T.H. Tables of Physical and Chemical Constants. Longmans, 1970, 73 с
5. Холманский А.С. Особенности термодинамических свойств воды и биоэнергетика // Доклады РАСХН. -2006. –2. С.63-66
6. Справочник химика /под ред. Б.П.Никольского-М-Л.:Химия, 1982, т.1, стр. 547
7. Weast R.C. (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 565th edn., CRC, Cleveland 1976, p. D-158.
8. Wagner W., Pruß A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. Data, -31, -N. 2, 2002: <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd617.pdf>
9. Braibanti A., et al. Isobaric heat capacity and structure of water and heavy water in the liquid state // Thermochimica Acta. -1996. -286. -P.51-66
10. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: Учебное пособие для вузов / Под ред. П. Г. Романкова. – Л.: Химия, - 1987. -С.514.
11. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.3. Мейлихова. - М., Энергоатомиздат, 1991 -1232 с.
12. Fine R.A., Millero F.J. Compressibility of water as a function of temperature and pressure // J. Chem. Phys. -1973. -V.59. №10. P.5529–5536.
13. Аналитическая химия. Справочник // <http://www.novedu.ru/udh2o.htm>
14. Люк. В. Вода в полимерах / Ред. Г. Е. Заикова.- М., Мир, 1984. -555с.
15. Agmon N. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water. J. Phys. Chem. -1996, 100, -P.1072–1080.
16. Hindman J.C., Relaxation processes in water: Viscosity, selfdiffusion, and spinlattice relaxation. A kinetic model // J. Phys. Chem. –1974. – 60, N 11. – P. 4488–4493
17. Markovitch O., Agmon N. Reversible geminate recombination of hydrogen-bonded water molecule pair // The journal of chemical physics. 2008. -129. 084505

18. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al., The inhomogeneous structure of water at ambient conditions. PNAS, -2009. -106, -P.15214–15218.
19. Ефимов Ю.Я. Асимметрия молекул H₂O в жидкой фазе и ее следствия // Журнал структурной химии. -2001. -42, -№ 6 -С.1122-1132
20. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И., Распределение валентных частот и термодинамика Н-связей в воде, вычисленные на основе флюктуационной модели из ИК-спектров // Там же, 2000. -41, -№3, -С.532-539
21. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. Thermodynamic functions of liquid water calculated from the temperature evolution of the vibration spectrum contour // Spectrochimica Acta. Part A 2004: <http://www.kinetics.nsc.ru/comp/comp2006/ef4.pdf>
22. Thomas D., Kühne R., Khaliullin Z. Electronic signature of the instantaneous asymmetry in the first coordination shell of liquid water // Nature Communications. -2013. -02. №05
23. Shimkevich A., Shimkevich I. On Water Density Fluctuations with Helices of Hydrogen Bonds // Advances in Condensed Matter Physics. (2011), Article ID 871231: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231>
24. Холманский А.С. Хиральность и квантовые эффекты как факторы морфогенеза // Математическая морфология. Электронный математический и медико-биологический журнал. - Т. 9. -Вып. 4. - 2010. - URL: <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-28-html/kholmanskiy-2/kholmanskiy-2.htm>
25. Холманский А.С., Стребков Д.С. Зависимость оптической активности растворов сахаров от температуры // Доклады РАСХН. -2007. -5. –С.57-60.
26. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. -М.: Наука. -1973. -208 с.
27. Chaplin M. Viscosity decreases with pressure (at temperatures below 33 °C) <http://www1.lsbu.ac.uk/water/explan5.html>
28. Bernal J.D. // Nature. –1959. –183. –P. 141-147.