

Г. Н. Зацепина

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ВОДЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1974

Свойства воды интересуют научных работников различных специальностей — физиков, химиков, биологов, геологов. До настоящего времени не разработана теория жидкого состояния и нет теорий, объясняющей удивительные свойства воды, которые обычно классифицируются как «аномальные» по сравнению с аналогичными свойствами простых жидкостей. Именно этим свойствам обязаны многие геологические особенности Земли и сама жизнь. Настоящая монография является первой книгой на русском языке, где систематически рассмотрены свойства молекулы H_2O , свойства пара, свойства различных кристаллов H_2O и свойства воды в жидком состоянии. Одна из глав книги посвящена природе водородной связи, которая наряду с особенностями структуры молекулы воды определяет свойства этой жидкости.

Книга рассчитана на научных работников и студентов, интересующихся затронутыми в ней вопросами.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

проф. Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД,
проф. С. Э. ШНОЛЬ

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

Вода! У тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя не опишешь, тобой наслаждаешься, не понимая, что ты такое

Ты не просто необходима для жизни,

Ты и есть жизнь .

Ты — величайшее в мире богатство .

Ты не терпишь примесей, не выносишь ничего чужеродного

Аитуан де Сент-Экзюпери.
«Планета людей»

Введение

Вода является не только наиболее распространенным, не только самым необходимым для жизни, но и одним из наиболее исследованных веществ на Земле. На создание моделей, объясняющих удивительные свойства воды, направляли свои усилия многие авторы: Бернал и Фаулер (1933), Самойлов (1946), Полинг (1959), Попл (1951), Франк и Вең (1957) и др.

Однако оказалось (Ванд и Сеньор, 1965), что фундаментально различные модели воды могут одинаково хорошо описывать ее основные термодинамические свойства. Это обстоятельство представляет большую трудность для экспериментатора при выборе модели. Наиболее совершенной до сих пор остается модель воды как четырехкоординатно связанной структуры с изогнутыми водородными связями (Бернал и Фаулер, 1933 и Попл, 1951).

Характерной чертой большинства моделей воды на наш взгляд служит недооценка динамики изменения молекулы H_2O в процессе межмолекулярного взаимодействия, называемого водородной связью. Авторы большинства моделей заняты построением различных геометрических фигур из готовых жестких и неизменных молекул воды.

В этой книге обращается внимание на то, что для большинства конденсированных фаз H_2O характерны необычайно большие амплитуды колебаний отдельных атомов молекулы воды и процессы диссоциации молекулы H_2O на ионы.

Большие амплитуды колебаний атомов молекулы H_2O определяют ее деформируемость в конденсированных фазах. Затраты энергии на возбуждение деформационных степеней свободы молекулы определяют большую величину тепломем-

кости жидкой воды. В первом приближении большие амплитуды колебаний атомов молекулы H_2O позволяют рассматривать воду как структуру, состоящую не из N молекул, а из $3N$ атомов. В этом приближении закон Дюлонга и Пти приводит к значению $18 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ для теплоемкости жидкой воды.

Повышенная сжимаемость жидкой воды при малых температурах, минимум объема, большая вязкость воды и малая теплопроводность качественно понятны в предположении большой деформируемости молекулы воды. Близкодействие (взаимодействие ближайших молекул в воде) определяется структурой молекулы H_2O , большими амплитудами колебаний атомов и особенно атома водорода. Им обусловлены не только ионные, но и ориентационные дефекты кристаллов льда и жидкой воды, которые определяют диэлектрические свойства H_2O . Близкодействие молекул в воде, проявляющиеся в больших амплитудах колебаний отдельных атомов, в свою очередь обуславливает большую анизотропную поляризуемость молекулы. В результате чего во взаимодействии молекул в воде и льдах существенную роль играет дисперсионное межмолекулярное взаимодействие типа Лондона, определяемое атомными колебаниями атомов молекулы H_2O . Дальнодействующие силы такого типа определяют исключительную однородность воды, на которую указывает аномально малое рассеяние водой видимого света

Дисперсионные силы, определяемые атомными колебаниями, синхронизируют эти колебания в больших объемах по сравнению с объемами среды, синхронизируемыми обычными силами Лондона. Размеры областей синхронизованных колебаний одинаковых осцилляторов характеризуют частоты межмолекулярных колебаний, лежащих для воды в области $800 \div 10 \text{ см}^{-1}$ и проявляющихся в ИК-спектрах воды. Введение в однородную среду (систему одинаковых осцилляторов) иностранных молекул (осцилляторов другого сорта) приводит к нарушению синхронизации среды. В результате свойства воды в растворах малых концентраций $\sim 10^{-9} \text{ моль}$ и выше для растворенного вещества существенно изменяются. Эти изменения зависят от свойств растворенных молекул и в определенном интервале малых концентраций растворенного вещества могут нелинейно зависеть от их концентрации. Этот эффект будет иметь место при таких концентрациях растворенных молекул, при которых еще не возникает прочных связей между растворенными молекулами через растворитель как среду, в результате чего возможны флуктуации концентраций растворенных молекул в растворителе. При больших концентрациях растворенного вещества (когда связь между растворенными молекулами через растворитель установится)

бинарный раствор можно рассматривать как две разные колебательные системы, каждая из которых образована из одинаковых молекул в некоей среде с диэлектрической постоянной ϵ . Для двух таких систем, называемых раствором, будет наблюдаться определенная концентрационная закономерность его свойств.

Модель воды Попла (1951), постулирующая изгибание водородных связей в жидкой воде, наиболее близка настоящему рассмотрению характера межмолекулярного взаимодействия в воде. Отдельные мысли о возможности изменения геометрии молекулы воды при взаимодействии ее с ионами в растворе высказывал С. А. Шукарев на Менделеевской дискуссии (1968), а также Л. Ф. Кисловский (1970).

Настоящая книга содержит шесть глав.

Первая глава посвящена описанию структуры и свойств свободной молекулы H_2O в ее равновесном и возбужденных состояниях.

Структура и свойства конденсированных фаз определяются свойствами молекулы, и выяснение особенностей свойств молекулы H_2O по сравнению со свойствами других представителей гомологического ряда молекул (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te), конденсированные фазы которых не обладают особенностями воды, представляется очень важным. Молекула H_2O легче и меньше, чем другие представители этого ряда. Она построена из атомов, которые сильнее различаются по электроотрицательности по сравнению с атомами других гомологов. Из этого следует, что связь в молекуле H_2O наиболее прочная. Молекула H_2O обладает максимальной энергией связи и наибольшим потенциалом ионизации среди указанных молекул. Она имеет наибольший по величине дипольный момент и наибольший угол молекулы (HON). Особенности молекулы определяются характером взаимодействия атома кислорода и двух атомов водорода. Распределение электронной плотности заряда по молекуле H_2O анизотропно. На атомах Н сосредоточены заряды по $\sim +0,3 e$ и заряд $\sim -0,6 e$ — на неподеленных парах электронов. Результатом распределения эффективных зарядов, по молекуле H_2O , больших амплитуд атомных колебаний и сравнительно высоких частот нулевых атомных колебаний протона является большая величина и анизотропия атомной поляризуемости молекулы H_2O .

Вторая глава посвящена газообразному состоянию воды. В приближении разделения межмолекулярного потенциала на потенциал притяжения и отталкивания в ней рассматриваются отдельные составляющие потенциала взаимодействия двух молекул воды. Приводятся температурные зависимости второго и третьего вириальных коэффициентов

для H_2O и SO_2 ; термодинамические свойства пара и вязкость пара сравниваются с аналогичными свойствами H_2S , так же как в гл. 1. На основании этих данных делается вывод о том, что взаимодействие двух молекул воды в пару в основном носит диполь-дипольный характер, свойственный любым молекулам, обладающим постоянным дипольным моментом.

В третьей главе рассматриваются структурные и физические особенности кристаллов H_2O . По ряду физических свойств (значению статической диэлектрической постоянной, остаточной энтропии кристалла, величине электропроводности) кристаллы льдов четко разделяются на две группы. Такого четкого разделения кристаллов по структурным характеристикам нет. Спектральные свойства кристаллов льдов показывают, что внутримолекулярные частоты колебаний молекулы H_2O зависят от температуры и имеют ширины линий, по порядку величины равные частотам межмолекулярных колебаний. На основании рассмотренных данных делается вывод о сильной взаимной зависимости внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий в системе водородосвязанных кристаллов льдов. Откуда следует, что лед I и полиморфные формы льдов не являются чисто молекулярными кристаллами, а скорее должны рассматриваться как $3N$ атомные кристаллы.

Четвертая глава посвящена водородной связи в H_2O . На примере полиморфных форм льдов (полностью водородосвязанных структур) показывается, что большие амплитуды атомных колебаний протонов во льдах определяют большую анизотропную поляризуемость молекул H_2O . В результате чего дальноедействующее взаимодействие в водородосвязанной структуре одинаковых молекул осуществляется при помощи дисперсионных сил типа Лондона, обусловленных колебаниями атомов молекулы H_2O . Возможность дисперсионного взаимодействия водородной связи, определяемую туннельными переходами протона в растворах кислот и оснований, рассматривал Цундель (1972). Однако близость спектральных характеристик льдов с дефектами кристалла и без дефектов показывает, что процессы переходов протонов от молекулы к молекуле не определяют водородную связь во льдах и воде.

Пятая глава посвящена общим вопросам проблемы жидкого состояния. В ней рассматривается подход к жидкому состоянию со стороны твердого тела, методы исследования структуры жидкости и трудности такого подхода. Рассматривается и подход к проблеме жидкости со стороны тазообразного состояния — уравнение Ван-дер-Ваальса, его преимущества и недостатки.

Шестая глава, самая большая, посвящается воде в жидком состоянии. Сначала обсуждаются структурные характеристики воды, которые сравниваются с аналогичными харак-

теристиками льдов под давлением. Показывается, что вода является полностью водородосвязанной системой с широким распределением энергий водородной связи и О—О-растояний. Сравниваются термодинамические свойства воды и ртути.

Затем анализируются свойства воды, определяемые взаимными поступательными движениями молекул H_2O в жидкости, явления переноса. Поступательные движения молекул в жидкости представляют собой наиболее характерное свойство жидкого состояния, определяющее высокий уровень внутренней энергии жидкости по сравнению с кристаллом, и обусловлены взаимодействием больших ансамблей молекул. Анализ данных по различным явлениям переноса в жидкой воде показывает, что средние значения амплитуды атомных колебаний в жидкой воде имеют значение, близкое к $\sim 0,6 \text{ \AA}$. Большое значение коэффициента трения в воде по сравнению с коэффициентом трения в других жидкостях при температуре плавления показывает, что в воде сильно межмолекулярное взаимодействие, определяемое ближайшими соседями. В этой главе обсуждаются результаты изучения свойств воды методом ЯМР (ядерного магнитного резонанса) и молекулярного рассеяния света. Рассматриваются свойства воды, обусловленные диссоциацией молекул H_2O на ионы. Показывается, что зависимость $\log K_a$ и T_1 (времени спин — решеточной релаксации в воде) от температуры очень похожи и определяются большими амплитудами колебаний протона молекулы H_2O .

Автор выражает свою признательность Л. А. Блюменфельду, С. Э. Шнолю и В. И. Лобышеву за ценные замечания.

Глава 1

МОЛЕКУЛА H_2O

Молекула H_2O является самым маленьким и легким представителем гомологического ряда: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

В настоящей главе показано, что свойства молекулы H_2O определяются максимально неоднородным распределением средней плотности электронов по молекуле, в результате чего на атомах молекулы H_2O сосредоточены наибольшие эффективные заряды. Большая атомная поляризуемость молекулы, которая является следствием ее величины и электронного строения, проявляется в больших изменениях геометрии свободной молекулы при сравнительно небольших энергиях возбуждения и определяет свойства конденсированных фаз H_2O

§ 1. ФОРМУЛА И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ

В 1780 г. Кавендиш и Лавуазье установили, что вещество, называемое водой, построено из кислорода и водорода, а в 1805 г. Гей-Люсак и Гумбольдт показали, что молекула воды построена из двух атомов водорода и одного атома кислорода. В 1842 г. Дюма установил весовое соотношение водорода и кислорода в воде как 2:16. В 1929 г. в связи с открытием изотопов кислорода и водорода был определен изотопный состав воды. В среднем в воде кроме H_2O заметно представлены H_2^{18}O ; H_2^{17}O и HDO в количестве 0,2%, 0,4% и 0,03% соответственно. Таков изотопный состав естественной воды, свойства которой исследуются в эксперименте, если нет специальной оговорки.

§ 2. ЭНЕРГИЯ

Электронная энергия связи

В самом общем виде причина образования молекулы из свободных атомов заключается в понижении полной энергии системы при сближении атомов. Понижение энергии при этом в основном определяется понижением энергии электронов молекулы, так как колебательная и вращательная энер-

гии ядер, как и энергия кулоновского отталкивания ядер в молекуле, малы по сравнению с электронной энергией. Разность между полной энергией электронов молекулы и энергией электронов отдельных атомов, составляющих молекулу, называется электронной энергией связи молекулы. Для воды электронная энергия связи составляет $\sim 1/200$ от полной электронной энергии молекулы¹, вычисляемой методами квантовой химии. В связи с этим вычисление полной электронной энергии молекулы и полной электронной энергии составляющих ее атомов должны выполняться с точностью, позволяющей вычислить электронную энергию связи, что сильно ограничивает неэмпирические расчеты энергии связи.

Энергия образования молекулы

Электронная энергия связи в многоатомной молекуле часто существенно отличается от энергии образования молекулы при $T=0^\circ\text{K}$ из-за большой величины энергии нулевых колебаний молекулы ϵ_0 . На рис. 1 представлена зависимость электронной энергии образования молекулы от расстояния между атомами, образующими молекулу, — кривая потенциальной энергии. Расстояние R_e называется равновесным, однако из-за колебаний ядер величина R колеблется около значения R_e . Глубина D_e потенциальной кривой в точке минимума представляет собой электронную энергию связи или электронную энергию диссоциации молекулы. Энергия образования молекулы равна D_0 и другими словами может быть определена как истинная энергия диссоциации ($\epsilon_0=0,575$ эв, $D_e=-10,086$ эв и $D_0=-9,511$ эв).

Для двухатомной молекулы Морзе была предложена удобная эмпирическая формула кривой потенциальной энергии, которая хорошо описывает кривую (рис. 1).

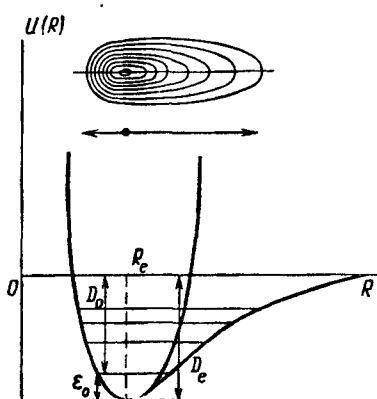


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между атомами

¹ Полная энергия молекулы H_2O определяется как разность между энергией, которой обладает неподвижная молекула H_2O , и энергией покоящихся составляющих ее электронов и ядер при их бесконечном разделении. Эта энергия определяется из атомных спектров Моора.

$$U(R) = D_e (e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)}), \quad (1.1)$$

где D_e и R_e имеют смысл тот же, что и раньше, а a — постоянная величина. При $R=R_e$ $U(R)$ имеет минимальное значение, а вблизи $R=R_e$ выражение (1.1) часто аппроксимируют параболой (пунктир) (гармоническое приближение)

$$U(R) = D_e \{-1 + a^2(R-R_e)^2 + \dots\}. \quad (1.2)$$

Функция Морзе является типичной ангармонической потенциальной функцией атомных колебаний. На рис. 1 вверху представлено распределение плотности центра тяжести атома,

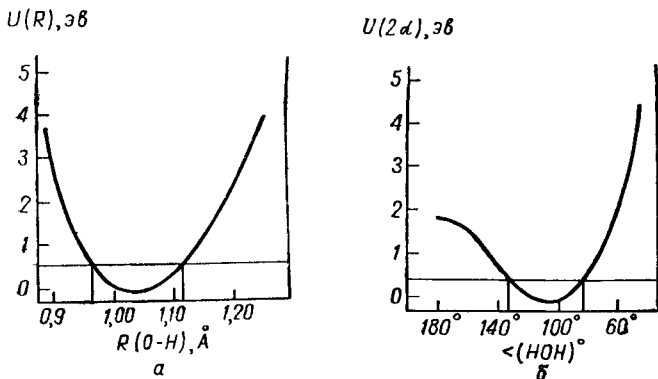


Рис. 2. Зависимость изменения потенциальной энергии молекулы H_2O от длины ОН связи (а) и величины угла НОН (б)

совершающего ангармоническое движение по линии валентной связи, которое и описывает функция Морзе. Как видно из рисунка, ангармоничность атомных колебаний оказывается весьма существенной даже для самых низких колебательных уровней.

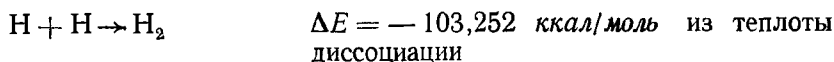
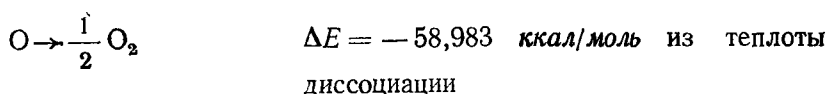
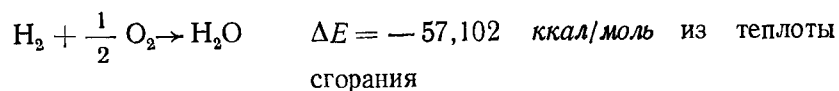
Кривая потенциальной энергии позволяет не только вычислить значения параметров для равновесной конфигурации атомов в молекуле, но и определить, как изменяется энергия при отклонении составляющих ее атомов от равновесия. Отсюда можно найти упругую силу при любой деформации и вычислить частоты нормальных колебаний двухатомной молекулы. Для многоатомной молекулы потенциальная энергия является функцией нескольких переменных. Такими переменными в случае молекулы H_2O служат длины ОН-связей и угол молекулы НОН. Изменение потенциальной энергии молекулы H_2O в зависимости от длины ОН-связи и от угла молекулы представлены на рис. 2 (Клейдон и др., 1970 г.).

По оси ординат отложено отклонение энергии молекулы от ее минимального значения. На рис. 2а возрастание энергии

определяется изменением длины связи молекулы H_2O для фиксированного угла HOH , а справа изменение энергии определяется изменением угла молекулы HOH для фиксированной длины связи. Расчет был выполнен с помощью модифицированного метода ССП-МО-ЛКАО¹.

Как видно из рис. 1, различие в расчетной энергии связи молекулы для длины связи свободной молекулы H_2O (равной 0,96 Å) и длины связи молекулы воды во льду I (равной 1,01 Å) составляет $\sim 0,5$ эв (если угол молекулы фиксирован и равен 104°). Это значение энергии очень велико, оно много больше, чем КТ, приблизительно равное 0,025 эв. Интервал углов, который соответствует такому изменению энергии связи молекулы, как видно из рисунка, соответствует ($135-85^\circ$).

Экспериментально энергия образования молекулы определяется по изменениям энергии, сопровождающим гипотетическую реакцию образования молекулы в основном состоянии из двух готовых атомов Н и одного атома О в их основных состояниях (колебательная, вращательная и поступательная энергии молекулы не возбуждены).



Энергия образования молекулы отличается от теплоты образования молекулы $H = E_0 + pV$ на член pV , который, как правило, весьма мал, так же как малы вращательная и по-

¹ В методе ССП-МО-ЛКАО многоэлектронная волновая функция молекулы ψ аппроксимируется одноэлектронными молекулярными орбиталями (МО). Ротан в 1951—1960 гг. предложил представлять ψ функцию молекулы в форме детерминантов из (МО), которые в свою очередь представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), коэффициенты разложения которых определяются процедурой самосогласованного поля (ССП) Хартри — Фока (приближение ССП-МО-ЛКАО). Модификация этого метода (Попл и др., 1967) заключалась в учете конфигурационного взаимодействия в приближении промежуточного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, т. е. частичное пренебрежение перекрыванием орбит разных атомов.

Аналогичные значения величины энергии связи молекул с разными длинами связи и одинаковым углом HOH были получены в работе Коннолли и Сабина 1972 г., выполненной с помощью метода ССП-МО-ЛКАО.

ступательная энергия молекулы по сравнению как с E_0 , так и с ϵ_0 — энергией нулевых колебаний. Теплоты образования гомологических молекул при $T=298^\circ\text{C}$ из полупродуктов согласно реакции $\text{H}_2 + \text{Y} \rightarrow \text{H}_2\text{Y}$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Теплоты образования гомологических молекул X_2Y в результате реакции $\text{X}_2 + \text{Y} \rightarrow \text{X}_2\text{Y}$
 $T = 298^\circ\text{C}$ (Красиов и др., 1968 г.)

Молекула	H_2O	D_2O	T_2O	H_2S	D_2S	H_2Se	H_2Te
Теплота образования Н, ккал/моль	$-57,798$ $\pm 0,010$	$-59,563$ $\pm 0,025$	$-59,60$ $\pm 0,05$	$-4,8$ $\pm 0,1$	$-5,8$ $\pm 0,2$	+8	$+23,83$ $\pm 0,20$

Очевидно, что молекула H_2O обладает аномально большой величиной теплоты образования среди представленного гомологического ряда.

Средняя энергия связи ОН группы молекулы H_2O составляет $\sim 109,6$ ккал/моль. Однако чтобы разорвать любую из двух связей ОН, в молекуле H_2O при $T=0^\circ\text{K}$ требуется энергия 117,8 ккал/моль, в то время как для разрыва оставшейся ОН связи только 101,5 ккал/моль. Разница в энергиях разрыва первой и второй ОН связи объясняется перестройкой электронной структурой ОН-фрагмента после удаления одного атома водорода (рис. 5). Средняя энергия связи SH группы в молекуле H_2S составляет ~ 83 ккал/моль. Это показывает, что связь атомов уже в молекуле H_2S значительно менее прочная, чем в молекуле воды.

Полная энергия молекулы

Полная энергия молекулы (E) представляет собой огромную величину по сравнению с энергией связи ($E = -2080,55$ эв.). Так как кулоновская энергия взаимодействия ядер с ядрами — $U_{\text{яя}}$ на порядок меньше полной энергии молекулы $U_{\text{яя}} = 250,2$ эв, то полная электронная энергия молекулы (E_e) имеет значение, близкое к полной энергии молекулы

$$E_e = E - U_{\text{яя}}, \quad E_e = -2330,8 \text{ эв.}$$

Зная полную энергию образования молекулы по теореме вириала, в гармоническом приближении можно оценить полную потенциальную электронную энергию молекулы (U_e) и полную кинетическую энергию молекулы (K)

$$E = -K = \frac{1}{2}(U_e + U_{\text{я}}),$$

откуда

$$U_e = -4411 \text{ эв.}$$

Сводка экспериментально измеренных энергий, характеризующих молекулу H_2O (Айзенберг и Козман, 1969 г.), показывает (табл. 2), что полная энергия молекулы в основном

Таблица 2

Энергетические характеристики молекулы H_2O

Виды энергии	Энергия	
	эв	ккал/моль
Полная энергия молекулы 0°K	-2080,55	
Энергия отдельных атомов	-2070,46	
Электронная энергия связи (1—2)	-10,09	-232,59
Энергия образования молекулы из атомов 0°K	-9,511	-219,337
Энергия нулевых колебаний	+0,575	+13,25
Энергия ядерного отталкивания	+250,2	
Полная электронная энергия	-2330,8	
Энергия электронного возбуждения при $\lambda = 1240 \text{ \AA}$	10,0	230
Ионизационные потенциалы I	12,62	289
II	$14,5 \pm 0,3$	$333,5 \pm 6,9$
III	$16,2 \pm 0,3$	$372,6 \pm 6,9$
IV	$18,0 \pm 0,5$	$414 \pm 11,5$
Энергия диссоциации		
$\text{H}-\text{OH}$ при 0°K	5,11	117,8
$\text{H}-\text{O}$ « »	4,40	101,5
Энергия нижних колебательных переходов	0,198	4,56
Энергии вращательных переходов	$\sim 0,005$	$\sim 0,115$
Изменение внутренней энергии H_2O при испарении		
$T = 100^\circ\text{C}$	0,39	8,95
Изменение внутренней энергии H_2O при плавлении льда I		
$T = 0^\circ\text{C}$	0,06	1,38
КТ при $T = 0^\circ\text{C}$		$\sim 0,5$
Изменение внутренней энергии при фазовом переходе лед I — лед II при $T = -35^\circ\text{C}$	0,00083	0,0191

определяется ее электронной энергией. Понижение электронной энергии при образовании молекулы из готовых атомов

на два порядка меньше, чем полная электронная энергия молекулы. Энергия ядерного отталкивания на порядок меньше электронной энергии. Энергия электронного возбуждения молекулы имеет порядок энергии связи молекулы.

§ 3. РАЗМЕРЫ И ФОРМА

Молекула воды имеет структуру равнобедренного треугольника. Вершину этого треугольника занимает кислород, а два атома водорода лежат в его основании (рис. 3). Длина связи OH и угол 2α для молекул H_2O , D_2O и HDO в парах измерены с хорошей точностью спектральными методами. Их средние значения представлены в табл. 3.

Таблица 3
Размеры молекул D_2O , HDO , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te

Молекула	D_2O	HDO	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Длина связи. $\times 10^8 \text{ см}$ ($\langle r_e \rangle$)	0,9575 $\pm 3,10^{-4}$	0,9571 $\pm 3,10^{-4}$	0,9572 $\pm 3,10^{-4}$	1,334	1,460	1,653
Угол молекулы 2α	104,474° $\pm 0,005^\circ$	104,529° $\pm 0,005^\circ$	104,523° $\pm 0,005^\circ$	92°16	90°53	90°25

Длины OH и угол 2α относятся к гипотетическому равновесному состоянию молекулы без колебаний (включая и нулевые) и вращений. Как видно, равновесные длины связи и

Таблица 4
Моменты инерции и вращательные постоянные молекул H_2O и H_2S в основном электронном и наиболее низком колебательном состоянии

Величина	Размерность	H_2O	H_2S
A_0	см^{-1}	27,79	10,393
B_0	см^{-1}	14,50	9,040
C_0	см^{-1}	9,28	4,723
I_y	$\times 10^{40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$	1,0220	2,694
I_z	$\times 10^{40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$	1,9187	3,097
I_x	$\times 10^{40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$	2,9376	5,927

углы для трех изотопных вариантов молекул воды мало отличаются между собой.

Размеры и форма молекулы изменяются при возбуждении в ней вращательных, колебательных и электронных степеней свободы. Энергия вращательных уровней молекулы H_2O , которая представляет собой асимметричный волчок с тремя различными по величине моментами инерции (табл. 4), в пер-

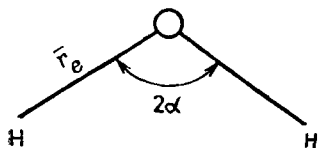


Рис. 3. Геометрия молекулы H_2O

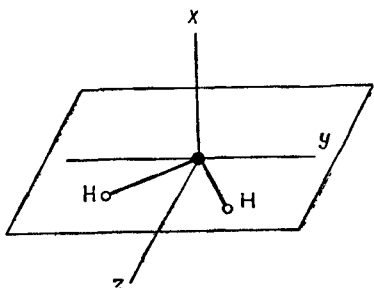


Рис. 4. Рабочая система координат

вом приближении может быть выражена следующим образом ($I_y \ll I_z \ll I_x$)

$$E(j) = \frac{1}{2} (A + C) j(j+1) + \frac{1}{2} (A - C) E_r,$$

где $A = \frac{h}{8\pi^2 c I_y}$, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_z}$ и $C = \frac{h}{8\pi^2 c I_x}$ — вращательные постоянные молекулы; j — вращательное квантовое число, c — скорость света, а E_r — сложная функция A , B , C и j (Рэй, 1932; Кинг и др., 1943).

Под действием центробежной силы, возникающей при быстром вращении, у молекулы H_2O изменяются размеры и растет момент инерции.

При возбуждении у молекулы воды вращательного уровня с $j=11$ (этот уровень соответствует частоте 280 см^{-1}) относительно оси y (рис. 3) угол молекулы H_2O HOH уменьшается от значения $104^\circ 27'$ до $98^\circ 52'$; а длина связи O—H увеличивается от значения $0,958 \text{ \AA}$ (в равновесном состоянии) до значения $0,964 \text{ \AA}$ (Герцберг, 1950 г.). Такое большое изменение геометрии обнаружено только у H_2O и не имеет места при тех же скоростях вращения у более тяжелых гомологов.

Зависимость размеров молекулы от возбуждения в ней колебательных степеней свободы в приближении гармонического осциллятора была получена Дарлингом и Деннисом,

1940 г. В системе координат рис. 4, в которой ось x перпендикулярна плоскости молекулы и проходит через ее центр масс, ось z является биссектрисой угла молекулы НОН, а ось y — перпендикулярна x и z , они получили следующие значения для составляющих момента инерции молекулы (в г·см²) в зависимости от квантовых чисел трех нормальных частот колебаний молекулы Н₂О (n_1^* ; n_2^* ; n_3^*):

$$I_x \cdot 10^{40} = 2,9436 + 0,0611 (n_1^* + 1/2) + 0,0385 (n_2^* + 1/2) + 0,0441 (n_3^* + 1/2),$$

$$I_z \cdot 10^{40} = 1,9207 + 0,0398 (n_1^* + 1/2) - 0,0249 (n_2^* + 1/2) + 0,0077 (n_3^* + 1/2).$$

$$I_y \cdot 10^{40} = 1,0229 + 0,0213 (n_1^* + 1/2) - 0,1010 (n_2^* + 1/2) + 0,0486 (n_3^* + 1/2), \quad (1.3)$$

С ростом n^* увеличивается ангармоничность колебаний и эти формулы становятся все менее точными.

При возбуждении электронных уровней молекулы изменение ее размеров было исследовано в работе Белла, 1965 г. Водяные пары облучались вакуумным ультрафиолетом $\lambda_1 = 1240$ Å и $\lambda_2 = 1219$ Å. При облучении светом с λ_1 длина ОН связи увеличивается на $0,065 \pm 0,010$ Å, а угол НОН увеличивается на $5,2 \pm 1,8^\circ$ (т. е. более чем на 5% от величины угла в невозбужденном состоянии). При облучении светом с λ_2 длина ОН связи увеличивается на $0,067 \pm 0,010$ Å, а НОН угол увеличивается на $8,5 \pm 1,8^\circ$.

Квантовомеханический расчет структуры молекулы Н₂О без учета гибридизации и электронного отталкивания приводит к значению 90° для угла НОН молекулы Н₂О. Учет ионности связи в предположении, что на атомах водорода сосредоточены заряды по $+0,32 e$, увеличивает угол молекулы до 95° (Коулсон, 1965 г.). Авторы, выполнившие расчет угла с учетом ионности связи, пришли к выводу, что более важным фактором, чем ионность, является гибридизация $2s$ и $2p_y$; $2p_z$ орбиталей атома кислорода при образовании связи с атомами водорода. В результате гибридизации увеличивается угол НОН и возникает зона отрицательного заряда с противоположной стороны по отношению к кислороду от заряда атомов водорода (неподеленные пары).

В 1963 г. Гилспи показал, что гибридизация не является единственным приближением в теории строения молекул. Для описания формы молекулы достаточно предположить свободу движения электронов в валентной оболочке каждого атома к положению их минимального обоюдного отталкива-

ния в молекуле, определяемого зарядом и расположением ядер (которые известны из эксперимента). В 1964 г. Линнет предложил теорию строения молекул, построенную на принципах электронного отталкивания. В основе его теории лежат при постулата:

1) все электроны атома или молекулы электростатически отталкиваются один от другого;

2) из-за магнитного взаимодействия два электрона с противоположными спинами отталкиваются меньше, чем электроны с одинаково ориентированными спинами;

3) если ядра находятся в равновесном положении, то электроны располагаются так, чтобы отталкивание между ними было минимальным.

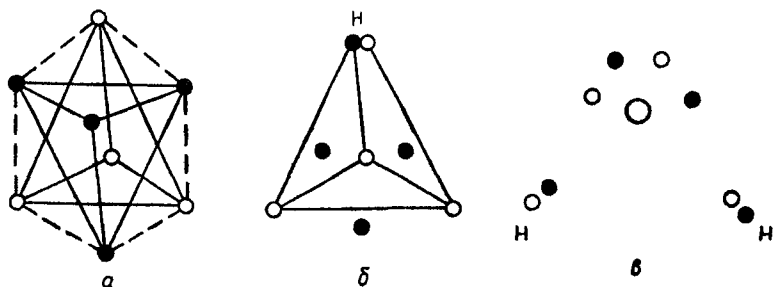


Рис. 5. Электронная структура: а) иона O^{2-} , б) иона OH^- ; в) молекулы H_2O

Расчеты, сделанные на основании этих постулатов, привели к распределению максимумов плотности электронов в ионе O^{2-} , как это показано на рис. 5а. Ядро атома кислорода на рисунке не указано. Оно расположено в центре куба. Электроны с одним значением спин-проекции изображены черными кружочками. Электроны с другим значением спин-проекции изображены белыми кружочками.

Как видно из рисунка, условию минимума обоюдного отталкивания электронов отвечает равномерное распределение максимумов плотности электронов вокруг ядра, а не распределение группами (спаривание).

Когда к иону O^{2-} подходит протон, образуется ион OH^- . Структура свободного иона OH^- изображена на рис. 5б. Только два связывающих электрона образуют пару, в то время как остальные шесть электронов расположены по одному симметрично относительно атома кислорода.

На рис. 5в представлена полученная тем же методом структура молекулы H_2O . При образовании связи между про-

тоном и ионом OH^- еще два связывающих электрона образуют пару, в то время как остальные четыре электрона образуют зону отрицательного заряда с противоположной от протонов стороны ядра кислорода в перпендикулярной плоскости молекулы.

Пока молекула H_2O свободна, электроны, которые не участвуют в связи, располагаются ближе к ядру кислорода, чем связывающие, и сильно отталкивают связывающие электроны, при этом угол HON свободной молекулы H_2O как и угол HNN иона NH_2^- составляет $\sim 104^\circ$. При образовании молекулой H_2O водородных связей с соседями во льду I не связывающие электроны молекулы H_2O образуют неподделенные пары, оттягиваются от ядра кислорода и меньше отталкивают связывающие электроны молекулы. При этом угол HON во льду I возрастает до 109° .

§ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Распределение заряда по молекуле может быть описано в терминах мультипольных моментов. Если $\vec{r}$ — вектор, направленный от центра молекулы к заряду e_i , то мультипольные моменты можно записать следующим способом (Килич, 1965):

$$M^{(0)} = q = \sum_i e_i,$$

$$M_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha = \sum_i e_i r_{\alpha i}, \quad (1.4)$$

$$M_{\alpha\beta}^{(2)} = Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3\bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}),$$

$$M_{\alpha\beta\gamma} = R_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} \sum_i e_i [5r_\alpha r_\beta r_\gamma - r^2 (r_\alpha \delta_{\beta\gamma} + r_\beta \delta_{\alpha\gamma} + r_\gamma \delta_{\alpha\beta})],$$

где M^n представляет собой 2^n -польный момент, $\sum_i$ — сумма по всем зарядам молекулы, $r^2 = \vec{r} \vec{r}$, $\delta_{\alpha\beta} = 1$, если $\alpha = \beta$, и $\delta_{\alpha\beta} = 0$, если $\alpha \neq \beta$.

Для молекулы H_2O $q=0$. Первый исчезающий момент молекулы H_2O — дипольный момент. Он имеет три компоненты $\mu_x = \mu_y = 0$; $\mu_z = 1,84 D$, где $D = 1 \cdot 10^{-18}$ сгс·см.

Наличие дипольного момента у молекулы H_2O показывает, что молекула H_2O не обладает центром симметрии. Величины дипольных моментов молекул изотопов H_2O и других гомологов представлены в табл. 5

Таблица 5

Дипольные моменты молекул гомологического ряда

Молекула μ , D		Молекула μ , D	
ОН	$1,65 \pm 0,25$	D ₂ O	1,9
H ₂ O	1,82	D ₂ S	1,02
H ₂ S	0,97	D ₂ Se	$0,24 \pm 0,2$
H ₂ Se		D ₂ Te	$< 0,2$
H ₂ Te	$< 0,2$	DHO	1,81

По определению квадрупольный момент имеет только два независимых члена

$$Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0.$$

Квадрупольный момент молекулы воды был рассчитан методами квантовой механики с различными волновыми функциями (Глэзер и Коулсон, 1965), а также из модели молекулы воды с точечным распределением заряда (Роулинсон, 1951). Ниже представлены результаты обоих методов расчета и рекомендуемые значения компонент квадрупольного момента, полученные в системе центра масс молекулы H₂O (СГС):

Метод расчета	$\mu_z \cdot 10^{-18}$	$Q_{xx} \cdot 10^{-26}$	$Q_{yy} \cdot 10^{-26}$	$Q_{zz} \cdot 10^{-26}$
Волновые функции	1,84	-0,785	0,815	-0,030
Модель точечных зарядов	1,84	-1,49	1,47	0,02
Рекомендуемые значения	1,84	-1,12	1,00	0,12

Ивс и Лемон (1968) обратили внимание на то, что у молекулы воды компоненты квадрупольного момента аномальны по сравнению с аналогичными величинами других изоэлектронных гидридов: CH₄, NH₃, HF и неона. Для CH₄ и неона $Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz} = 0$. Молекулы с цилиндрическим распределением заряда вокруг оси z , такие, как NH₃ и HF, удовлетворяют соотношению $Q_{xx} = Q_{yy} = 1/2 Q_{zz}$. У молекулы H₂O Q_{xx} и Q_{yy} имеют противоположные знаки, что подтверждает уникальное распределение заряда этой молекулы среди изоэлектронных гидридов (рис. 5). Октапольные моменты молекулы воды представлены в работе (Стогрин и Стогрина, 1966).

§ 5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЧАСТОТЫ МОЛЕКУЛЫ

Нормальные частоты колебаний молекулы зависят от массы ядер и сил, действующих между ними. Если молекула со-

стоит из N атомов, то она представляет собой систему, обладающую $3N$ степенями свободы. Три степени свободы соответствуют перемещению молекулы, три степени свободы соответствуют вращению молекулы и $3N - 6$ соответствуют деформации — движению атомов друг относительно друга. Молекула воды состоит из трех атомов и для нее имеет место $3N - 6 = 3$ колебательные степени свободы.

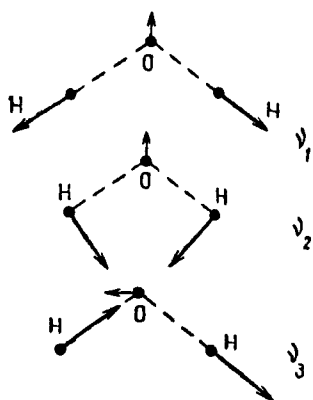


Рис. 6. Характеристические моды колебаний молекулы H_2O

Характеристические типы колебаний можно вывести из наглядных соображений. Для этого сначала сопоставляются все элементы симметрии молекулы и подбираются такие типы колебаний, во время которых молекула сохраняет полную симметрию. Такие колебания называются полностью симметричными. В молекуле H_2O к таким колебаниям относятся ν_1 и ν_2 (рис. 6). В колебании ν_3 сохраняется только одна из плоскостей симметрии. В табл. 6 (Краснов и др., 1968) представлены значения наблюдаемых колебательных частот для ряда молекул изотопов H_2O и молекул гомологического ряда в их основ-

ном состоянии. Как видно из представленной таблицы, молекула H_2O имеет самые высокие частоты характеристиче-

Таблица 6

Частоты нормальных колебаний свободных молекул в основном состоянии

Молекула	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$
H_2^{16}O	3657	1595	3756
H_2^{18}O	3647	1586	3744
D_2^{16}O	2671	1178	2788
D_2^{18}O	2657	1169	2764
H_2S	2610,8	1290	2684
D_2S	1891,6	934	1999
H_2Se	2438	1074	2453,8
H_2Te	2000	860,8	2000

ских колебаний среди гомологов. Характеристические частоты колебаний молекул D_2O и H_2O в возбужденных состояниях представлены в табл. 7 (Айзенберг и Козман, 1969). При

Т а б л и ц а 7
Наблюдаемые колебательные уровни
свободных молекул

n_1^*	n_2^*	n_3^*	Частоты, $см^{-1}$	
			D_2O	H_2O
0	1	0	1178,33	1594,59
1	0	0	2671,46	3656,65
0	0	1	2788,05	3755,79
0	2	0	—	3151,4
0	1	1	3956,21	5332,0
0	2	1	5105,44	6874
1	0	1	5373,98	7251,6
1	1	1	6533,37	8807,05
2	0	1	7899,80	10613,12
0	0	3	—	11032,36

колебательном возбуждении квантовые числа n_1^*, n_2^*, n_3^* , характеризующие ν_1, ν_2, ν_3 , изменяются на целое число единиц. Так, переход от основного состояния молекулы к состоянию, в котором возбуждено только одно нормальное колебание ν_1 , описывается следующими квантовыми числами $n_1^* = 1, n_2^* = 0$ и $n_3^* = 0$. При этом поглощается энергия $h\nu_1$, где $\nu_1 = 3656,65 \text{ см}^{-1}$.

Частоты колебательных переходов во втором приближении (с учетом ангармоничности) описывает сравнительно простое выражение, включающее девять постоянных

$$E(n_1^*, n_2^*, n_3^*) = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(n_i^* + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq i}^3 x_{ik} \left(n_i^* + \frac{1}{2} \right) \left(n_k^* + \frac{1}{2} \right), \quad (1.5)$$

где $E(n_1^*, n_2^*, n_3^*)$ — энергия возбужденного состояния, ω_i — гармоническая частота, которая соответствует полностью гармоническому колебанию молекулы, x_{ik} — константы ангармоничности. Эти постоянные представлены в табл. 8.

То, что константы ангармоничности отрицательны, свидетельствует о том, что колебательные уровни реальной молекулы расположены более плотно, чем уровни в гипотетической молекуле с гармоническими колебаниями.

Таблица 8
Значение гармонических* частот и констант
ангармоничности для молекулы воды

Молекула	D ₂ O	H ₂ O
ω_1	2763,80	3832,17
ω_2	1206,39	1648,47
ω_3	2888,78	3942,53
X_{11}	-22,58	-42,576
X_{22}	-9,18	-16,813
X_{33}	-26,15	-47,566
X_{12}	-7,58	-15,933
X_{13}	-87,15	-165,824
X_{23}	-10,61	-20,332

* Гармоническими частотами называются частоты, с которыми колебалась бы молекула, если бы ее колебания были гармоническими.

Пользуясь формулой (1.5) для E (n_1^* , n_2^* , n_3^*) можно определить энергию нулевых колебаний молекулы

$$E(0, 0, 0) = \frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + \frac{1}{4} (X_{11} + X_{22} + X_{33} + X_{12} + X_{13} + X_{23}). \quad (1.6)$$

Для молекулы H₂O она составляет 4634,32 см⁻¹, или 13,25 ккал/моль. Для D₂O—3388,67 см⁻¹.

В результате возбуждения деформационных колебаний изменяется потенциальная энергия молекулы. В гармоничном приближении зависимость ΔU от изменения длины первой ОН связи $\Delta \bar{r}_1$; длины второй ОН связи Δr_2 и угла НОН $\Delta \alpha$ имеет вид (Айзенберг и Козман, 1969 г.)

$$2\Delta U = K_{\bar{r}} (\Delta \bar{r}_1^2 + \Delta \bar{r}_2^2) + K_{\alpha} (\bar{r}_e \Delta \alpha)^2 + 2K_{\bar{r}} \Delta \bar{r}_1 \Delta \bar{r}_2 + 2K_{\bar{r}\alpha} (\bar{r}_e \Delta \alpha) (\Delta \bar{r}_1 + \Delta \bar{r}_2), \quad (1.7)$$

где $\bar{r}_e$ — равновесное расстояние ОН (все r измерены в см; $\Delta \alpha$ — в рад; силовые постоянные K выражены в дин·см⁻¹ × 10⁵), $K_{\bar{r}} = 8,454$; $K_{\bar{r}} = -0,101$; $K_{\alpha} = 0,761$; $K_{\bar{r}\alpha} = 0,228$.

Из анализа соотношения для ΔU ясно следующее:

1. Отрицательный знак $K_{\bar{r}}$ показывает, что если длина одной связи возросла, то увеличение второй связи энергетически выгодно.

2. Увеличение угла энергетически выгодно при уменьшении длин связи, что ясно из анализа последнего члена.

3. Большая энергия требуется на увеличение длин связей, чем на увеличение угла связи (о чем свидетельствуют значения K_r и K_α).

Шибата и Бартелл (1965) определили электронографическим методом величины средних амплитуд колебаний

Таблица 9

Величины средних амплитуд колебаний молекул типа X_2Y , Å

Молекула X_2Y	Т, °К	$\langle Y-H \rangle$	$\langle Y-D \rangle$	$\langle Y-T \rangle$	$\langle X-X \rangle$
$H_2^{16}O$	0° 298°	0,06770 0,06770			0,11292 0,11294
$D_2^{16}O$	0° 298°		0,05778 0,05778		0,09518 0,09534
$T_2^{16}O$	0° 298°			0,05295 0,05295	0,08620 0,08660
$H_2^{32}S$	0° 298°	0,07956 0,07956			0,13925 0,13951
$D_2^{32}S$	0° 298°		0,06742 0,06743		0,11724 0,11844
H_2Se	0° 298°	0,0848 0,0848			0,1524 0,1531
$H_2^{18}O$	0° 298°	0,06759 0,06759			0,11289 0,11291
$D_2^{18}O$	0° 298°		0,05760 0,05760		0,09513 0,09531
$T_2^{18}O$	0° 298°			0,05271 0,05271	0,08615 0,08656
$HD^{16}O$	0° 298°	0,06770 0,06770	0,05778 0,05778		0,10486 0,10492
$HD^{18}O$	0° 298°	0,06758 0,06758	0,05760 0,05760		0,10483 0,10489
$HT^{16}O$	0° 298°	0,06770 0,06770	0,05296 0,05296		0,10146 0,10146
$HT^{18}O$	0° 298°	0,06758 0,06758		0,05272 0,05272	0,10142 0,10151
$DT^{16}O$	0° 298°		0,05778 0,05778	0,05295 0,05295	0,09023 0,09118
$DT^{18}O$	0° 298°		0,05759 0,05759	0,05271 0,05272	0,09088 0,09114

связанных пар атомов в молекулах H_2^{16}O и D_2^{16}O . Для пары O—H они получили значение 0,0666 Å, а для пары O—D значение 0,0564 Å.

Молекула воды также была объектом расчетов на основе спектроскопических данных с учетом ангармоничности (С. Сивин, 1971). Как видно из табл. 9, средние амплитуды колебаний как $X—Y$, так и $X—X$ для молекулы типа X_2Y практически не зависят от температуры, т. е. они нацело определяются нулевыми колебаниями. Амплитуды колебаний несвязанных пар атомов $X—X$ значительно больше, чем амплитуды колебаний связанных пар $X—Y$. Для гомологического ряда молекул амплитуды колебаний растут с ростом массы тяжелого атома и уменьшаются с ростом массы легкого атома. У молекулы H_2O самые маленькие значения средних амплитуд колебаний атомов среди молекул гомологического ряда, но тем не менее они велики по абсолютной величине ($\sim 7\%$ от длины связи).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из представленных выше данных следует:

1. Электроны в молекуле H_2O распределены не сферически симметрично, что определяет форму молекулы, большую величину дипольного момента и квадрупольный момент молекулы.

2. Дипольный момент у молекулы H_2O оказывается наибольшим среди гомологических молекул.

3. Электронная поляризуемость молекулы H_2O велика и анизотропна.

4. Размеры и форма молекулы H_2O сильно зависят от состояния колебательного, вращательного и электронного возбуждения молекулы.

5. Одновременная деформация угла и длины связи молекулы оказывается энергетически более выгодной, чем деформация только угла или только длины связи молекулы.

6. Молекула H_2O обладает максимальной энергией связи среди гомологичных молекул, наименьшим размером, наибольшим дипольным моментом, наиболее высокими нормальными частотами колебаний, частотами вращений и частотами электронных возбуждений.

7. На атомах молекулы H_2O сосредоточен наибольший среди гомологов эффективный заряд.

8. Амплитуды атомных колебаний свободной молекулы H_2O велики и не зависят от температуры.

Глава 2

СВОЙСТВА ПАРА

В этой главе в приближении разделения межмолекулярного потенциала на потенциал притяжения и отталкивания рассматриваются отдельные составляющие потенциала взаимодействия двух молекул воды. Приводятся температурные зависимости второго и третьего вариальных коэффициентов для H_2O и SO_2 . Термодинамические свойства пара и вязкость пара сравниваются с аналогичными свойствами H_2S , так же как в гл. 1. На основании представленных данных делается вывод о диполь-дипольном характере взаимодействия двух молекул воды в пару, свойственном молекулам, обладающим постоянным дипольным моментом

§ 1 СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Типы сил межмолекулярного взаимодействия

То, что две молекулы притягиваются друг к другу на больших расстояниях и отталкиваются на малых расстояниях, послужило основанием разделения межмолекулярного потенциала взаимодействия на два независимых члена, один из которых соответствует притяжению и сравнительно медленно убывает с ростом расстояния между молекулами r , а другой соответствует отталкиванию и более резко меняется с r . Приближение независимости сил притяжения и отталкивания совместно с приближением аддитивности сил (что означает возможность представления потенциала группы молекул N суммой парных потенциалов из $N(N-1)/2$ возможных пар) лежит в основе большинства современных теорий межмолекулярного взаимодействия.

В этом приближении отрицательный член потенциала межмолекулярного взаимодействия, соответствующий притяжению, обычно разделяется на три составляющие.

К первой составляющей относится притяжение между осциллирующими облаками электронов в молекулах. Это наиболее важный для понимания природы конденсированных фаз тип межмолекулярного потенциала. Он был разработан Лондоном, который в 1930 г. дал теорию сил притяжения непо-

лярных молекул. Он писал, что механизм этих сил нельзя представить в рамках классической механики, однако его можно проиллюстрировать квазиклассическим языком. Нулевые колебания электронов молекул представляют собой очень быстрые колебания диполей, которые индуцируют дипольные моменты в соседних молекулах в фазе с колебаниями, их вызвавшими. Таким образом, нулевые колебания сопровождаются электрическим, синхронно изменяющимся полем, но не полем излучения, так как энергия нулевых колебаний не расходуется. Как показал Лондон, потенциальная энергия притяжения двух разных неполярных молекул в этом случае имеет вид

$$U_{12} = - \frac{3\alpha_1\alpha_2}{2r^6} \cdot \frac{h\nu_{01}h\nu_{02}}{h\nu_{01} + h\nu_{02}}, \quad (2.1)$$

где ν_0 — частоты нулевых колебаний дисперсионных электронов, внешних электронов атома, ответственных за дисперсию света; α — поляризуемость и r — расстояние между центрами атомов. Величина $h\nu_0$ практически равна ионизационному потенциалу, и энергия межмолекулярного взаимодействия двух разных неполярных молекул имеет вид

$$U_{12} = - \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \cdot \frac{I_1I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.2)$$

для одинаковых молекул

$$U(r) = - \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 h\nu_0}{r^6} = - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = - \frac{K}{r^6}. \quad (2.3)$$

Если атом имеет только один дисперсионный электрон, как, например, натрий или водород, то расчет по формуле (2.3) приводит к значению для $K_{\text{Na}} = 1,5 \cdot 10^{-57} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6$ и к $K_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-60} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6$. Такая большая разница значений K для натрия и водорода обусловлена тем, что натрий поляризуется существенно сильнее, чем водород.

Для многоэлектронных атомов энергия дисперсионного взаимодействия равна сумме членов типа (2.2), причем на каждую пару электронов приходится один член.

Расчетные значения энергии дисперсионного взаимодействия двух молекул воды на расстоянии 5 и 10 Å представлены в табл. 10. Как видно из таблицы, на расстоянии, равном 5 Å, энергия дисперсионного взаимодействия составляет ~10% от энергии диполь-дипольного взаимодействия, когда диполи ориентированы самым выгодным способом (голова—хвост). На расстоянии, равном 10 Å, энергия диполь-дипольного взаимодействия все еще велика, в то время как энергия дисперсионного взаимодействия равна нулю.

Каковы основные черты этих сил?

Во-первых, они действуют между сферически симметричными молекулами (инертные газы).

Во-вторых, они аддитивны и их можно выражать через парный потенциал.

В-третьих, их роль велика в межмолекулярном взаимодействии любых молекул, т. е. они неспецифичны.

В-четвертых, эти силы практически не зависят от температуры, т. е. от агрегатного состояния вещества.

Как и в случае сил отталкивания, мало что известно относительно зависимости этих сил от ориентации несферических молекул (анизотропии поляризуемости). Де Бур (1942) рассмотрел две крайние ориентации вытянутых молекул. Первая — это когда они расположены в линию, вторая — когда они параллельны друг другу. Оказалось, что дисперсионная энергия в первом случае больше в 1,4 раза, чем во втором, для одинакового расстояния между центрами молекул. Однако при этом потенциал отталкивания в 10 раз больше в первом случае, чем во втором, а так как силы отталкивания более короткодействующие, то полная энергия проходит через более глубокий минимум, если оси длинных молекул параллельны, по сравнению с тем случаем, когда они коллинеарны.

Взаимодействие вытянутых молекул более сложно зависит от распределения заряда по молекуле, чем сферически симметричных. Несимметричное стационарное распределение заряда по молекуле сказывается в наличии постоянного дипольного, квадрупольного и т. д. моментов. Силы притяжения между молекулами, обладающими постоянными моментами, относятся ко второму типу сил притяжения и зависят от этих моментов.

Рядом авторов было показано (Роулинсон, 1959), что при аксиальной симметрии в распределении заряда энергию межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде:

$$U(r_i, \theta_i, \theta_j, \varphi_i, \varphi_j) = \sum_{L_i=0} \sum_{L_j=0} \sum_m X^{L_i L_j m}(r_{ij}) S_{L_i m}(\theta_i, \varphi_i) \cdot S_{L_j m}(\theta_j, \varphi_j), \quad (2.4)$$

где $\theta_i, \theta_j, \varphi_i, \varphi_j$ — четыре угла, которые определяют ориентацию двух аксиально симметричных молекул по отношению к линии, соединяющей их центры (рис. 7);

X — функция только расстояния между молекулами r_{ij}

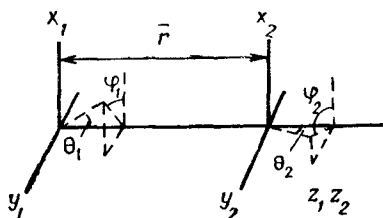


Рис. 7. Система координат, в которой рассматривается взаимодействие двух молекул H_2O .

$$S_{L,m}(\theta, \varphi) = \left[(2L+1) \frac{(L-|m|)!}{(L+|m|)!} \right]^{1/2} \mathcal{P}_L^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (2.5)$$

где

$$\mathcal{P}_L^m(\cos \theta) = (\sin \theta)^m \frac{d^m \mathcal{P}_L(\cos \theta)}{d(\cos \theta)^m}, \quad (2.6)$$

$$\mathcal{P}_e^{-m} = \mathcal{P}_e^m;$$

X^{000} — сферически симметричная компонента потенциала и характеризует ион-ионное взаимодействие

$$X^{000} = \frac{C_i C_j}{r_{ij}} \quad \left(C_i = \sum_i e_i \right); \quad (2.7)$$

$$X^{100} = \frac{\mu_i C_j}{\sqrt{3} r_{ij}^2} \text{ — диполь } i\text{-ион } j; \quad \mu_i = \sum_i e_i r_i; \quad (2.8)$$

$$X^{010} = \frac{C_i \mu_j}{\sqrt{3} r_{ij}^2} \text{ — ион } i\text{-диполь } j;$$

$$X^{110} = 2X^{111} = \frac{2\mu_i \mu_j}{3r_{ij}^3} \text{ диполь-диполь}; \quad (2.9)$$

$$X^{200} = \frac{q_i C_j}{\sqrt{5} r_{ij}^3} \text{ — квадруполь-ион} \quad (2.10)$$

$$X^{120} = \sqrt{3} X^{121} = \frac{\sqrt{3} \mu_i q_j}{\sqrt{5} r_{ij}^4} \text{ — диполь-квадруполь};$$

$$X^{210} = \sqrt{3} X^{211} = \frac{\sqrt{3} q_i \mu_j}{\sqrt{5} r_{ij}^4} \text{ — квадруполь-диполь}; \quad (2.11)$$

$$X^{220} = \frac{3}{2} X^{221} = 6X^{222} = \frac{6q_i q_j}{5r_{ij}^5} \text{ — квадруполь-квадруполь}$$

$$\text{и т. д.}, \quad (2.12)$$

где

$$Q = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3\bar{r}_i \bar{r}_i - r_i^2 \delta_{ii});$$

$$U_{\mu\mu} = X^{110} = U(r_{ij} \theta_i \theta_j \varphi_i \varphi_j) = \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} [-2 \cos \theta_i \cos \theta_j + \\ + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)], \quad (2.13)$$

где функция от углов принимает все значения от 2 до -2.

Молекулы в газе вращаются и электростатические силы между вращающимися молекулами меньше, чем между жестко ориентированными молекулами, так как притяжение при одних ориентациях сменяется электростатическим отталкиванием при других. Если принять, что величина r почти постоянна при молекулярном вращении, то можно найти статистические средние значения $U_{\mu_i\mu_j}$ для вращающихся молекул

$$\langle U_{\mu_i\mu_j} \rangle = \bar{X}^{110} = \frac{\int X^{110} \exp(-X^{110}/kT) d\Omega}{\int \exp(-X^{110}/kT) d\Omega}, \quad (2.14)$$

где

$$d\Omega = \sin \theta_i \sin \theta_j d\theta_i d\theta_j d\varphi_i d\varphi_j$$

для температур, при которых $kT \gg U_{\mu_i\mu_j}^{\max} - U_{\mu_i\mu_j}^{\min}$

$$\langle U_{\mu_i\mu_j} \rangle = \bar{X}^{110} = -\frac{2}{3kT} \cdot \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{r^6}. \quad (2.15)$$

Третья компонента сил притяжения в выражении для энергии межмолекулярного взаимодействия представляет индукционное взаимодействие постоянного диполя со сферически симметричной молекулой с поляризуемостью α . Эти силы более слабые, они пропорциональны — $\frac{\mu_i^2 \alpha_j}{r_{ij}^6}$ и практически не зависят от температур.

Таким образом, все три составляющие межмолекулярного потенциала, определяющего притяжение молекул, зависят от шестой степени расстояния. Учет эффектов запаздывания повышает степень до 8—7. При взаимодействии двух молекул воды в зависимости от их обоюдной ориентации различные составляющие U_{12} в ккал/моль, определяющие притяжение молекул, представлены в табл. 10 (Айзенберг и Козман, 1969).

Среднее значение потенциала отталкивания для всех ориентаций $U_{\text{отт}} = A^* \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$, если расстояние между молекулами $2,76 \text{ \AA} \sim 4 \text{ ккал/моль}$. Для трех конфигураций g , f и c средние значения потенциала отталкивания $U_{\text{отт } H=H}$ взяты из экспериментов по рассеянию атомов He, а $U_{\text{отт } O=O}$ из данных по рассеянию атомов неона представлены в табл. 11. ($r = 2,76 \text{ \AA}$).

Дисперсионное взаимодействие в табл. 10 оценивалось из соотношения Кирквуда — Мюллера

$$U = -\frac{K}{r^6}, \quad K = \frac{3mc^2}{N} \overline{\alpha\chi^d}, \quad (2.16)$$

Таблица 10
Расчетные значения составляющих энергии межмолекулярного взаимодействия двух молекул воды
(Айзенберг и Козман, 1969 г.)

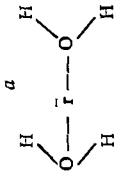
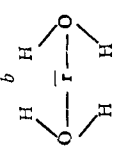
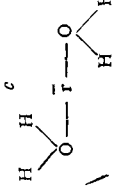
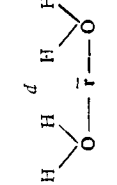
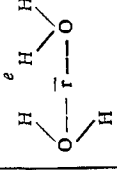
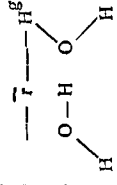
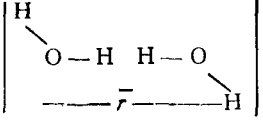
Энергия, ккал/моль	Расстоя- ние, Å/R						
$U_{\mu\mu}$	5	-0,78	0,78	-0,39	0,39	0	-0,39
	10	-0,10	0,10	-0,05	0,05	0	-0,05
	15	-0,03	0,03	-0,01	0,01	0	-0,00
$U_{\mu Q}$	5	0	0,09	0	0	0,12	-0,07
	10	0	0,01	0	0	0,01	-0,00
	15	0	0,00	0	0	0,00	-0,00
U_{QQ}	5	0,01	0,01	0,02	0,02	-0,01	-0,01
	10	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,00	-0,00
$U_{\mu\alpha}$	5	-0,02	-0,02	-0,00	-0,00	-0,01	-0,01
	10	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00
$U_{\text{дис}}$	5	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08
	10	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00
Полное	5	-0,87	0,78	-0,45	0,33	0,02	-0,56

Таблица 11

Значения потенциала отталкивания для трех конфигураций молекул (табл. 10)

Конфигурация	Потенциал отталкивания, $U_{от}$, ккал/моль
c	5
g	6
	219

где $K=84,9 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶, c — скорость света, m — масса электрона, N — число Авогадро, χ^d — диамагнитная восприимчивость

$$\bar{\chi}^d = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \langle r_e^2 \rangle, \quad (2.17)$$

$\langle r_e^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние электронов от центра масс молекулы

$$\langle r_e^2 \rangle = (5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Из представленных оценок потенциальной энергии взаимодействия двух молекул (табл. 10, 11) следует, что наиболее выгодной конфигурацией в смысле притяжения является конфигурация a , а не g , которая представляет водородную связь.

Межмолекулярный потенциал взаимодействия двух молекул H_2O , обусловленный только дисперсионными силами и отталкиванием, имеет следующий вид

$$\bar{U}_{H_2O} = A^* \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \frac{K}{r^6}, \quad (2.18)$$

где $A^* \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$ — усредненный по углам потенциал межмолекулярного отталкивания двух молекул. Постоянная K по данным разных авторов (Стокмайре, 1941 и Роулинсон, 1951) имеет значение $\sim 70-80 \cdot 10^{-60}$ эрг·см⁶. Величина $A^*=4$ ккал/моль и $\sigma=2,76 \cdot 10^{-8}$ см.

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул H_2O от расстояния между ними при фиксированных обоюдных ориентациях представлена на рис. 8. Кривая U_{12} (1) показывает теоретическую зависимость Стокмайера.

(1941) для двух молекул H_2O с параллельными дипольными моментами. Кривая U_{12} (2) показывает ту же функцию с антипараллельными дипольными моментами молекул. Пунктирные кривые U показывают диполь-дипольный, дисперсионный вклад и вклад за счет энергии отталкивания в потенциальную энергию взаимодействия. По Стокмайеру, $U_{\text{отт}}$ и $U_{\text{дис}}$ не зависят от обоюдной ориентации молекулы, в то время как эта зависимость весьма существенна (табл. 11).

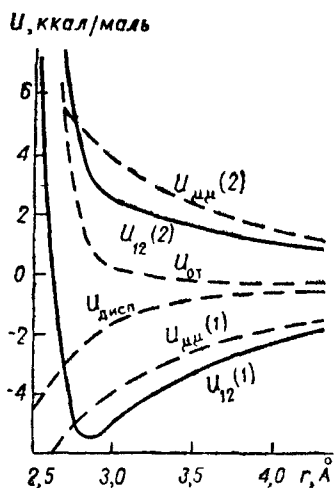


Рис 8. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между молекулами для двух фиксированных ориентаций (1) дипольные моменты направлены как голова-хвост, (2) дипольные моменты направлены голова-голова

Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул H_2O согласно Стокмайеру (1941) имеет вид

$$U_{12} = -\frac{\mu^2}{\bar{r}^3} f - \frac{C^*}{\bar{r}^6} + \frac{C^* \sigma^{18}}{\bar{r}^{24}},$$

где

$$f = (\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\varphi - \varphi) - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2),$$

$$C^* = 70,4 \cdot 10^{-60} \text{ эрг см}^6 \text{ и } \sigma = 2,76 \text{ Å}.$$

Майер и Маргенау в 1944 г. получили следующие выражения U_{12} .

При $\bar{r} > 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

$$U_{12} = -\left(\frac{\mu^2}{\bar{r}^3} + \frac{B}{\bar{r}^5}\right) f - \frac{C^*}{\bar{r}^6} - \frac{d}{\bar{r}^8} + A \exp(-\rho \bar{r}). \quad (2.19)$$

При $\bar{r} < 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

$$U_{12} = -\frac{C^*}{\bar{r}^6} - \frac{d}{\bar{r}^8} + A^1 \exp(-\rho^1 \bar{r}),$$

Здесь

$$\mu = 1,87 \cdot 10^{-18} \text{ СГС см}, \quad B = 8,5 \cdot 10^{-52} \text{ эрг} \cdot \text{см}^5,$$

$$C^* = 45 \cdot 10^{-60} \text{ СГС см}^6, \quad d = 95 \cdot 10^{-76} \text{ эрг} \cdot \text{см}^3$$

$$A^* = 3,25 \cdot 10^{-9} \text{ эрг}, \quad \rho = 3,6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1},$$

$$A^{1*} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ эрг}, \quad \rho^1 = 6,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}.$$

Силы отталкивания в этом выражении описывают экспоненциальные члены; диполь-дипольные члены $\sim r^{-3}$; квадруполь-квадрупольное взаимодействие $\sim r^{-8}$ и дисперсионное $\sim r^{-6}$. Это выражение получено при предположении, что электростатическая энергия взаимодействия двух молекул существенна только тогда, когда они находятся в конфигурации наиболее выгодной в смысле притяжения (конфигурация a и g в табл. 2.1), остальные конфигурации молекул описаны с помощью общего выражения (2.18).

Положительный член в выражении (2.19) описывает силы межмолекулярного отталкивания и главным образом обусловлен перекрытием электронных облаков взаимодействующих молекул. При концентрации электронов в малой области понижается ассоциированная с ними волна де Бройля, а так как $p = h/\lambda$, то при понижении λ возрастает p (импульс), а следовательно, увеличивается кинетическая энергия электронов, что и приводит к отталкиванию. Для двух взаимодействующих молекул H_2O , если расстояние между ними $\geq 3 \text{ \AA}$, доминирует отталкивание. Гиршфельдер и Букингем (1956) показали, что силы межмолекулярного отталкивания описывает член вида $F(r)e^{-Br}$, где $F(r)$ полином от r , а B — положительный параметр. Однако из-за своей сложности в таком виде потенциал отталкивания практически не используется при расчетах, а заменяется модельным потенциалом или Ar^{-n} , или e^{-Br} .

Исследования, посвященные изучению сил отталкивания, весьма ограничены; так, до сих пор очень мало известно о зависимости этих сил от обоюдной ориентации молекул. Обычно предполагают, что симметрия электронов повторяет симметрию ядерного скелета (гл. 1).

Исследования межмолекулярных сил отталкивания

В 1957 г. Амдур изучил упругое рассеяние быстрых нейтральных пучков молекул на молекулах мишени. Обычно при использовании быстрых пучков сечение рассеяния находят по ослаблению ΔI интенсивности пучка I_0 в мишени известной плотности и длины L с помощью выражения

$$\Delta I = I_0 [1 - \exp(-n\bar{Q}L)] \approx I_0 n\bar{Q}L.$$

$Q(E)$ — интегральное сечение выбывания частиц из пучка.

Пучок нейтральных частиц получают при перезарядке ионных пучков. Сначала ионизуют атомы или молекулы, затем положительные ионы ускоряют до 4—5 кэв, а затем пропускают их через пары щелочных металлов и при этом происходит нейтрализация ускоренных ионов (используется Na или другой металл).

Дифференциальное сечение рассеяния получают, измеряя число частиц $I(\alpha)$, приходящих в детектор, расположенный под углом α к оси пучка. Величины $\Delta I(E)$ и $I(\alpha)$ определяют измеренные потоки выбывших из пучка частиц и пришедших в детектор под углом α соответственно. Они могут быть использованы для точного вычисления $\sigma(\alpha E)$ и $U(r)$ только в случае идеальных геометрических условий, когда можно пренебречь размерами детектора, рассеивающей мишени и сечением пучка. Реальный детектор собирает частицы не в угле $d\alpha$, а в конечном интервале углов.

Задача восстановления межатомного потенциала $U(r)$ по экспериментальной зависимости $\sigma(\alpha, E)$ для монотонных $U(r)$ в рамках классической механики была решена Фирсовым (1953). Согласно данным его работы $U(r)$ можно найти из выражения

$$U(r) = E \{1 - [\exp \varphi(r)/\pi]^{-2}\}, \quad (2.20)$$

где

$$\varphi(r) = \int_{b_0}^{\infty} \frac{\theta(b) db}{(b^2 - b_0^2)^{1/2}}, \quad r = b_0 \left(1 - \frac{U(r)}{E}\right)^{-1/2}, \quad (2.21)$$

$\theta(b)$ — классическая функция отклонения, b — прицельное расстояние.

Первым и основным результатом, полученным при исследовании рассеяния молекулярных пучков благородных газов, было установление закона r^{-8} для потенциала отталкивания. До этого в качестве потенциала отталкивания благородных газов использовались функции, пропорциональные двенадцатой степени расстояния.

Потенциал отталкивания оказался значительно медленнее изменяющимся с r , чем это предполагали раньше, и область действия сил отталкивания и сил притяжения в результате этих работ сильно сблизились, что вносит дополнительные сомнения в вопрос о возможности разделения полного потенциала на две составляющие.

Таким образом, из представленных данных следует, что силы притяжения между двумя молекулами воды максималь-

ны в случае ориентации молекул диполь-диполь (а) (табл. 10). Силы межмолекулярного отталкивания превалируют над притяжением на расстоянии $\sim 3 \text{ \AA}$ между центрами молекул.

§ 2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Уравнение Ван-дер-Ваальса

В 1873 г. Ван-дер-Ваальс на основе молекулярной модели несжимаемых шаров диаметра σ , притягивающих друг друга с силой, изменяющейся обратно пропорционально четвертой степени расстояния, вывел свое удивительно простое и замечательное уравнение.

В реальном газе в результате межмолекулярного притяжения увеличивается кинетическое давление по сравнению с давлением в идеальном газе. Так как сила межмолекулярного притяжения пропорциональна r^{-4} , то им обусловлено дополнительное давление обратно пропорциональное шестой степени расстояния или квадрату концентрации N/V .

В результате межмолекулярного отталкивания свободный объем в реальном газе меньше, чем объем сосуда, занимаемого газом. Запрещенный объем вокруг каждой молекулы, в который не может попасть центр другой молекулы из-за взаимного отталкивания, Ван-дер-Ваальс оценил как объем сферы $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, где σ — расстояние между центрами двух несжимаемых шаров диаметра σ . Следовательно, полный запрещенный объем моля газа будет равен $\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N$, т. е. равен учетверенному объему N несжимаемых шаров — молекул.

Уравнение Клайперона для идеального газа $p = \frac{NkT}{V}$.

Уравнение Ван-дер-Ваальса представляет собой уравнение Клайперона, в которое введены перечисленные выше поправки на возросшее вследствие межмолекулярного взаимодействия кинетическое давление и уменьшенный реальный свободный объем:

$$P = \frac{NkT}{V - b} - \frac{a^1 N^2}{V^2}, \quad (2.22)$$

где a^1 — постоянная, $b \approx 4V_0$, где V_0 — объем молекулы.

Если в качестве переменных p , V и T использовать их относительные значения: $P_c = \frac{P}{P_k}$, $T_c = \frac{T}{T_k}$ и $V_c = \frac{V}{V_k}$

(где T_k , V_k и P_k — критические значения), то закон Ван-дер-Ваальса приобретает вид универсального закона соответственных состояний:

$P_c = F(V_c T_c)$ — универсальная функция,

$$\frac{P_k V_k}{RT_k} = A(11) \text{ — универсальная постоянная.}$$

Следствие из этого закона может быть сформулировано следующим образом: все вещества кипят при одних и тех же относительных давлениях и температурах. Или еще — относительные объемы всех веществ одинаковы при одних и тех же относительных давлениях и температурах.

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в виде

$$\frac{P\dot{V}}{NkT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a^1 N}{VkT},$$

т. е. представить в виде разложения потенциала притяжения по обратным степеням температуры, в котором учтен только первый член. Оправданием такого приближения служит предположение о малой величине и дальнодействующем характере сил притяжения. Так как в случае дальнодействия можно считать, что при переходе от одной конфигурации молекул к другой их потенциальная энергия не изменится, т. е. $a' = \text{const}$ вследствие того, что они находятся в среднем поле соседей с постоянной плотностью энергии. Это было показано Уленбеком в 1963 г.

Математическое и экспериментальное исследование этого уравнения показали, что поправки Ван-дер-Ваальса обладают глубоким физическим смыслом. Они не только качественно описывают изменения свойств системы, определяющих фазовый переход газ-жидкость, но и форму критической области. Кроме того, если силы притяжения нельзя рассматривать постоянными из-за близкодействия, обусловленного спецификой строения молекул, то уравнение Ван-дер-Ваальса допускает следующее приближение с учетом члена $1/T^2$.

Справедливость модели Ван-дер-Ваальса в приближении $1/T$ можно установить на основании проверки ряда ее выводов. Так, Олдер и Хувер в 1971 г. показали, что:

1. График зависимости PV/NkT от $1/T$ оказывается линейным от критической температуры до какой-то большой температуры, при которой эта линия пересекает ось ординат, определяя значение PV/NkT , если потенциал имеет вид прямоугольной ямы, и искривляется для реальной системы (аргон) при высоких температурах.

2. Величина a^1 строго постоянна только с точностью до второго вириального коэффициента (т. е. в области малых плотностей).

3. Последующие члены в разложении потенциала притяжения по обратной температуре малы только в области малых плотностей. В суперпозиционном приближении были вы-

числены коэффициенты при T^{-2} для ряда приведенных объемов

$$\begin{aligned}\frac{v}{v_0} &= 5,136; \frac{PV}{NkT} = 1,83 - \frac{1,88}{T^*} - \frac{0,04}{T^{*2}}, \\ \frac{v}{v_0} &= 3,196; \frac{PV}{NkT} = 2,67 - \frac{3,29}{T^*} - \frac{0,06}{T^{*2}}, \\ \frac{v}{v_0} &= 2,097; \frac{PV}{NkT} = 4,33 - \frac{5,35}{T^*} - \frac{0,35}{T^{*2}}, \\ \frac{v}{v_0} &= 1,728; \frac{PV}{NkT} = 5,66 - \frac{6,54}{T^*} - \frac{0,42}{T^{*2}},\end{aligned}\quad (2.23)$$

где v_0 — объем плотной упаковки, а $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$,

где ε — глубина потенциальной ямы.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса не описывает свойства жидкостей при нормальных условиях даже в первом приближении из-за того, что в жидкости при $T^* \approx 1$ первые два члена практически полностью взаимно уничтожаются и давление определяется последующими членами разложения (см. (2.23)).

Вириальная форма уравнения состояния

Для неидеального одноатомного газа полная энергия, определяющая движение его частиц в классическом приближении, имеет вид

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m} + U, \quad (2.24)$$

где p — импульс, q — координата и m — масса частицы, U — энергия межмолекулярного взаимодействия. Для идеальных газов

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m}, \quad (2.25)$$

$$F = -kT \ln \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\Gamma,$$

где $d\Gamma$ — элемент объема фазового пространства. Для одноатомного газа U есть функция только взаимных расстояний атомов, и статистический интеграл разбивается на произведе-

ние интеграла по импульсам атомов и интеграла по их координатам. Интеграл по координатам носит название конфигурационного интеграла и имеет вид

$$Q_N \approx \int \dots \int e^{-\frac{U(V_1 V_2 \dots V_N)}{kT}} dV_1 \dots dV_N.$$

Для идеального газа $U=0$ и

$$F = F_{ид} - kT \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N \right\}. \quad (2.26)$$

Если предположить, что имеют место только парные столкновения (т. е. газ сильно разрежен), то

$$F = F_{ид} - \frac{kTN^2}{2V^2} \iint (e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1) dV_1 dV_2. \quad (2.27)$$

Так как U_{12} — функция только взаимного расстояния атомов и, следовательно, зависит только от разности координат, то можно вместо координат каждого атома использовать относительные координаты центров инерции обоих атомов. После интегрирования выражения (2.27) по координатам общего центра инерции получаем

$$F = F_{ид} + \frac{N^2 kTB(T)}{V}, \quad (2.28)$$

где

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U_{12}}{kT}}) dV. \quad (2.29)$$

Так как $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$, то

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} \right), \quad (2.30)$$

а

$$\frac{\partial F_{ид}}{\partial V} = P_{ид} = \frac{NkT}{V}.$$

Если учесть тройные и четвертные соударения, то получается ряд¹

$$P = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{NB'(T)}{V} + \frac{N^2 C'(T)}{V^2} + \dots \right) \quad (2.31)$$

разложения давления по степеням $1/V$.

¹ Этот вывод вириального уравнения состояния был выполнен Ландау в 1951 г.

Безразмерным малым параметром, по которому производится разложение, является отношение NV_0/V , т. е. отношение объема одной молекулы V_0 к объему, приходящемуся на одну

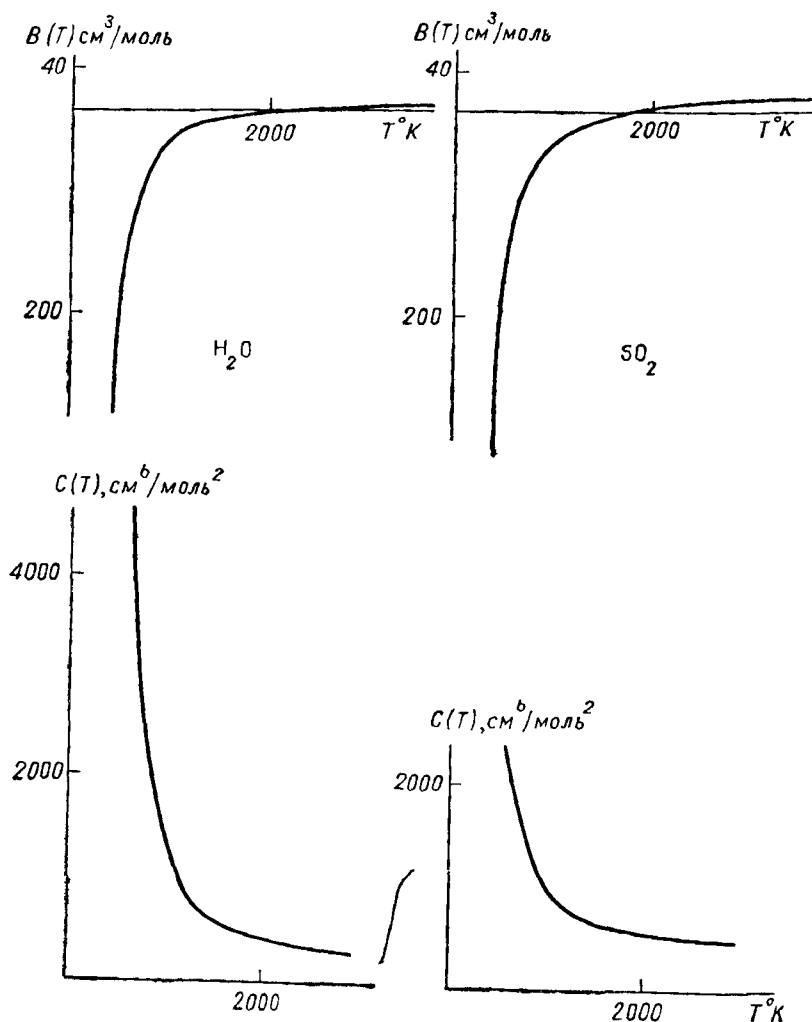


Рис. 9 Зависимости виральных коэффициентов $B(T)$ и $C(T)$ от $T^\circ\text{K}$: слева для H_2O , справа для SO_2 .

молекулу в газе V/N . С ростом числа частиц в данном сосуде NV_0/V перестает быть малым параметром и вероятность тройных и четвертных соударений возрастает. Коэффициенты

$B(T)$, $C(T)$, ... в разложении носят название вириальных коэффициентов. Они являются функцией температуры и зависят от межмолекулярного потенциала. Величину $B(T)$ можно найти из выражения (2.30):

$$\left(\frac{PV}{RT} - 1\right)V = B(T). \quad (2.32)$$

Для $T = \text{const}$ строят зависимость $\left(\frac{PV}{RT} - 1\right)V$ от $1/V$ и точка пересечения кривой с осью ординат есть $B(T)$, так как в этой точке $1/V = 0$ и, следовательно, справедливо пренебрежение тройными взаимодействиями. Затем строят экспериментальную зависимость найденных таким образом $B(T)$ для разных температур от температуры. На рис. 9 представлена зависимость $B(T)$ от T для H_2O слева и SO_2 справа.

Если $B(T)$ отрицательно, то $e^{-U_{12}/kT} > 1$ и $U_{12} < 0$ (см. (2.29)), что соответствует притяжению молекул. С ростом температуры $B(T)$ уменьшается по модулю и при каких-то температурах принимает значение, равное нулю. При дальнейшем росте температуры $B(T)$ становится > 0 , как это иллюстрирует зависимость $B(T)$. Для воды, как и для SO_2 $B(T) = 0$ при $T \approx 2000^\circ \text{K}$. Исследования, выполненные при указанных температурах и давлениях, не характеризуют близких расстояний взаимодействия, и на основании данных относительно $B(T)$ (рис. 9) можно получить сведения только относительно той части потенциала, которая характерна для газа и далека от минимума потенциала, достигаемого в жидкости.

Зависимость $C(T)$ от T находится с помощью следующей процедуры. Для каждой температуры T определяется тангенс угла наклона зависимости $(PV/RT - 1)V$ от $1/V$, который и представляет собой значение $C(T)$ для данной T . Таким образом, находят $C(T)$ для разных температур и затем строят зависимость $C(T)$ от T .

Зависимость $C(T)$ от T для H_2O и SO_2 представлена на рис. 9. Как видно, третьи вириальные коэффициенты, как и вторые, не имеют принципиальных различий для двух газов из молекул, обладающих приблизительно одинаковыми дипольными моментами.

Эмпирическое уравнение состояния

Одно из наиболее удачных эмпирических уравнений состояния для пара было предложено Кием (1949). Оно содержит пять постоянных, помимо газовых, для температур ниже критической и еще три дополнительные постоянные для более высоких температур.

$$\log_{10} \frac{RT}{PV} = \log_{10} \left(\frac{\omega}{V} \right) + \frac{\omega\psi}{V^2}, \quad (2.35)$$

где T — температура в град. Кельвина и $\tau=1/T$, V — объем, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$; P — давление, атм. ; $R=4,55465$; $\omega=V-\delta$; $\delta=2,0624 \exp(-0,87498/V)$; $\psi_0=1260,17 \tau \exp(17,09 \cdot 10^4 \tau^2)$, $\psi=\psi_0(1+\psi_1/V+\psi_2/V^2)$, причем для $T < T_K$:

$$\psi_1 = 305,6 \psi_0 \tau \exp(34,19 \cdot 10^4 \tau^2),$$

$$\psi_2 = 0;$$

для $T > T_K$:

$$\psi_1 = (479,76 + 141,5 \cdot 10^3 \tau) \psi_0 \tau,$$

$$\psi_2 = (75,364 - 27,505 \psi_0) / \psi_0^3.$$

Таким образом, на основании данных для температурной зависимости второго и третьего вириальных коэффициентов следует, что взаимодействие молекул H_2O в пару аналогично взаимодействию молекул SO_2 в сернистом газе. Молекулы H_2O и SO_2 ($\mu_{\text{SO}_2} = 1,6D$) имеют близкие по величине дипольные моменты. Следовательно, эти результаты также свидетельствуют в пользу того, что силы притяжения молекулы воды в пару в основном определяются диполь-дипольным взаимодействием.

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Критические явления

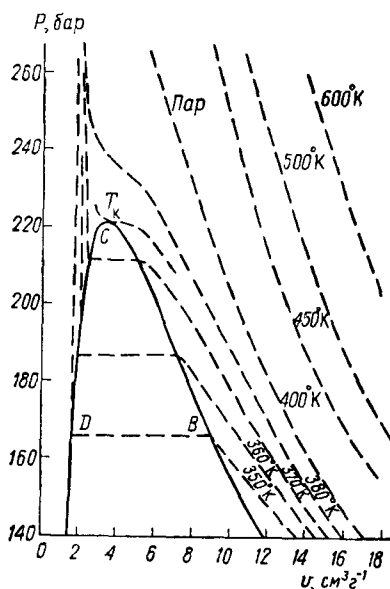
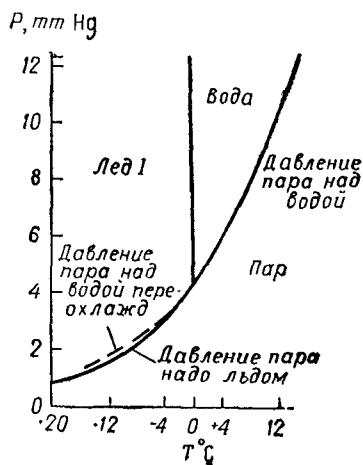
На рис. 10 приведены изотермы H_2O для ряда температур (Бэйн, 1964 и Новак, 1961). Вместо ряда коаксиальных прямоугольных гипербол, которые следовало бы ожидать в случае действия законов идеальных газов, изотермы представляют кривые, каждая из которых ниже критической точки имеет два разрыва. На участке кривой от $v \sim 12 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ до B увеличение давления сопровождается слишком сильным уменьшением объема, так что PV не остается постоянным, а уменьшается; в точке B появляется жидкая фаза. В интервале от B до D при постоянном давлении изменяется соотношение между количеством жидкости и пара. Следы пара исчезают в точке D , и кривая $D-H$ показывает сжимаемость чистой жидкости. В точке C образование жидкости прекращается, поэтому эта точка называется критической. Давление, объем и температура в этой точке представляют крити-

Таблица 12

Критические постоянные

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	$P_K, \text{атм}$	$V_K, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
H_2O	374,15	218,3	$59,1 \pm 0,5$
D_2O	370,9	215,7	54,8
H_2S	100,3	88,9	97,7

ческие константы (табл. 12) (данные Новак и Лилей (1961) для H_2O , Оливер и Грисард (1956) для D_2O).

Рис. 10. Изотермы H_2O для ряда температурРис. 11. P — T диаграмма H_2O в тройной точке

Область изотермического равновесия пара и жидкости ограничивается колоколообразной кривой с максимумом в точке C . Таким образом, критическая температура представляет температуру, при которой молярные объемы жидкости и пара равны. Большинство свойств в жидком и газообразном состояниях становятся одинаковыми в окрестности критической точки (вязкость, теплопроводность и т. д.).

В критической точке всегда должны удовлетворяться условия, характеризующие точку перегиба с горизонтальной касательной.

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T &= 0 \end{aligned} \right\} T = T_{\kappa}. \quad (2.36)$$

Зависимость объема от давления для H_2O в интервале температур от 5°C до T_{κ} хорошо передается формулой Осборна и Майер (Дорсей, 1940):

$$\log_{10} P = A + \frac{B}{T} + \frac{CX}{T} (10^{Dx^2} - 1) + E \cdot 10^{F \cdot y^{5/4}}, \quad (2.37)$$

где P — давление пара в атмосферах,

$$\begin{aligned} X &= T^2 - K, & C &= +1,3869 \cdot 10^{-4}, \\ y &= 374,11 - t, & D &= +1,1965 \cdot 10^{-11}, \\ A &= +5,4266514, & K &= 293700, \\ B &= -2005,1, & E &= -0,0044, \\ F &= -0,0057148, & T &= t + 273,16. \end{aligned}$$

На рис. 11 представлена $P(T)$ -диаграмма для H_2O в тройной точке. Согласно Васбурну (Дорсей, 1940) давление пара над льдом I описывается соотношением

$$\log_{10} P = \frac{A}{T} + B \log_{10} T + CT + DT^2 + E, \quad (2.38)$$

где P в мм H_g давление пара над льдом I при $t^\circ\text{C}$.

$$\begin{aligned} A &= -2445,5646, & C &= -1677,006 \cdot 10^{-5}, \\ B &= 8,2312, & D &= 120514 \cdot 10^{-10}, \\ E &= -6,757169, & T &= t + 273,1. \end{aligned}$$

Давление пара над переохлажденной водой несколько выше, чем над льдом I (см. рис. 11).

Термодинамические функции

Термодинамические функции реального газа рассчитываются по термодинамическим функциям идеального газа и эмпирическому уравнению состояния

$$G(T, P) = G^0(T) + RT \ln P + \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P'} \right) dP',$$

$$H(T, P) = H^0(T) - T^2 \int_0^P \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right) dP', \quad (2.39)$$

$$S(T, P) = S^0(T) - R \ln P + \int_0^P \left(\frac{R}{P'} - \frac{\partial V}{\partial T} \right) dP',$$

где $G^0(T)$, $H^0(T)$ и $S^0(T)^0$ — термодинамические функции идеального газа, рассчитанные Фридманом и Харом в 1954 г., представленные в табл. 13, V — молярный объем; R — газо-

Таблица 13

Термодинамические функции идеального газа для H_2O
(все значения в безразмерных единицах)

$T, ^\circ K$	$\frac{C_P^0}{R}$	$\frac{H^0 - E_0^0}{RT}$	$\frac{(G^0 - E_0^0)}{RT}$	$\frac{S^0}{R}$
50	4,00719	3,90579	11,63213	15,53793
100	4,00581	3,95591	14,35883	18,31474
150	4,00715	3,97273	15,96644	19,93918
200	4,01020	3,98166	17,11065	21,09231
250	4,01912	3,98811	17,99984	21,98796
300	4,03942	3,99478	18,72753	22,72232
350	4,07329	4,00342	19,34395	23,34737
400	4,11919	4,01491	19,87925	23,89417
450	4,17394	4,02948	20,35295	24,38243
500	4,23453	4,04691	20,77837	24,82529
550	4,29891	4,06687	21,16500	25,23188
600	4,36590	4,08898	21,51980	25,60879

вая постоянная, P' — переменное значение давления и P -конечное значение давления. Соотношение P , V и T находятся из эмпирического уравнения состояния. Термодинамические функции идеального газа рассчитываются методами статистической механики на основании данных о моментах инерции молекулы H_2O , частотах нормальных колебаний молекулы и других спектроскопических постоянных.

Зависимость термодинамических функций от P и T

Энтальпия пара, как и энтропия любого газа, увеличивается как с ростом температуры, так и с ростом давления. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры, как хорошо известно, имеет вид

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S.$$

Так как энтропия пара положительна и растет с ростом температуры, свободная энергия уменьшается с ростом температуры тем быстрее, чем выше температура.

Зависимость свободной энергии Гиббса от давления имеет вид

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

При низких давлениях объем пара большой и свободная энергия быстро растет с ростом давления, с уменьшением объема газа при высоких давлениях свободная энергия растет с давлением более медленно.

Теплоемкость пара при $T=293,1^\circ\text{K}$ не имеет никаких особенностей по сравнению с гомологом пара H_2S (табл. 14), где $C_P^0 - C_V^0 \approx R$ (по данным Мелвин-Хьюза, 1962 г.).

Таблица 14

Газ	C_P	C_V	$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$	C_P^0	C_V^0	$C_P^0 - C_V^0 \approx R$
H_2O	8,67	6,47	1,34	8,28	6,29	1,99
H_2S	8,3	6,2	1,34	8,15	6,15	2,00

Зависимость теплоемкости пара от температуры и давления оказывается весьма сложной, данные Вильсона (1957) представлены на рис. 12.

При давлении в 1 атм теплоемкость пара C_P практически не изменяется с температурой, проявляя лишь легкий минимум при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$. При больших давлениях, как это видно по правым ветвям кривых теплоемкости (рис. 12), характер зависимости становится более резким, т. е. проявляется более глубокий минимум, который смещается с ростом давления в область больших температур. При давлении, близком к критическому, однако, теплоемкость неограниченно возрастает. При дальнейшем росте давления особенности изменения C_P при фазовом переходе сглаживаются и температурная зависимость C_P ста-

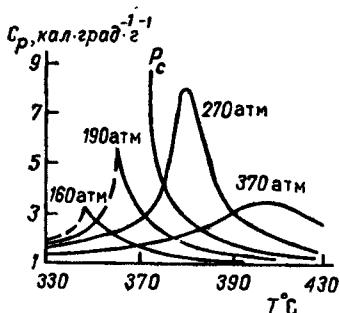


Рис. 12. Зависимость теплоемкости пара от температуры и давления

новится менее резкой. Зависимость теплоемкости пара H_2S аналогична.

§ 4. ВЯЗКОСТЬ

Вязкость идеального газа зависит от массы и диаметра молекулы σ , пропорциональна корню из абсолютной температуры и не зависит от концентрации молекул

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{kT_m}{\pi}}. \quad (2.40)$$

Для реальных газов имеет место зависимость вязкости от концентрации и вязкость растет с ростом температуры быстрее, чем $T^{1/2}$.

Эмпирическую поправку, учитывающую влияние межмолекулярного притяжения молекул на вязкость, ввел Сазерленд (1893). Он приписал молекуле эффективный диаметр $\sigma_{\text{эфф}}$, квадрат которого линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры:

$$\sigma_{\text{эфф}}^2 = \sigma_{\infty}^2 \left(1 + \frac{S}{T}\right), \quad (2.41)$$

где S — эмпирическая постоянная, имеющая размерность температуры, σ_{∞} — диаметр молекулы, экстраполированный к бесконечно большой температуре. Температурная зависимость вязкости при постоянном давлении описывается следующим соотношением

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma_{\infty}^2} \sqrt{\frac{kT_m}{\pi}} \left/ \left(1 + \frac{S}{T}\right) \right. \quad (2.42)$$

и отношение вязкостей данного газа при двух различных температурах равно

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \left(\frac{T_2 + S}{T_1 + S}\right). \quad (2.43)$$

Значения вязкости при 0°C , а также некоторых связанных с ней величин представлены в табл. 15 для H_2O (Мелвин—Хьюз, 1962).

Таблица 15

Газ	$\eta \cdot 10^7, \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}} \text{ при } T = 0^\circ\text{C}$	$\frac{1}{2} \sigma \cdot 10^8 \text{ см}$		S	Область, $T, ^\circ\text{K}$	$T, ^\circ\text{K}$	T/S	$\lambda_{\text{к}}/\sigma_{\infty}$
		$T=273,1^\circ\text{K}$	$T = \infty$					
H_2S	1175	2,354	1,583	331	290—373	373,3	1,13	—
H_2O	904	2,16	1,246	548	273—373	647,3	1,18	1,33

Радиус $1/2\sigma$ при $T=\infty$ соответствует радиусу несжимаемого шара, который притягивает такой же шар. Значения $1/2\sigma_\infty$, рассчитанные по уравнению Сазерленда (1893), оказываются меньше среднего расстояния между молекулами жидкости, вычисленного из данных по плотности. Так, для воды среднее расстояние составляет $2,68 \cdot 10^{-8}$ см при 0°C , а $\sigma_\infty = 2,49 \cdot 10^{-8}$ см.

Из значений диаметров несжимаемых молекул можно найти средний свободный пробег молекул при критической температуре

$$\lambda_k = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \eta_k},$$

при этом отношение $\frac{\lambda_k}{\sigma} = \frac{V_k}{\sqrt{2} \pi \sigma^3}$.

Отношение λ_k/σ_∞ представлено в последнем столбце табл. 15. То, что это отношение близко к единице, свидетельствует в пользу того, что при температурах, близких к критической, свободный пробег молекулы H_2O оказывается близким к диаметру молекулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение второго и третьего вариального коэффициента пара, так же как и данные относительно вязкости пара и теплоемкости показывают, что взаимодействие молекул H_2O в пару носит в основном диполь-дипольный характер, как и в газообразных SO_2 и H_2S , обладающих близкими дипольными моментами.

Глава 3

СВОЙСТВА ЛЬДОВ

В этой главе рассматриваются структурные и физические особенности кристаллов H_2O . По своим физическим свойствам (значению статической диэлектрической постоянной, остаточной энтропии кристалла, величине электропроводности) кристаллы льдов четко разделяются на две группы. Такого четкого разделения на группы по структурным характеристикам у кристаллов льдов нет. Все кристаллы H_2O водородосвязаны и имеют близкие значения частот молекулярных и межмолекулярных колебаний.

Спектральные свойства кристаллов льдов показывают, что внутримолекулярные частоты колебаний молекулы H_2O зависят от температуры и давления и имеют ширины линий, по порядку величины равные частотам межмолекулярных колебаний. Эти факты указывают на более сильную связь внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах H_2O , чем в других неводородосвязанных молекулярных кристаллах.

Вода, как ни одно из известных других веществ, обладает многообразием кристаллических фаз — полиморфных форм льдов. Обычный лед *Ih* — гексагональный лед, в который кристаллизуется вода при $T=0^\circ\text{C}$ и $P=1$, является одним из представителей, по крайней мере тринадцати видов льдов, в которые кристаллизуется вода в зависимости от T и P .

В 1900 г. Тамман и Готтинген исследовали фазовую диаграмму воды до давлений, равных 3000 *атм*, и обнаружили две фазы льдов, которые они назвали льдом II и льдом III. Бриджмен в 1912 г. исследовал фазовую диаграмму воды до давления 18 000 *атм* и открыл лед V и лед VI. В 1937 г. Бриджмен продвинулся в своих исследованиях до давления в 45 000 *атм* и открыл лед VII. Через 30 лет (Валли, 1966 и 1968) открыл лед VIII и лед IX и Кэмб в 1972 г. лед X и лед XI. Последние две фазы стабильны при давлении 5000 *атм* и $T=-150^\circ\text{C}$. При повышении температуры лед X трансформируется в лед VI, а лед XI — в лед V. Все фазы льдов, полученные в условиях высоких давлений, при температуре жидкого азота после снятия давления сохраняются как метастабильные.

Фазовая диаграмма воды представлена на рис. 13. При конденсации водяных паров на металлическую поверхность при $T < -110^\circ\text{C}$ образуется лед Ic (кубический лед), который при $T \sim -90^\circ\text{C}$ переходит в лед Ih с выделением тепла (Доуэл и Ринферт, 1960) и (Бьюмонт и др., 1961). При кон-

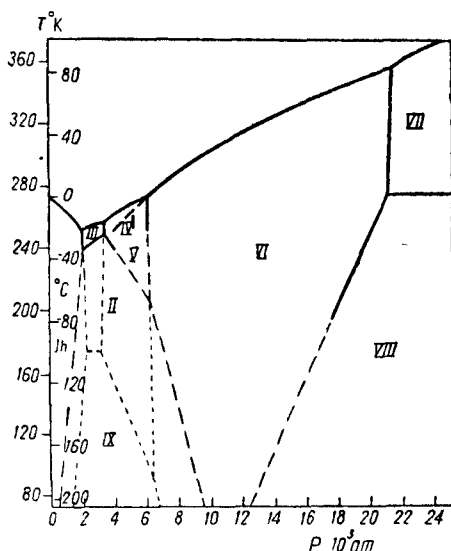


Рис. 13. Фазовая диаграмма воды (P—T диаграмма)

Таблица 16

Т, °К	Скорость конденсации 10^{-6} , $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Вид фазы
93	40	2,32	прозрачная
95	72	2,47	прозрачная
95	100	2,23	прозрачная
98	920	2,36	прозрачная
100	145	2,00	белая
103	33	1,30	белая

денсации разреженных паров H_2O (10^{-4} мм Hg) на металлическую поверхность, температура которой ниже 100°K , образуется очень плотный аморфный лед (Дельсемме и Венгр, 1970). В табл. 16 представлены данные их работы относительно плотности этого льда в зависимости от температуры

и скорости конденсации, откуда видно, что плотность этого льда не связана монотонной зависимостью со скоростью конденсации. При $T \sim 100^\circ \text{K}$ структура его изменяется. Аморфный лед был обнаружен и другими авторами (Блекман и Лисгартен, 1958), которые показали, что переход от аморфного льда ко льду I с не определен точно, а осуществляется в интервале температур от -120 до -160°C .

Вода имеет помимо наибольшего среди других известных веществ числа кристаллических фаз (определяемых термодинамическими условиями)

наибольшее разнообразие кристаллических форм (определяемых кинетическими факторами) — снежинок. Особенная привлекательность снежинок помимо красоты и многообразия их форм состоит в том, что они обладают множеством мелких граней — «фасеток», на которых свет отражается и преломляется, играя на солнце.

Каждая снежинка представляет собой монокристалл, который имеет ветвистую форму в виде шести лучей, выходящих из центрального ядра и затем ветвящихся снова и снова. Некоторые фотографии снежинок, выполненные Бентли и Хамфрисом, показаны на рис. 14 (Банн, 1970), откуда видно, что все снежинки представляют собой ва-

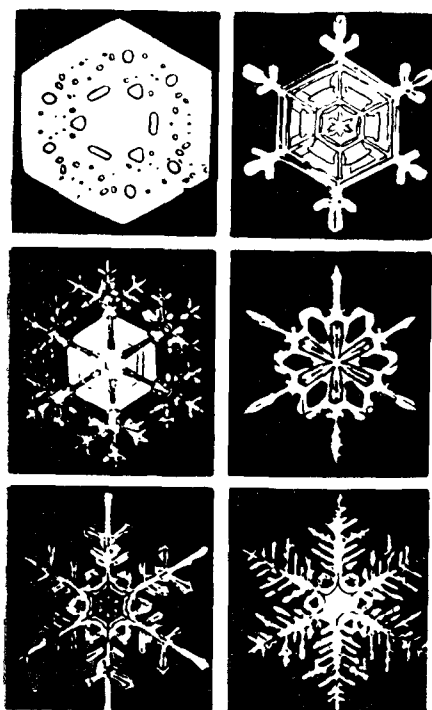


Рис. 14. Наиболее распространенные формы снежинок

риации на тему гексагональной симметрии. Причину, по которой при кристаллизации из паров образуются сложные ветвистые — дендритные формы вместо полиэдрических, в течение многих лет выяснял У. Мезон (Банн, 1970). Он изучал рост ледяных кристаллов при разных температурах и различных плотностях пара и нашел, что образованию красивых ветвистых форм способствуют высокие прессыции пара, т. е. высокие скорости конденсации, которые характе-

ризуют неравновесные процессы. Таким образом, в отличие от равновесных фаз полиморфных форм льдов снежинки представляют собой неравновесные вариации гексагонального кристалла льда *Ih*.

§ 1. ЛЕД I

Структура льда I

В 1929 г. Бэрнс исследовал расположение атомов кислорода в кристалле льда I с помощью дифракции рентгеновских лучей и показал, что атомы кислорода в кристалле льда I расположены в вершинах тетраэдра. В 1957 г. Петерсон и Леви с помощью дифракции нейтронов показали, что атомы водорода обычно находятся на расстоянии $\sim 1,0$ Å от одного из концов связи O—O и энергия их одинакова в любом положении. Исследования Петерсона и Леви показали также, что кристалл D_2O не имеет правильной тетраэдрической симметрии (рис. 15): ни один из его углов не равен точно $109^\circ 28'$ и длина связей $00'' \neq 00'$. Аналогичные результаты только с меньшей точностью были получены и для кристалла H_2O (Мего, 1934).

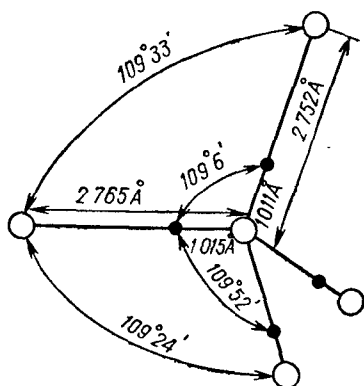


Рис. 15. Размеры и форма молекулы H_2O во льду I

Расположение атомов кислорода в структуре гексагонального льда I представлено на рис. 16 (Вэлли, 1969), где особенно хорошо видна ажурная структура кристалла льда с большими коридорами. Величина каналов, параллельных оси *C*, допускает движение по ним атома с радиусом $\leq 1,2$ Å.

Гексагональная структура кристалла льда *Ih* отличается от кубической структуры льда *Ice* тем, что в первой имеет место одна четверть связей зеркально-симметричных и три четверти связей центрально-симметричных, в то время как в структуре льда *Ice* все связи центрально симметричные. На рис. 17б представлены возможные центрально-симметричные связи одной фиксированной молекулы H_2O (верхняя молекула) с другой молекулой H_2O ; на рис. 17а представлены возможные зеркально-симметричные связи. Атомы водорода обозначены знаком +, а неподеленные пары знаком —. Отсюда видно, что электростатическое притяжение зарядов, локализованных на молекуле H_2O , больше в случае зеркально-сим-

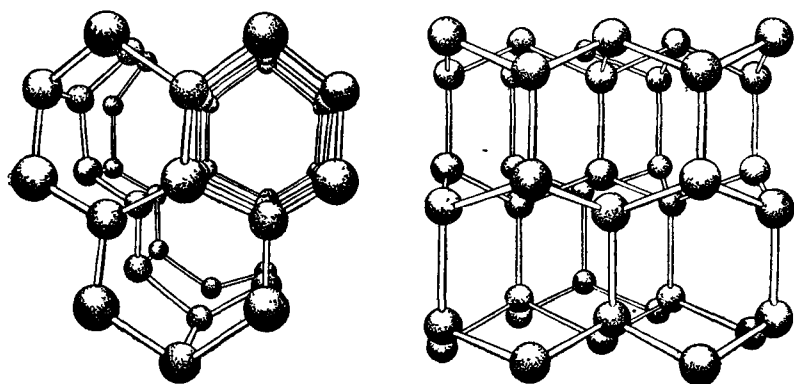


Рис. 16. Расположение атомов кислорода в структуре гексагонального льда I

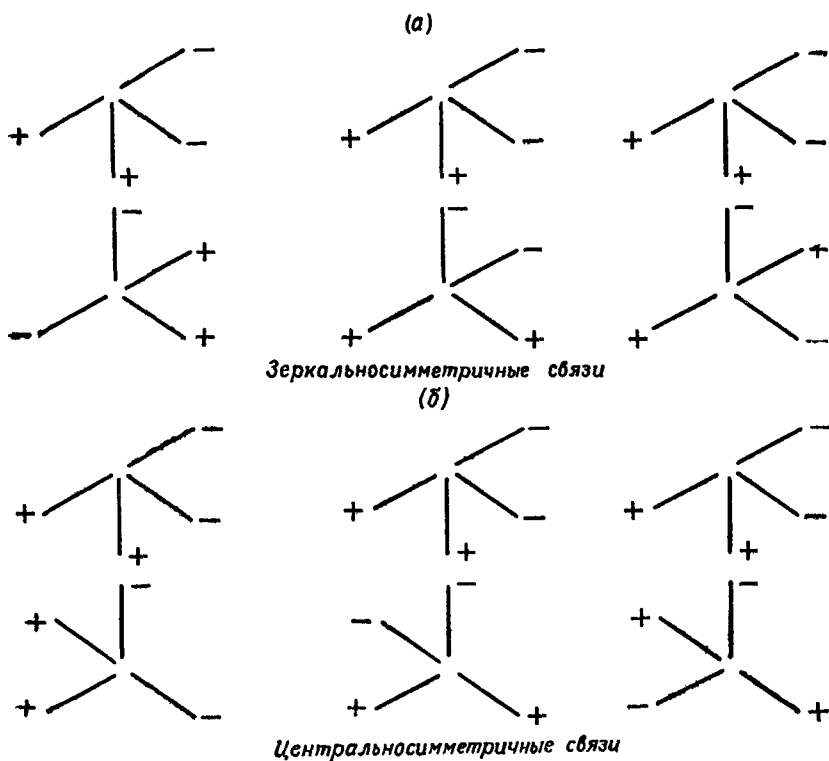


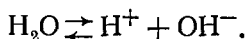
Рис. 17. Зеркальносимметричные (a) и центральносимметричные (б) водородные связи во льду I

метричных связей, чем в случае центрально-симметричных связей.

Бьеррум в 1952 г. рассчитал энергию решетки для кубического кристалла со всеми центрально-симметричными связями и с $1/4$ зеркально-симметричных связей и получил значения — 14,51 ккал/моль и — 14,93 ккал/моль соответственно. Бернал и Фаулер (1933) и затем Полинг, анализируя подобие многих физических свойств молекулы H_2O во льду I и в парах, пришли к выводу, что лед является молекулярным кристаллом.

Молекулярным называется кристалл, состоящий из молекул и характеризующийся значительно более слабой межмолекулярной связью, чем внутримолекулярной. Для классических молекулярных кристаллов отношение межмолекулярных расстояний к внутримолекулярным составляет 2 и большее число раз. Во льду I, однако, среднее расстояние между атомами O и H в молекуле составляет 1,01 Å, в то время как среднее расстояние между атомом H и атомом O разных молекул по линии водородной связи составляет 1,75 Å, т. е. только в 1,7 раз больше.

В структуре льда I помимо молекул H_2O содержится малая доля ионизационных дефектов кристалла, определяющих его электропроводность. Эти дефекты образуются в результате реакции диссоциации молекулы воды на ионы:



Согласно Бьерруму, ионы образуются в результате переходов протонов от одной молекулы H_2O к другой молекуле с последующим разделением образовавшихся ионов $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Схема образования ионных дефектов Бьеррума показана на рис. 186.

Помимо ионных дефектов Бьеррум в 1952 г. предположил существование ориентационных дефектов, которые представляют собой молекулы H_2O , ориентированные друг относительно друга не так, как основная часть молекул, образующих кристалл. На рис. 18а показана правильная ориентация молекул H_2O в кристалле льда (слева), образование ориентационных дефектов в результате поворота одной из молекул воды показано в центре рисунка и последующее разделение дефектов в результате поворота еще одной молекулы H_2O показано справа.

На рис. 18б показана схема образования ионных дефектов в кристалле льда. Слева снова показаны правильно расположенные молекулы. В центре образуются дефекты в результате перехода протона от первой молекулы ко второй. На правом рисунке показан следующий переход протона от молекулы 2 к молекуле 3, который определяет разделение дефектов в пространстве.

Экспериментально свобода передвижения протона по линии О—О связи между двумя молекулами H_2O была обнаружена в 1957 г. методом дифракции нейтронов. Теоретически возможность переходов протонов — протонный беспорядок — был предположен Полингом раньше, в 1935 г. Основанием

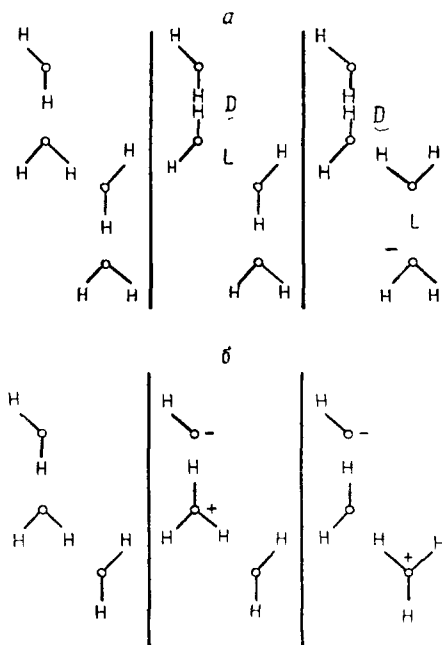


Рис. 18. Дефекты кристалла льда:
а) ориентационные дефекты, б) нестехиометрические дефекты

для предположения протонного беспорядка послужило большое значение остаточной энтропии льда I, равное $0,805 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ (остаточной энтропией кристалла называется энтропия, которой обладает кристалл при $T=0^\circ \text{K}$). Предположив, что остаточная энтропия определяется протонным беспорядком, Полинг вычислил теоретически величину остаточной энтропии. Согласно определению энтропии S

$$S_0 = k \ln W, \quad (3.1)$$

где k — постоянная Больцмана, а W — полное число возможных конфигураций в кристалле. В моле льда содержится N молекул кислорода и $2N$ молекул водорода.

Если каждый атом водорода может находиться в двух положениях на линии О—О связи с равной вероятностью, то число возможных конфигураций у атома водорода в моле льда составит 2^{2N} . И, следовательно, атомы водорода могут располагаться $2^4=16$ разными способами вокруг каждого атома кислорода (рис. 15). Из этих 16 способов, как легко видеть, только шесть будут соответствовать структуре молекулы H_2O , в то время как остальные 10 представляют структуру $\text{H}_3\text{O}^+ \text{OH}^-$, O^{2-} и H_4O^{2+} ионов. Предположив, что структуру льда определяют молекулы H_2O , Полинг получил для общего числа осуществленных в моле льда конфигураций в расположении атомов водорода следующее значение для W

$$W = 2^{2N} \cdot \left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N,$$

$$S_0 = k \ln W = 0,82 \text{ э. е. (кал/моль град)}.$$

Таким образом, расчетное значение энтропии оказалось очень близким к экспериментальным значениям остаточных энтропий кристаллов H_2O и D_2O .

$$S_{0\text{H}_2\text{O}} = 0,805 \text{ э. е.}, \text{ а } S_{0\text{D}_2\text{O}} = 0,77 \pm 0,1 \text{ э. е.}$$

Пластическая деформация монокристалла льда I

На рис. 19 представлена типичная кривая Хигаши (1969) относительного растяжения кристалла льда под действием постоянной силы от времени. Эта кривая по форме напоминает аналогичные кривые растяжения других кристаллов, таких, как InSb и др. Сначала относительное растяжение нарастает более медленно, а начиная с точки t_s скорость нарастания деформации $\hat{\epsilon}$ становится постоянной. Значение $\hat{\epsilon}$ в момент t_s обозначается $\hat{\epsilon}_s^1$ и скорость постоянной деформации $\hat{\epsilon}_s$. Если обозначить через t_1 экстраполированное время, которое соответствовало бы процессу деформации с постоянной скоростью на всем протяжении деформации (рис. 19), то

$$\hat{\epsilon}_s = \hat{\epsilon}_s^1 (t_s - t_1). \quad (3.2)$$

Зависимость $\hat{\epsilon}_s^1$ от температуры имеет вид

$$\hat{\epsilon}_s^1 = k_1 s^m \exp(-E_1/RT), \quad (3.3)$$

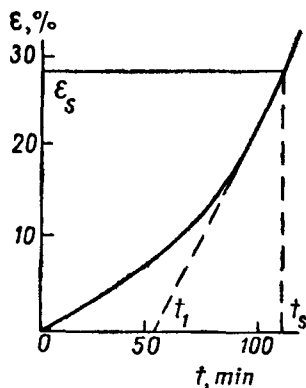


Рис. 19. Относительное растяжение кристалла льда под действием постоянной силы в зависимости от времени воздействия

где T — абсолютная температура, s — прилагаемая сила деформации, $m=1,53$ и энергия активации $E_1=15,8$ ккал/моль.

Типичные кривые, показывающие зависимость удлинения кристалла льда от растягивающей силы s при температуре -15°C для ряда постоянных скоростей деформации, представлены на рис. 20а. Из таких кривых была получена зависимость $s_{\text{макс}}$ максимальной допустимой деформации от температуры и постоянной скорости деформации

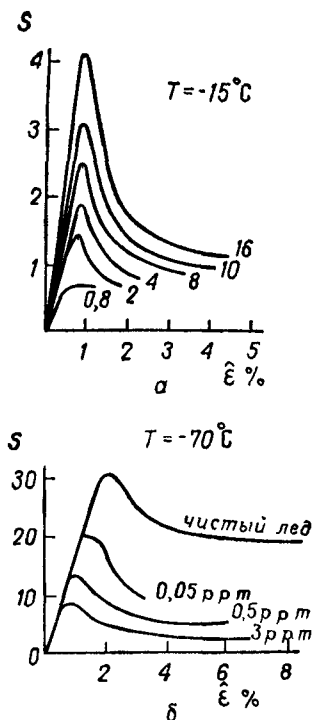


Рис. 20. а) Зависимость удлинения кристалла льда от растягивающей силы для ряда постоянных скоростей деформации; б) зависимость относительного сдвига от величины сдвиговой деформации в одиночном кристалле льда I (S , кг/см²)

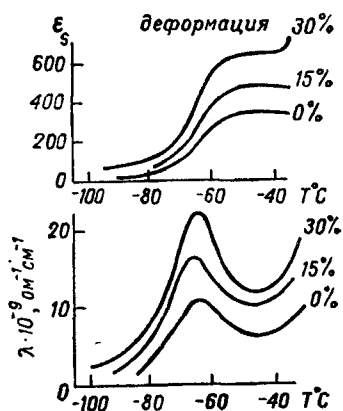


Рис. 21 Зависимость диэлектрической постоянной ϵ_s и электропроводности λ от температуры для трех значений деформации сжатия

$$s_{\text{макс}} = c_1 \hat{\epsilon}^{1/m} e^{\frac{E_2}{RT}}, \quad (3.4)$$

из этого выражения можно получить соотношение для

$$\hat{\epsilon} = c_2 (s_{\text{макс}})^m e^{-\frac{E_2 m}{RT}} \quad (3.5)$$

($\hat{\epsilon}$ — значение скорости нарастания деформации растяжения и его не следует путать с ϵ_s — диэлектрической постоянной).

На рис. 20б показана зависимость относительного сдвига от сдвиговой деформации, приложенной к чистому монокристаллу льда при $T = -70^\circ\text{C}$ и для кристалла льда с разным содержанием HF. Отсюда видно, что примеси уменьшают максимально возможные значения деформации, т. е. ослабляют кристалл. Влияние деформации сжатия на ϵ_s и λ , где ϵ_s — статическая диэлектрическая постоянная и λ — электропроводность, было исследовано в работе Хигаши (1969). Предварительные результаты, показывающие зависимость ϵ_s и λ от T для двух значений деформации сжатия, представлены на рис. 21. Из представленного рисунка видно, что деформация сжатия приводит к увеличению ϵ_s , что само по себе можно объяснить увеличением плотности кристалла. Однако увеличение λ в деформированном кристалле по всей вероятности связано или с ростом числа ионизационных дефектов или с ростом их подвижности. Дальнейшие работы по исследованию свойств деформированных кристаллов, по-видимому, смогут пролить свет на механизм образования дефектов кристалла льда.

Диэлектрические свойства льда I

Диэлектрическая постоянная льда I была впервые исследована Эррера в 1924 г. и затем поликристаллический лед и монокристалл льда I были исследованы Хамбелом (1953), Оти и Коулом (1952). В этих работах на монокристалле была получена анизотропия диэлектрической постоянной, составляющая приблизительно 15% при $T = 0^\circ\text{C}$. Зависимость диэлектрической постоянной льда I от температуры представлена на рис. 22 и в табл. 17. Статическая диэлектрическая постоянная

Таблица 17

Некоторые электрические характеристики льда I при $T = -10^\circ\text{C}$

Свойство	H ₂ O	D ₂ O	Ссылка
Статическая диэлектрическая постоянная	95	92	Оти и др. (1952 г.)
(составляющая параллельная оси C)	112		
(составляющая перпендикулярная оси C)	96		Хамбел и др. (1953 г.)
Высокочастотная диэлектрическая постоянная	3,17 3,08 3	3,03	Лэмб и др. (1949 г.) Оти и др. (1952 г.) Хамбел и др. (1953 г.)
Время релаксации сек	$6 \cdot 10^{-6}$	$9,15 \cdot 10^{-5}$	Оти и др. (1952 г.)
Высокочастотная проводимость $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$		Стейнманн (1957 г.)

ная ϵ_S льда I больше, чем ϵ_S для воды при $T=0^\circ\text{C}$, и растет с понижением температуры вплоть до температуры жидкого азота.

В переменных электрических полях $\epsilon(\omega)$ представляет собой комплексную функцию частоты ω . Физический смысл комплексной диэлектрической проницаемости состоит в сме-

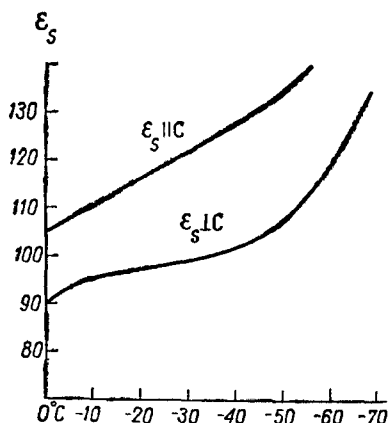


Рис. 22. Зависимость ϵ_S — диэлектрической постоянной льда I от температуры для $\epsilon_S ||$ оси C и $\epsilon_S \perp$ оси C кристалла льда

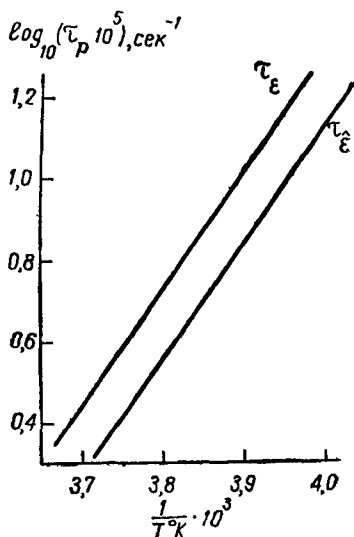


Рис. 23. Зависимость времени диэлектрической релаксации τ_ϵ и времени упругой деформации $\tau_{\epsilon'}$ льда I от температуры

нении вектора электрической индукции D по фазе относительно вектора напряженности E из-за того, что в диэлектриках с ориентационной поляризуемостью поляризация P осуществляется с конечным временем релаксации τ

$$D = E + 4\pi P.$$

Если процесс релаксации диэлектрика в электрическом поле описывается одним временем релаксации, то зависимость ϵ от частоты и ϵ_S выражается формулами

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.6)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \epsilon_2 = \frac{\omega\tau(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.7)$$

и время релаксации τ экспоненциально зависит от энергии активации (3.8) и температуры.

Как в случае льда I H_2O , так и в случае льда I D_2O , зависимость времени релаксации имеет вид

$$\tau = Ae^{E_d/kT}, \quad (3.8)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, а E_d — энергия активации, $A=5,3 \cdot 10^{-16}$ сек, а $E_d=13,2$ ккал/моль для H_2O и $A=7,7 \cdot 10^{-16}$ сек, а $E_d=13,4$ ккал/моль для D_2O , $\epsilon_\infty=3,1$ для H_2O и $\epsilon_\infty=3,06$ для D_2O при $T=0^\circ\text{C}$, $\lambda_d=4 \cdot 10^6$ см во льду I из H_2O и $\tau_d=2 \cdot 10^{-5}$ сек, а $\omega_d=4,7 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$.

Зависимость времени диэлектрической релаксации для льда I от температуры (Оти и Коул, 1952) и зависимость времени упругой деформации Шиллер (Раннел, 1969) для льда I (рис. 23) показывают, что время диэлектрической релаксации больше в 1,45 раза во льду I, чем время упругой релаксации, в то время как энергии активации обоих процессов практически одинаковы.

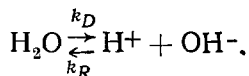
Диэлектрические свойства льда I были объяснены Бьеррумом (1952) и Гренишаром (1957) с помощью ориентационных дефектов кристалла. Гренишар объяснил и анизотропию диэлектрической постоянной кристалла разницей в механизме движения ориентационного дефекта по кристаллу в направлении оси C и в перпендикулярном направлении.

Электропроводность льда

Электропроводность льда была определена Джонстоном в 1912 г. Согласно его данным она равна 10^{-9} ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T=-10^\circ\text{C}$ и изменяется с изменением температуры по закону Аррениуса.

В связи с обнаружением электропроводности льда встал вопрос о природе носителей заряда: электроны или ионы. Работы Воркмана (1954) и Декроля (1957) показали, что проводимость кристалла льда ионная по крайней мере при высоких температурах.

Ионные дефекты кристалла определяют электропроводность льда, как было показано в работах Бьеррума (1952), Эйгена и Майер (1958) и Эйгена (1964).



В более поздних работах (Риль, 1966 и Джаккард, 1967) были предприняты меры, позволяющие разделить объемную и поверхностную проводимости во льду Ih. По их данным при $T=-10^\circ\text{C}$ объемная проводимость льда I на порядок меньше вышеприведенного значения и составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$ ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поверхностная проводимость льда, как

и многие другие свойства поверхности, зависит от температуры немонотонно. Так, от $T=0^{\circ}\text{C}$ до $T=(-10-20)^{\circ}\text{C}$ поверхностная проводимость льда велика и составляет $\sim 10^{-10} \text{ ом}^{-1}$. В этом интервале температур поверхность льда покрыта слоем воды, который и определяет поверхностные свойства кристалла. При более низких температурах поверхностная проводимость приобретает значения, близкие к объемной проводимости кристалла.

Так как электропроводность определяется двумя факторами, а именно подвижностью носителей зарядов и их числом, то следующий этап исследования состоял в разделении этих переменных. Реакция диссоциации молекулы воды на ионы и подвижности водных ионов во льду и воде были изучены в работе Эйгена и Майер (1964). К тонкому кристаллическому образцу прилагалось электрическое поле такой величины, чтобы все заряды, которые образуются в образце, достигали электродов (измерялся ток насыщения). Величина тока насыщения в первом приближении пропорциональна константе скорости диссоциации молекулы H_2O на ионы и объему образца. Константу скорости рекомбинации они определили методом нарушения равновесия процесса диссоциации мощным электрическим импульсом, имеющим амплитуду 50—150 кВ/см

$$\tau_R = \frac{1}{k_D + k_R(c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-})},$$

и длительность $\tau \sim 10^{-8} \text{ сек}$. Проведя измерения τ_R и $(\text{C}_{\text{H}^+} + \text{C}_{\text{OH}^-})$ и принимая во внимание, что $k_D \ll k_R(\text{C}_{\text{H}^+} + \text{C}_{\text{OH}^-})$, они вычислили k_R . Комбинируя данные относительно тока насыщения и электропроводности, они определили подвижность носителей заряда как $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, что существенно выше, чем значение подвижности одновалентных ионов при прочих равных условиях. Более поздние работы школы Мунича (Бальмер 1969), выполненные с системой охранных колец при электродах, которая позволяет устранить поверхностные эффекты, показали, что константа скорости диссоциации молекулы воды во льду I (молекулы в объеме) в три раза меньше, чем значение аналогичной величины, полученное Эйгеном. Для подвижности носителей заряда эти авторы получили значение $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в сек}$, которое все еще несколько выше значения подвижности одновалентного иона. Анализ температурной зависимости указывает на то, что подвижность носителей заряда во льду слегка возрастает с уменьшением температуры, а энергия активации этого процесса мала и отрицательна.

Измерение подвижности водных ионов из эффекта Холла во льду осложнено малой величиной их подвижности и эффектами электродной поляризации.

Основные результаты относительно свойств дефектов кристалла льда I и электропроводности представлены в табл. 18 и 19.

Таблица 18

Свойства дефектов во льду I при $T = -10^\circ\text{C}$

Свойство	Ориентационные дефекты	Ионизационные дефекты
Реакция образования' дефекта	$2N \rightleftharpoons D + L$	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Энергия образования дефекта, ккал/моль	15,5	17,5
Концентрация, моль/л	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-10}$
Подвижность, см ² /V·сек.	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Отношение подвижностей	$U^L/U^D > 1$	$U_+/U_- \sim 10$

Таблица 19

Свойства льда при $T = -10^\circ\text{C}$, обусловленные диссоциацией молекул воды на ионы
(Эйген и др., 1964) — I
(Бальмер и др., 1969) — II'

Свойство	Вещество		Ссылка
	H ₂ O лед	D ₂ O лед	
Электропроводность λ , см ⁻¹ ·ом ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	I
	$1,1 \cdot 10^{-10}$		II
Концентрация ионов $\text{C}_{\text{H}^+} = \text{C}_{\text{OH}^-}$, моль·л ⁻¹	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$0,32 \cdot 10^{-10}$	I
	$5 \cdot 10^{-10}$		II
Постоянная скорости диссоциации κ_D , сек ⁻¹	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	I
	$1,1 \cdot 10^{-9}$		II
Постоянная скорости рекомбинации κ_R , моль ⁻¹ ·л·сек ⁻¹	$8,6 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	I
Энергия на образование пары ионов, ккал·моль ⁻¹	22,5	25	I
	17,5		II
Подвижность, см ² V ⁻¹ сек ⁻¹	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	I
	$2,5 \cdot 10^{-3}$		II

Большая величина подвижности носителя заряда во льду и отрицательная энергия активации этого процесса свидетельствуют в пользу того, что во льду имеет место какой-то особый механизм движения водных ионов. Все подходы к решению проблемы подвижности водных ионов во льду основывались до сих пор на данных старой работы Эйгена и Майер и в связи с этим представляют скорее исторический интерес.

Механизм туннельного движения протона по системе водородных связей во льду I был подробно рассмотрен в обзоре Конуэя (1967). При этом предполагалось, что ионные дефекты H_3O^+ и OH^- перемещаются по решетке кристалла путем туннельных переходов до тех пор, пока они не рекомбинируют. Однако это предположение находится в противоречии с экспериментами Куна и Тюркауфа (1958), Орра и Батлера (1935) по самодиффузии молекул D_2O и H_2O^{18} во льду I. Эти работы показали, что коэффициент самодиффузии молекул D_2O и H_2O^{18} одинаков $\sim 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при $T = -1^\circ \text{C}$. Но это может быть только в том случае, если молекулы в кристалле льда диффундируют как целые молекулы или OH группы. Это обстоятельство исключает возможность объединенной совместной диффузии по структуре кристалла ионных дефектов.

Я. И. Френкель (1945) высказывал предположение, что в кристаллах помимо коллективного перемещения атомов и молекул по решетке возможно движение ионов и молекул по каналам кристаллической структуры. Возможность такого механизма движения иона H_3O^+ во льду I была рассмотрена (Зацепина, 1969). Как было уже сказано, пустоты канала гексагонального льда допускают движение по ним частиц радиуса $\leq 1,2 \text{ \AA}$. Таким образом, как H^+ ионы, так и ионы H_3O^+ (ионы H_3O^+ имеют радиус $\sim 1,0\text{--}1,1 \text{ \AA}$ (Конуэй, 1968)) могут двигаться по каналам в структуре льда¹ со средней скоростью, определяемой энергией теплового движения. При своем движении ион рассеивается на каркасе, но движение его продолжается до тех пор, пока он случайно не столкнется, с ионом противоположного знака и не произойдет рекомбинация. В результате проведенных оценок было получено значение для константы скорости диссоциации $\sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$, ко-

¹ В настоящее время широко исследуется процесс движения заряженных внешних частиц (протонов, α -частиц и электронов) по пустотам кристаллов, этот процесс называется каналированием и подробно рассмотрен в работах Тулинова и Томпсона (Тулинов, 1965; Томпсон, 1969). В их работах показано, что при движении по каналу кристалла заряженные частицы фокусируются в центр канала. Число столкновений, приводящих к ядерным реакциям, при движении по каналу уменьшается приблизительно в 10 раз по сравнению с числом таких взаимодействий при произвольном направлении движения внешней частицы. В связи с этим интересно исследование каналирования внешних протонов и дейтронов в кристаллах льда с целью изучения изотопных эффектов и особенностей процесса движения протона, например по сравнению с α -частицей.

торое вполне согласуется с экспериментом в пределах точности расчета. Такой механизм движения ионов во льду не противоречит данным по коэффициентам самодиффузии молекул воды.

Большая подвижность водных ионов во льду по сравнению с чужеродными ионами, как это хорошо видно из табл. 20,

Таблица 20

Подвижность носителей зарядов в растворе

Заряд	$\text{см}^2\text{сек}^{-1} \text{ в}^{-1}$
Li^+ и F^- во льду I	$\sim 1,6 \cdot 10^{-5}$
H^+ во льду	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Электрон в металле Al, Li, Ag	12, 20, 50
Электрон в полупроводнике TiO_2	$\sim 0,7$
Li^+ ; F^- в воде	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$
H^+ в воде	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$

дала основание Эйгену классифицировать лед как «протонный» полупроводник. Экспериментально выпрямляющие свойства растущего кристалла льда были обнаружены Воркманом и Рейнольдсом (1950). Они замораживали водный раствор NaOH , где концентрация растворенного вещества составляла $\sim 10^{-5}$ моля, и обнаружили, что слой льда толщиной 1 см выпрямляет переменный ток от 2 до ~ 100 гц.

Растущий кристалл льда избирательно сорбирует ионы, большую часть которых он оттесняет в жидкую фазу. Следствием избирательной сорбции ионов в районе концентраций примесей $\sim 10^{-10}$ — 10^{-3} моля при медленной скорости роста кристалла $\sim 10^{-4}$ см/сек являются большие разности потенциалов, которые возникают между твердой и жидкой фазой в процессе роста кристалла. Эта разность потенциалов для раствора NH_4SO_4 при концентрации соли $\sim 10^{-7}$ моля составляет ~ 100 в. Впервые этот эффект был обнаружен и описан Воркманом и Рейнольдсом в 1950 г. Когда концентрации примесей в воде не превышают 10^{-3} моля, твердая фаза, как правило, заряжена положительно по отношению к жидкой, за исключением растворов фторидов.

Такие большие значения разности потенциалов между твердой растущей фазой и жидкой водой не могут быть согласованы с узкими зонами распределения зарядов на границе кристалл — жидкость. Это связано с тем, что разрыв даже ковалентных связей и разделение зарядов путем такого процесса привел бы к наибольшему значению возникающего потенциала порядка десятых или единиц вольта. Тем более такой процесс не может определяться разрывом водородных связей на границе раздела. В процессе кристаллизации имеет

место нейтрализация ионов H_3O^+ и OH^- , так как их концентрация в твердой фазе на три порядка меньше, чем в жидкой фазе ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ молей/л, а $K_{\text{лед}} = 4 \cdot 10^{-22}$ молей/л). В связи с этим на границе раздела возникает градиент концентраций ионов H_3O^+ и OH^- , подвижность которых различна как в жидкой, так и в твердой фазе.

Переходный слой лед—вода имеет аномально большую толщину, сотни ангстрем и обладает различной сорбционной способностью по отношению к различным ионам.

Кроме того разные ионы обладают разными коэффициентами диффузии внутри кристалла.

Все перечисленные эффекты играют определенную роль в эффекте Воркмана—Рейнольдса, весьма интересном кинетическом феномене. Поскольку такого рода процессы могут иметь место и в аксоне и в миофибрилле, мы можем представить себе механизм возникновения биоэлектрических феноменов как следствие движения фазовой границы (Зацепина, 1967).

Самодиффузия

Кун и Тюркауф сообщили в 1958 г., что ^1H и ^2D диффундируют во льду I с одинаковым коэффициентом самодиффузии. После этого Денгель и Риль (1963), а также Итагаки (1964) нашли, что ^3H диффундирует во льду с тем же коэффициентом, что ^2H и ^{18}O . Результаты измерений коэффициентов самодиффузии для различных изотопов (табл. 21) показыва-

Таблица 21

Диффузия молекул во льду при $T = -10^\circ\text{C}$

Ссылка	Диффундирующая молекула	Состояние кристалла льда	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$
Кун и др. (1958)	$^2\text{H}^{18}\text{O}$	искусственный поликристалл	—10 до —30	$(10 \pm 2) \cdot 10^{-11}$
Итагаки (1967)	$^3\text{H}^{16}\text{O}$	естественный монокристалл	—10 до —30	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-11}$
Бликс и др. (1966)	$^3\text{H}^{16}\text{O}$	искусственный монокристалл + HF	— 2 до —30	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$
Денгель и др. (1966)	$^3\text{H}^{16}\text{O}$	искусственный монокристалл + NH_4F	— 2 до —30	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$
Делибалтес и др. (1966)	$^2\text{H}^{18}\text{O}$	искусственный монокристалл	— 5 до —30	$(2 \pm 5) \cdot 10^{-11}$
Рамзаер (1967)	$^3\text{H}^{16}\text{O}$	естественный монокристалл	— 2 до —40	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$
Копп и др. (1965)	F (ЯМР)	искусственный монокристалл	— 5 до —30	$(2 \pm 20) \cdot 10^{-7}$
Хальтнорс и др. (1969)	F	искусственный монокристалл	— 5 до —90	$(1,08 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$

ют, что за диффузию молекул во льду ответственен механизм, при котором молекула движется как целая молекула H_2O или OH группа.

Используя примеси HF , Копп и др. (1965) определили коэффициент диффузии фтора во льду при $T = -10^\circ\text{C}$ методом ЯМР. Им было получено удивительно большое значение для коэффициента диффузии фтора во льду $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Хелтенорс и Клиндер в 1969 г. повторили измерения коэффициента диффузии фтора во льду другим методом (последовательным срезанием тонких образцов кристалла льда, их расплавлением и измерением электропроводности). Они приняли меры предосторожности, чтобы исключить поверхностную диффузию, и получили значение $\sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ при $T = -10^\circ\text{C}$, т. е. коэффициент диффузии молекулы HF во льду на четыре порядка больше, чем H_2O . Этими же авторами была обнаружена анизотропия коэффициента диффузии HF во льду, а именно в направлении, перпендикулярном оси C , коэффициент диффузии на 20% выше, чем в параллельном направлении.

Удовлетворительного объяснения этих удивительных фактов пока нет. Как уже упоминалось, большие каналы во льду I допускают возможность предположения, что и молекула, такая, как HF движется по каналу структуры льда I. Исследование коэффициентов самодиффузии во льдах под давлением, где каналы искажены, может прояснить этот вопрос.

Спектральные свойства льда I

Спектр льда I и пара в интервале частот от 50—4000 см^{-1} представлен в табл. 22. В ИК-спектре льда помимо смещенных частот нормальных колебаний молекулы¹ наблюдаются так называемые решеточные колебания.

Так как длина волны ИК-лучей приблизительно в $10^4 \div 10^6$ раз больше, чем размер молекулы, то малая по сравнению с длиной волны область кристалла содержит большое число молекул. Испускание и поглощение такой областью кристалла ИК-лучей определяется изменением дипольного момента этой области, из чего следует, что межмолекулярные колебания в этой области синфазны. Если предположить, что область синфазных колебаний на порядок меньше длины волны, то для известных трех частот межмолекулярных колебаний во льду можно оценить размеры областей, в которых фаза колебаний одинакова.

¹ Собственные частоты колебаний молекул всегда присутствуют в молекулярном кристалле, так как по определению молекулярного кристалла в первом приближении молекулы в кристалле можно рассматривать свободными

Таблица 22

Интервал частот, см^{-1}	Пар		Принятая обозначение	Лед I		Принятая обозначение	Методы исследования
	H_2O	D_2O		H_2O	D_2O		
50—1200				60	60	ν_{T_2}	комбинационное рассеяние, нейтроны
				229**	222**	ν_T	инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние, нейтроны
				840**	640**	ν_L	инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние, нейтроны
1200—4000	3657 1595 3756 3151	2671 1178 2788	ν_1 ν_2 ν_3 $2\nu_2$	1650* 2270* 3220**	1210* 1650* 2420**	ν_2 ν_A ν_s	инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние
Выше 4000	много частот от обертонов и комбинаций фундаментальных частот			много частот от обертонов и их комбинаций			инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние

* Широкие и слабые линии;

** — интенсивные и широкие линии.

Таблица 23

Частота, гц	Частота ν , см^{-1}	λ см	Объем области V , см^3	Число молекул в H_2O в объеме V
$1,8 \cdot 10^{12}$	60	$16,6 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{13}$
$7 \cdot 10^{12}$	230	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-11}$	$\sim 10^{12}$
$2,5 \cdot 10^{13}$	840	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-12}$	$\sim 10^{10}$

Из табл. 23 видно, что самая маленькая область синхронизации содержит $\sim 10^{10}$ молекул. Мы полагаем, что механизм синхронизации межмолекулярных колебаний в воде обусловлен большими амплитудами колебаний атомов молекулы H_2O . В самом деле, атомы в молекуле H_2O испытывают нулевые колебания. В молекуле воды H_2O $\nu_0 \approx 1,5 \cdot 10^{14}$ гц , а в молекуле D_2O $\nu_0 \approx 1,1 \cdot 10^{14}$ гц (гл. 1). Как известно из механики, колебания одинаковых осцилляторов, связанных между собой слабой связью, синхронны. Величину энергии межмолекулярного взаимодействия молекул — осцилляторов можно оценить. Если E_a — энергия межмолекулярного взаи-

модействия, определяемая колебаниями атомов в молекуле, то по аналогии с формулой Лондона

$$E_a \approx - \frac{\alpha_a^2}{r^3} h\nu_a,$$

где α_a — атомная поляризуемость, а ν_a — частота атомных колебаний, которые возбуждены при данной T . Атомная поляризуемость молекулы H_2O велика, что следует из того, что велики амплитуды колебаний атомов молекулы H_2O в системе водородных связей.

Амплитуды колебаний атомов кислорода и водорода молекулы H_2O во льду, определенные Овстоном в 1958 г., Петерсоном и Леви в 1957 г. и рассчитанные из термодинамических свойств Лидбеттером в 1965 г., представлены в табл. 24. Как

Таблица 24

Амплитуды атомных колебаний атомов молекулы H_2O во льду I

T °C	H_2O Å		D_2O Å		Методы получения
	О-атом	Н-атом	О-атом	D атом	
—273	0,092	0,150	0,090	0,129	термодинамические свойства
—173	0,132	0,158			
—150			0,145	0,175	
— 75	0,185	0,221			
— 50			0,195	0,217	
0	0,215	0,248	0,214	0,236	
—150			0,138	0,167	дифракция нейтронов
— 50			0,173	0,201	
— 10	0,25				дифракция рентгеновских лучей

видно, амплитуды колебаний атомов О и Н велики и различны по величине. Кроме того, Овстон показал, что в то время как колебания атомов кислорода изотропны в кристалле льда I, колебания атомов водорода удивительно анизотропны и осуществляются во льду I только по направлению водородной связи. Большая величина амплитуд атомных колебаний атомов молекулы H_2O в кристалле льда I и различный характер колебаний атомов водорода и кислорода показывают, что кристалл льда I не может рассматриваться как чисто молекулярный кристалл.

Сильное межмолекулярное взаимодействие в кристалле льда, являющееся водородной связью, делает кристалл льда

скорее $3N$ атомным кристаллом, чем молекулярным. О большой величине атомных колебаний в молекуле H_2O свидетельствует также большая величина ϵ_∞ во льду I. Во льду I $\epsilon_\infty=3,1$, в то время как $n^2=1,7$. Разница $\epsilon_\infty-n^2$ определяется атомной поляризуемостью. Для льда I атомная поляризуемость значительно больше, чем для других веществ.

Теплоемкость льда I

Зависимость теплоемкости льда I при постоянном объеме представлена на рис. 24. Значения $C_V(T)$ были взяты из работы Гиоки и Стоута (1936), а значения для сжимаемости и коэффициента кубического расширения из работы Лидбеттера (1965). От $T=2^\circ\text{K}$ до температуры плавления теплоемкость льда была измерена калориметрически. При очень низких температурах она близка к нулю, а при $T=273^\circ\text{K}$ — к $9 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

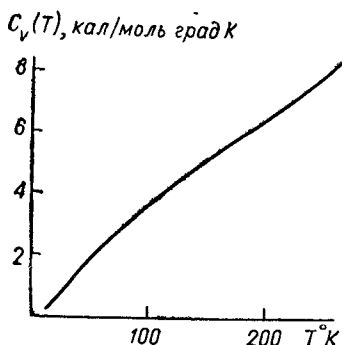


Рис. 24 Зависимость теплоемкости при постоянном давлении льда I от температуры

Если же лед I рассматривать не как молекулярный, а как $3N$ атомный кристалл, то теплоемкость такого кристалла по закону Дюлонга и Пти должна быть равна $18 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ $C_P=n\cdot 6 \text{ кал/град}$, где $n=3$ — число грамм-атомов в моле кристалла льда. То, что тепло-

емкость льда I равна $9 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ при $T=273^\circ\text{C}$, объясняется анизотропией колебаний протона во льду I. Анизотропия колебаний приводит к отсутствию двух степеней свободы на каждый атом водорода, в результате чего лед I и обладает такой маленькой по сравнению с водой ($18 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$) теплоемкостью.

§ 2 ДРУГИЕ ЛЬДЫ

Структура других льдов

Наиболее удивительным и замечательным среди прочих является тот факт, что в то время, как одни льды, такие, как лед III, V, VI и VII (1-я группа), обладают свойствами, аналогичными свойствам льда I (большая статическая диэлектрическая постоянная, большая остаточная энтропия и т. д.), другие льды, такие, как лед II, VIII и IX (2-я группа), имеют

остаточную энтропию, равную нулю и $\varepsilon_S \approx 5$, вместо $\varepsilon_S = 100$ (лед I). Проанализируем структурные особенности этих групп.

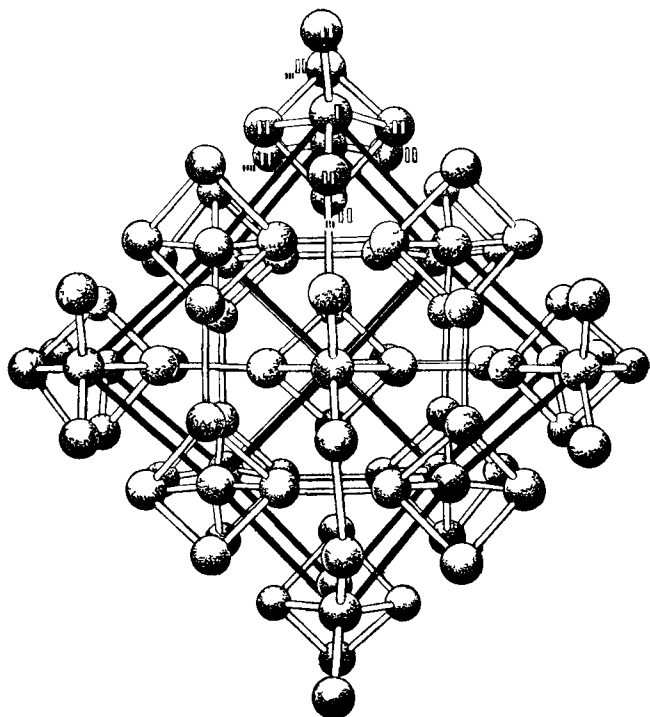


Рис 25 Расположение атомов кислорода в структуре льда VI

Льды I, III, V, VI и VII (1-я группа). Структуры льдов III, V, VI были изучены с помощью рентгеновских лучей Кэм-

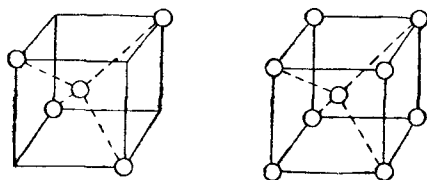


Рис 26 Расположение ближайших соседей во льду I и во льду VII Молекулы H_2O указаны кружочком

бом с соавторами (1960, 1964), а льда VII — Бриджменом (1937). Расположение атомов кислорода в структуре льда VI представлено на рис. 25, откуда хорошо видна тетрагональ-

ная структура кристалла. Структурные характеристики этой группы льдов представлены в табл. 25, из которой видно, что

Таблица 25

Структурные характеристики I группы льдов

Лед	I	III	V	VI	VII
Число ближайших соседей	4	4	4	4	8
Расстояние между ближайшими водородосвязанными соседями Å	2,74	2,76— —2,80	2,76— —2,87	2,81	2,96
Расстояние между ближайшими неводородосвязанными соседями Å	4,49	3,47	3,28, 3,46	3,51	2,96
Плотность при $T=175^{\circ}\text{C}$, 1 атм (г/см^3)	0,94	1,14	1,23	1,31	
Кристаллическая система	гексагональная	тетрагональная	моноклинная	тетрагональная	кубическая
O—O—O угол	$109,5^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$	$87^{\circ}—141^{\circ}$	$84^{\circ}—135^{\circ}$	$76^{\circ}—128^{\circ}$	$109,5^{\circ}$
DOD угол	$109,5^{\circ}$	104°	104°	104°	$109,5^{\circ}$

в эту группу входят кристаллы с набором длин водородных связей и с единой длиной водородной связи. То же можно сказать про углы 000 и расстояния между неводородосвязанными молекулами. Таким образом, изучив эту таблицу, можно сказать, что для всех льдов, кроме льда VII, число ближайших соседей, выбранной за центральную молекулы H_2O , определяется водородной связью, но более слабой, чем во льду I. Расположение ближайших соседей во льдах I и VII представлено на рис. 26. Лед I и лед VII являются двумя граничными структурами для первой группы рассматриваемых льдов.

Внешнее давление, производимое на лед I, нарушает равновесие сил в водородосвязанной системе, в результате чего изменяется длина 00 расстояний и углы 000. Для набора длин 00 и углов 000, которые имеют место во льдах, III, V и VI, заполнение пространства молекулами H_2O во льдах под давлением не может быть осуществлено при сохранении условия максимальной силы водородной связи (прямолинейности водородной связи). Вследствие этого водородные связи в этих льдах изогнуты (Попл, 1951), т. е. средние значения угла ОНО отличаются от 180° .

Об ослаблении водородных связей говорит увеличение расстояния между двумя ближайшими соседями и изме-

нения в ИК спектре нормальных частот колебаний молекулы H_2O .

Во льдах VI и VII уплотнение структуры достигается взаимным проникновением друг в друга двух независимых водородосвязанных структур без образования перекрестных водо-

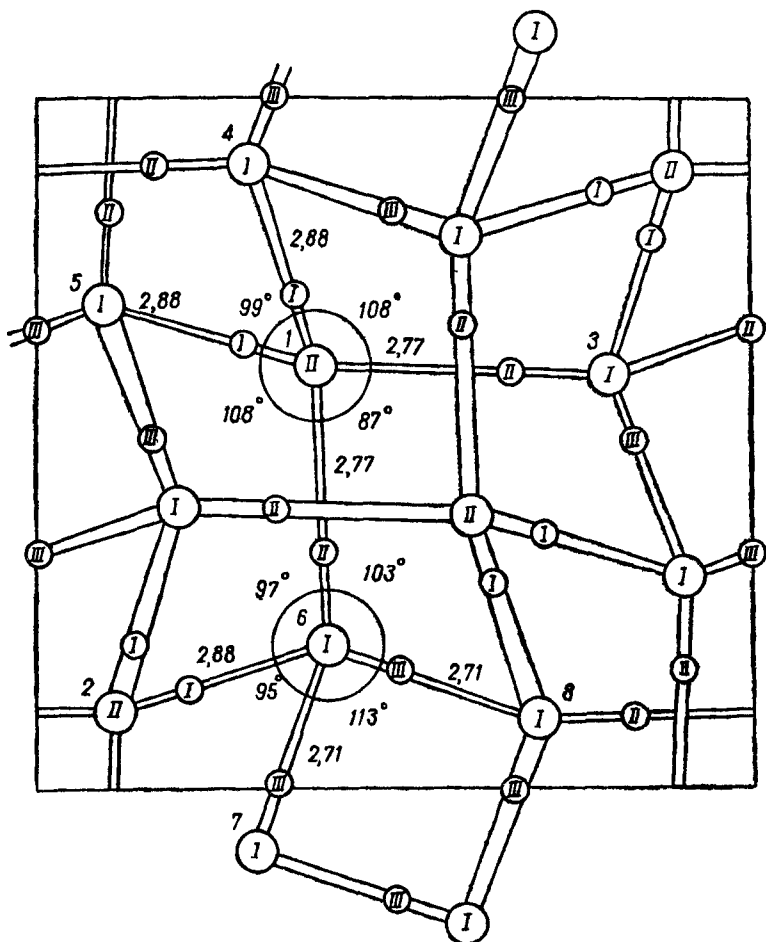


Рис 27 Структура льда IX

родных связей. Во льду VI расстояние между водородосвязанными соседями меньше, чем между неводородосвязанными, а во льду VII все связи не изогнуты и расстояние как между водородосвязанными, так и между неводородосвязанными соседями одинаково (O—O расстояние во льду VII равно 2,96 Å).

Льды II, VIII, IX (2-я группа). Структура льда II и льда VIII была исследована Кэмбом с сотрудниками (1967, 1964) и льда IX — Вэлли (1968).

Структура льда VIII удивительна тем, что в ней расстояние между неводородосвязанными молекулами меньше, чем между водородосвязанными. Лед VIII и лед VII состоят из

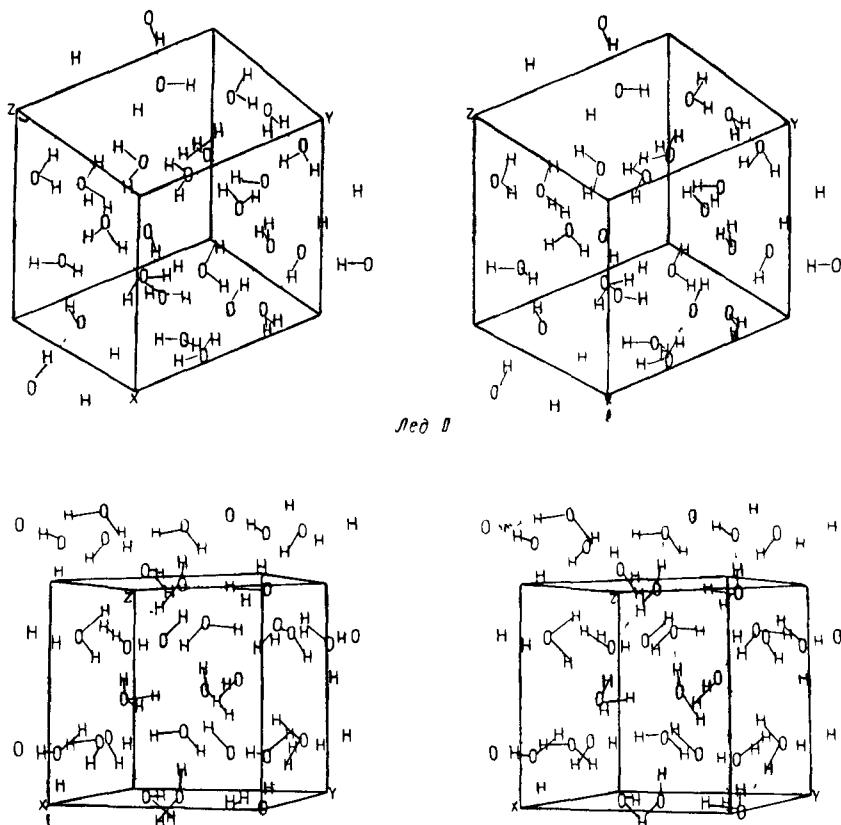


Рис. 28. Стереоскопические структуры льда II и льда IX

двух независимых водородосвязанных структур, которые дополнительно смещены друг относительно друга, так что угол 000 уменьшается от точно тетраэдрического значения во льду VII до $107,9^\circ$ во льду VIII, а расстояние между неводородосвязанными молекулами, равное во льду VII $2,96 \text{ \AA}$, во льду VIII имеет два значения $2,80 \text{ \AA}$ и $3,15 \text{ \AA}$.

На рис. 27 представлена структура льда IX, а на рис. 28 — стереоскопическая структура льда II и IX (Раби́до и Финч,

1969). Структурные свойства этих льдов представлены в табл. 26.

Таблица 26

Структурные характеристики второй группы льдов

Лед	II	VIII	IX
Число ближайших соседей	4	8—9	4
Расстояние между водородосвязанными соседями, Å	2,75—2,84	2,96	2,75—2,88
Расстояние между неводородосвязанными соседями, Å	3,24	2,80; 3,15	
Плотность, г/см ³ , $T = -175^{\circ}\text{C}$, 1 атм	1,17	1,5	
Кристаллическая система	ромбоэдрическая (80—128)°	кубическая	тетрагональная (93—144,9)°
O—O—O угол		107°	(93—144,9)°
H—O—H угол	(106±3)°		(101±4)° (90±4)°

Сравнение табл. 25 и 26 показывает, что группы льдов не обладают ярко выраженными разными структурными свойствами и не могут объяснить удивительных физических свойств 2-й группы льдов по сравнению со свойствами 1-й группы.

В результате действия сил давления в структуре льда имеет место деформация водородной связи. В деформированных кристаллах льдов III, IV, V и VI статическая диэлектрическая постоянная больше, чем во льду I.

Изгибание водородных связей, как мы полагаем, сопряжено с активацией поперечных к водородным связям колебаний атомов водорода в отличие от льда I, в котором связи линейны и колебания атомов водорода осуществляются только по линии водородной связи (см. § 2). Если высказанные предположения справедливы, то теплоемкость льда VII, как и льда I, должна быть близка к 9 кал/моль·град, а теплоемкость льда VI должна быть много больше.

На рис. 29 представлена молекула H₂O, атомы водорода которой совершают колебания как по направлению водород-

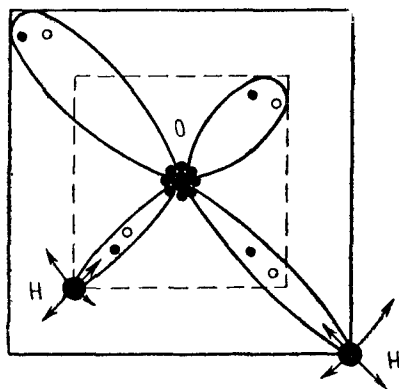


Рис. 29. Динамика атомных колебаний атомов H во льдах

ной связи, так и в перпендикулярном направлении, как это имеет место, по-видимому, во льдах, таких, как лед VI.

Термодинамические свойства льдов

Изменение энтропии при переходе лед — лед можно вычислить на основании фазовой диаграммы льдов (рис. 13) и экспериментальных данных относительно изменения объема при фазовом переходе. Если свободная энергия при фазовом переходе не изменяется, то из обычного соотношения для свободной энергии

$$\Delta G = -SdT + VdP \quad \text{при} \quad \Delta G = 0 \quad (3.11)$$

следует соотношение

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Это соотношение называется соотношением Бриджмена — Клапейрона.

Величина ΔS мала при переходах лед — лед для льдов первой группы $\Delta S \rightarrow 0$, откуда следует, что в этом случае $\frac{dP}{dT} \rightarrow 0$, и линии, разделяющие фазы на фазовой диаграмме для льдов (I—III) (III—V) и (VI—V) практически горизонтальны.

Таблица 27

Термодинамические характеристики фазовых переходов во льдах под давлением

Фазовый переход	$T^{\circ}\text{C}$	$P, \text{ кбар}$	$\Delta V, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta S, \text{ э в}^{\circ}$	$\Delta H, \text{ кал/моль}$	$\Delta E, \text{ кал/моль}$	$P\Delta V, \text{ кал/моль}$
I—II	—35°	2,13	—3,92	—0,76	—180	19	—199
I—III	—22°	2,08	—3,27	0,4	94	256	—162
	—35°	2,13	—3,53	0,16	40	219	—179
II—III	—24°	3,44	0,26	1,22	304	283	21
	—35°	2,13	0,39	0,92	220	200	20
II—V	—24°	3,44	—0,72	1,16	288	347	—59
III—V	—17°	3,46	—0,98	—0,07	—17	64	—81
	—24°	3,44	—0,98	—0,06	—16	65	—81
V—VI	0,16°	6,26	—0,70	—0,01	—4	101	—105
VI—VII	81,6°	22	—1,05	~0	~0	550	—550
VI—VIII	~5°	~21		~—1,01	—282	..	..
VII—VIII	~5°	~21	0	~—0,93	—260	—260	..
			±0,0005				

Величина ΔS велика при переходах между льдами, принадлежащими разным группам. При этом знак наклона $\frac{dP}{dT}$ и его величина определяются отношением $\frac{\Delta S}{\Delta V}$. Для перехода лед (III—II) $\Delta V = -0,26 \text{ см}^3$ и $\frac{dP}{dT} = -1,22$; для перехода лед (V—II) $\Delta V = 0,72 \text{ см}^3$ и $\frac{dP}{dT} = -1,61$ и т. д. Изменение термодинамических свойств льдов при фазовых переходах представлены в табл. 27 (Айзенберг и Козман, 1969).

Значения ΔH и ΔE найдены из данных для ΔV и ΔS .

$$\Delta E = TdS - PdV, \quad \Delta H = TdS + VdP,$$

если $P = \text{const}$, то $\Delta H = TdS$ и $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$. При фазовом переходе $\Delta G = 0$, $\Delta P = 0$ и $\Delta T = 0$.

Диэлектрические свойства

Зависимость статической диэлектрической постоянной ϵ_s для разных льдов представлена на рис. 30, а зависимость ϵ_s

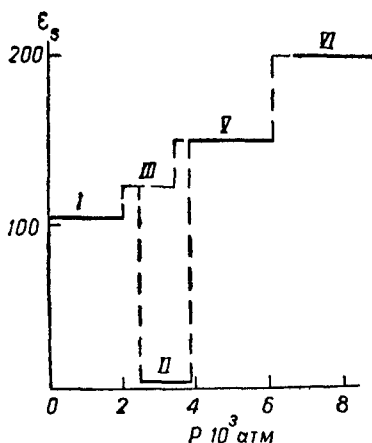


Рис 30. Зависимость ϵ_s для полиморфных форм льдов от давления

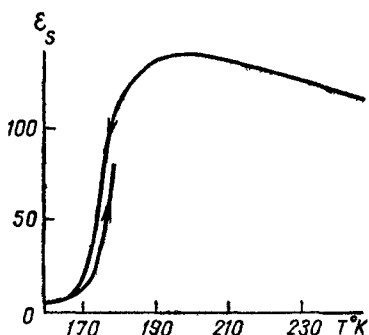


Рис 31 Зависимость ϵ_s для льда III от температуры

от температуры для льда III, включающая фазовый переход лед III—лед IX (Вэлли, 1969), — на рис 31. Значение $\epsilon_s = \epsilon_a$ для льда IX приблизительно равно четырем и, по-видимому, определяется атомной поляризуемостью кристалла. Во льдах под давлением ϵ_a растет с ростом давления во всех льдах. При $T = 30^\circ \text{C}$ $\epsilon_a = 3,0$ во льду III, 4,6 во льду V

и 5,1 во льду VI. В воде $\epsilon_a=5,5$. Таким образом ϵ_a имеет во льдах под давлением промежуточное значение между ϵ_a во льду I и ϵ_a в воде.

При температуре $T=-65^\circ\text{C}$ время диэлектрической релаксации во льду I равно $\tau=4\cdot 10^{-5}$ сек. Во льдах III, V и VI τ приблизительно на два порядка меньше, чем во льду I. Во льду VII время релаксации еще меньше, чем во льдах III, V и VI.

Таким образом, τ во льдах под давлением имеет промежуточное значение между τ во льду I и τ в воде ($\sim 10^{-11}$ сек).

Релаксация во льдах под давлением не может быть описана одним временем релаксации. Наибольшее значение параметра размазанности α времен диэлектрической релаксации характеризует лед VI¹. Для него $\alpha=0,05$. Для воды $\alpha=0$ (Колли, 1948) и $\alpha=0,020\pm 0,007$ (Грант, 1957).

Спектральные свойства

На рис. 32 представлены два спектра поглощения инфракрасных лучей двумя кристаллами льда в интервале частот 50—350 см^{-1} . Верхний спектр принадлежит кристаллу льда II, а нижний — кристаллу льда Ic (Вэлли, 1969). В табл. 29 представлен колебательный спектр льдов под давлением и льда I (Айзенберг и Козман, 1969).

Как видно из табл. 28 и рис. 32, во льдах под давлением отдельные широкие линии, наблюдаемые во льду I, расщепляются на компоненты. Так, частота $\nu_{\alpha_1}=840 \text{ см}^{-1}$ с шириной (200 см^{-1}) расщепляется во льду II на линию с $\nu_{\alpha_1}=800 \text{ см}^{-1}$, которая сама по себе является набором линий и $\nu_{\alpha_2}=642$. То же имеет место и во льду III. Эта особенность спектров полиморфных форм льдов определяется особенностью взаимодействия молекул в этих льдах по сравнению с взаимодействием во льду I.

Потенциальная энергия кристалла в гармоническом приближении может быть представлена суммой членов, характеризующих межмолекулярное взаимодействие (Хорниг, 1950)

$$U = \sum_j (U_j^0 + U_j^1) + \sum_j \sum_k U_{jk} + U_z + U_{zj}, \quad (3.12)$$

где U_j^0 — потенциальная энергия изолированной j -той молекулы (свободной молекулы); $U_j^1(r\theta)$ — дополнительная потенциальная энергия j -той молекулы, окруженной соседями

¹ Параметр размазанности времен диэлектрической релаксации представляет угол смещения полукруга Коула — Коула по отношению к оси абсцисс. Полукруг Коула — Коула представляет собой графическую зависимость мнимой части диэлектрической постоянной от действительной, где частота играет роль параметра.

Колебательный спектр полиморфных форм льдов

Интервал частот, см^{-1}	Лед I		Лед II		Лед III		Лед V		Лед VI		Лед VII	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
50—1200	229 225 ~840 (~200)	222 217 640 (~150)	151 ~800 ~642	146 ~593 ~507	~812 ~734	166 ~600	169 ~730 ~490					
1200—4000 ν_2	1650	1210	1690	1220	1690	1240	1680	1225				
ν_A	2270 3210	1650 2416	2220 3314	1620 2489	2225 3281	1615 2457	2210 3312	1610 2485				
ν_s	3085 (~40) 3220 (~500)	2283 (~25) 2425 (~300)	3194 3225 (~500)*	2353 2380	3159 3250	2327 ~2450	3181 3250 2390	2370 (~35)	3204 (~50)	2370 (~35)	3348 3440 3470	2462 2563 2546

В скобках указана ширина линии.

в их равновесном положении, которую определяют электростатические силы взаимодействия молекул, водородные связи и дисперсионные силы, возникающие от действия на молекулу j соседних неподвижных молекул с неподвижными атомами — эффект статического поля соседей; U_z учитывает влия-

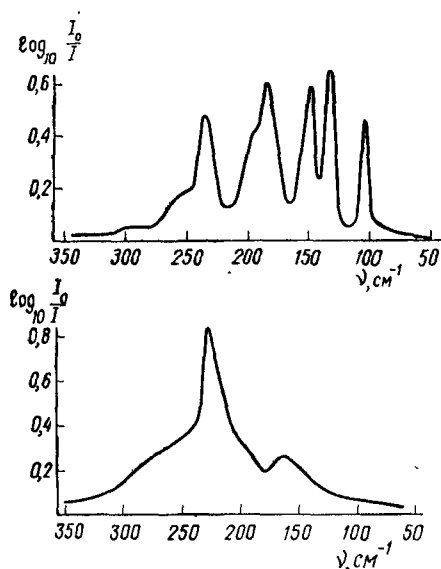


Рис. 32. ИК-спектры льда II (вверху) и льда I с (внизу) в интервале частот 50—350 см^{-1}

ние колебательной динамики соседних молекул на молекулу j ; U_{jk} учитывает связь внутримолекулярных колебаний j -той молекулы с k -той молекулой — синхронизацию колебаний разных молекул в кристалле.

Большая ширина линии определяется расщеплением индивидуальной линии на $N+1$ линию в системе N одинаковых осцилляторов. U_{zj} описывает связь внутримолекулярных колебаний с колебаниями межмолекулярными.

Как было показано выше, льды под давлением отличаются от льда I набором длин 0—0 расстояний и набором углов 000 и НОН и ОНО. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу того, что в этих льдах имеется набор $U'_j(r\theta)$. Вследствие набора $U'_j(r\theta)$ в кристаллах таких льдов будет иметь место и набор U_{zj} . В свою очередь изменения в величине U_{zj} влекут за собой изменения в U_{jk} . Эффект статического поля приводит к расщеплению широкой линии во льду I на ряд более узких, как видно на рис. 32 во льду II. Уширение линий в системе одинаковых осцилляторов, которое характе-

ризует спектры всех кристаллов из одинаковых молекул, можно уменьшить, введя в систему близкие по свойствам, но разные по массе изотопы молекул.

Таблица 29

Данные для ν_S во льду I и льду II

Вещество	Лед I				Лед II			
	H ₂ O	H—OD в D ₂ O	D ₂ O	D—OH в H ₂ O	H ₂ O	H—OD в D ₂ O	D ₂ O	D—OH в H ₂ O
ν_S , см ⁻¹	3220	3277	2477	2421	3225	3373 3357 3323	2380	2493 2481 2460 2455 (5 см ⁻¹)

В табл. 29 представлен спектр ν_S для различных изотопов во льду I и во льду II. Количество H₂O в D₂O и D₂O в H₂O не превышает пяти процентов.

Спектр льда для D₂O в H₂O и H₂O в D₂O отличается от спектра льда I структурой хорошо разрешенных узких линий. Четыре линии для частоты ν_S и 4—5 линий ν_T , свидетельствуют в пользу того, что во льду II имеют место, по крайней мере, четыре различные окружения молекулы j .

Все частоты, обнаруженные в спектре льдов, зависят от температуры, что означает, что внутримолекулярные колебания не являются независимыми от межмолекулярных колебаний.

Цимерман и Пиментал (1962) нашли, что частота максимума ν_2 (1650 см⁻¹) уменьшается с ростом температуры $\sim 0,3$ см⁻¹град⁻¹, в то время как частота ν_L одновременно растет. Аналогичную ν_L температурную зависимость имеет частота ν_a . Берти и Вэлли (1967) нашли, что главный максимум $\nu_{T_1} = 229$ см⁻¹ сдвигается в сторону меньших частот и уменьшается в интенсивности при повышении температуры от 100 до 168° K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного анализа свойств кристаллических фаз H₂O можно заметить следующие закономерности:

1. Физические свойства льдов и их структурные особенности определяются водородными связями.

2. Спектральные свойства кристаллов льдов показывают, что льды представляют собой скорее 3N атомные кристаллы, чем молекулярные. В самом деле, в кристаллах льдов все внутримолекулярные частоты температурозависимы и ширины

линий внутримолекулярных колебаний по порядку величины соответствуют частотам межмолекулярных колебаний.

3. Близость спектральных характеристик различных кристаллов (по абсолютной величине наблюдаемых частот) показывает, что не водородные связи как анизотропные колебания протона вдоль линии водородной связи, а динамика колебаний молекулы H_2O в конденсированных фазах определяет собственные частоты колебаний кристалла.

Глава 4

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь определяет физические и химические свойства жидкого и твердого состояния H_2O . Большое количество равновесных форм льдов, энергия решетки которых практически полностью определяется водородными связями, позволяет наиболее близко подойти к пониманию этого важного вида межмолекулярного взаимодействия в системе одинаковых молекул.

Анализ особенностей водородных связей между молекулами воды во льдах показывает:

1. ИК-спектры кристаллов с линейными водородными связями и с изогнутыми близки друг другу.

2. ИК-спектры кристаллов, в которых есть дефекты основы, близки к ИК-спектрам, в которых дефектов кристаллов нет.

3. Число ближайших соседей у каждой молекулы воды в кристаллах льдов равно четырем (кроме льдов VII и VIII).

4. Протонный беспорядок в одних кристаллах и его отсутствие в других не может быть объяснен в рамках представления, что энергия водородной связи является функцией только расстояния между атомами кислорода ближайших молекул H_2O .

5. По-видимому, зависимость расстояния $\text{O}-\text{H}$ от $\text{O}-\text{O}$ представляет собой, по крайней мере, двузначную функцию, т. е. одному значению $\text{O}-\text{O}$ соответствует, по крайней мере, два значения $\text{O}-\text{H}$ -расстояния. При этом одна зависимость межатомных расстояний описывает взаимодействие в кристаллах с дефектами, а другая — без дефектов.

Отсюда следует, что ни протонный беспорядок, ни линейность водородной связи не являются определяющими в этом важном типе межмолекулярного взаимодействия.

Большие амплитуды и одинаковые частоты атомных колебаний в молекулах H_2O в кристаллах льдов определяют резонансное взаимодействие электрических диполей, каковыми являются $\text{O}-\text{H}$ -группы с локализованными на атомах O - и H -зарядами, обратно пропорциональное третьей степени межмолекулярного расстояния. Этот тип дальнего действия межмолекулярного взаимодействия, по нашему мнению, и представляет собой водородную связь в системе одинаковых молекул H_2O .

§ 1. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Согласно Берналу существует пять основных условий образования водородной связи:

1) наличие водорода или его изотопов D и T на линии, соединяющей два электроотрицательных атома;

2) наличие электроотрицательных атомов F, O, N, Cl и S, причем водородные связи для двух последних атомов весьма слабы;

3) силу водородной связи обычно определяют ковалентно связанные O, N и F, которые обычно называют акцепторами протона. Поляризирующая сила этих атомов определяется длиной водородной связи, расстоянием этих атомов от центра родительского атома протона;

4) водородные связи преимущественно линейны, т. е. три атома (атом-донор протона, протон и атом-акцептор протона) лежат на одной прямой;

5) водородные связи представляют собой относительно свободные формы связи, т. е. могут быть как в состоянии минимума энергии связи, так и фиксированы геометрией молекулы или кристалла, или термодинамическими условиями (Т и Р) (как мы видели в случае кристаллов льдов).

Свобода водородной связи определяется свободой деформации водородной связи.

§ 2. СВОЙСТВА АТОМОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ВОДОРОДНУЮ СВЯЗЬ

Известно несколько причин, по которой водород способен к образованию особого специфического вида связи с электроотрицательными атомами. Одна из них, по-видимому, состоит в том, что система $X-H \dots Y$ характеризуется минимальным электронным отталкиванием. Обладая единственным электроном, осуществляющим связь $X-H$, водород допускает максимальное приближение атома Y . Сумма радиуса Ван-дер-Ваальса свободных атомов H и O составляет 2,6 Å, в то время как расстояние между атомами H и O, связанными водородной связью, составляет (1,4—2) Å. В табл. 30 представлены расстояния между атомами участниками водородной связи, рассчитанные на основании данных о радиусах Ван-дер-Ваальса и измеренные экспериментально. Как видно, наблюдаемые расстояния между тяжелыми атомами $\sim 0,3$ Å короче, чем сумма их радиусов Ван-дер-Ваальса. Расстояние между атомами $H \dots Y$ в водородной связи короче расстояния между этими атомами, полученными суммированием радиусов Ван-дер-Ваальса на ~ 1 Å, и больше для сильных связей и $\sim 0,3$ для самых слабых связей.

Другая состоит в том, что в водородной связи принимают участие тяжелые атомы, характеризующиеся большой величиной электроотрицательности. Первая количественная шкала электроотрицательности, которая до сих пор широко используется, была введена в химию Полингом. При помощи числа, характеризующего электроотрицательность элемента, выражается доля ионного характера связи. Ниже приведены зна-

Таблица 30

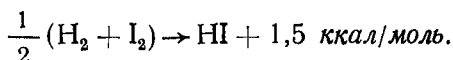
Расстояние между атомами, связанными водородной связью, как сумма радиусов Ван-дер-Ваальса (расчетное) и наблюдаемые значения тех же расстояний

Тип связи	X...Y (расч.)	X...Y (набл.)	H...Y (расч.)	H...Y (набл.)
F—H—F	2,7	2,4	2,6	1,2
O—H...O	2,8	2,7	2,6	1,7
O—H...F	2,8	2,7	2,6	1,7
O—H...N	2,9	2,8	2,7	1,9
O—H...Cl	3,2	3,1	3,0	2,2
N—H...O	2,9	2,9	2,6	2,0
N—H...F	2,9	2,8	2,6	1,9
N—H...Cl	3,3	3,3	3,0	2,4
N—H...N	3,0	3,1	2,7	2,2
N—H...S	3,4	3,4	3,1	2,4
C—H...O	3,0	3,2	2,6	2,3

чения электроотрицательности для ряда интересующих нас атомов по Полингу:

Атом	F	O	N	Cl	C	S	I	H
Электроотрицательность по Полингу	4,0	3,5	3,0	3,0	2,5	2,5	2,5	2,1

Шкала Полинга — экспериментальная шкала, она построена при предположении, что ионность в ковалентной связи делает связь более прочной. Так, мало и одинаково электроотрицательные Н и I образуют почти чисто ковалентную связь. Для них разница в теплоте образования HI связи и полусуммы теплот образования H₂ и I₂ связей ничтожно мала



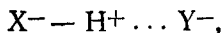
В то время, как теплота образования молекулы HCl существенно больше $\frac{1}{2} (H_2 + Cl_2) \rightarrow HCl + 22 \text{ ккал/моль.}$

На этом основании по Полингу для одинарной ковалентной связи теплота ее образования связана с электроотрицательностью двух атомов X и Y, образующих связь следующим образом:

$$Q = \varphi_{\text{связи}} = 23 (X_x - X_y)^2 \text{ ккал/моль},$$

где X_x и X_y — электроотрицательности атомов по Полингу (табл. 31).

Распределение зарядов по атомам в водородной связи можно описать схемой



где X^- — атом донор, а Y^- — атом акцептор. Увеличение электроотрицательности — ионности связи — определяет и процесс диссоциации молекул в растворах с большой диэлектрической постоянной. Атом донор X оттягивает электроны от атома водорода, определяя тем самым величину положительного заряда на атоме водорода (кислотность водорода).

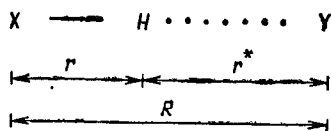


Рис. 33. Расстояния между атомами, участниками водородной связи

Кокрэн из данных по рассеянию рентгеновских лучей определил интегральную плотность электронов (число электронов, непосредственно связанных с водородным атомом) для ряда соединений и получил, что она составляет 0,8 для H, связанного с C, и только 0,4 для H, связанного с O, который является более электроотрицательным атомом, чем атом C.

Таблица 31

Функциональные группы, играющие роль доноров и акцепторов в водородной связи

Доноры протона	Акцепторы протона
Карбоксиальные кислоты	кислород в карбонилах
Спирты	эфиры
Амиды	спирты
Амины	N в аминах
	азот в гетероциклических соединениях

Атом-акцептор должен обладать районами высокой отрицательной плотности, способными к взаимодействию с H^+ . Идеальными акцепторами являются неподделенные пары электронов атомов второго периода периодической системы элементов (F, O и N). Функциональные группы, наиболее часто играющие роль донора и акцептора протона в водородной связи, представлены в табл. 31.

Третья причина состоит в том, что атом водорода является самым легким элементом и амплитуды его атомных колебаний в молекулах велики.

§ 3. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Наиболее полезной и важной характеристикой водородной связи является величина ее энергии (0,26—0,5 эв). Энергия водородной связи составляет всего несколько килокалорий на моль, что на порядок меньше величины энергии обычных внутримолекулярных связей. Это обстоятельство очень важно, с одной стороны, так как малая энергия водородных связей по сравнению с внутримолекулярными связями позволяет их легко разрушать и восстанавливать в лабораторных условиях, делает эти связи температурозависимыми, зависимыми от давления, зависимыми от pH, от ионной силы и общего состава среды. С другой стороны, энергия водородной связи много больше КТ (0,02 эв), что делает ее роль определяющей характер взаимодействия в растворе и кристалле.

Начиная с 1920 г., когда Латимер и Родебуш предложили концепцию водородной связи, ведутся горячие споры: представляет ли собой водородная связь чисто электростатическое взаимодействие или она носит частично ковалентный характер. То, что сила водородной связи увеличивается с ростом электроотрицательности атомов, образующих водородную связь, показывает, что электростатическая энергия представляет важную часть энергии водородной связи.

Однако специфика водородной связи определяется не электростатическими силами. Так, во-первых, сила водородной связи не связана простым соотношением с величиной дипольного момента основания Y (фенол образует сильную H-связь с диоксаном (0,3 D) и слабую H-связь с ацетонитриллом (3,5 D) и нитрометаном (3,94 D)). Энергия комплексов с водородной связью, по-видимому, не столько зависит от дипольных моментов, сколько от потенциалов ионизации. Во-вторых, X—Y расстояние всегда меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса, как это было показано выше. В-третьих, увеличение интенсивности валентных колебаний $\nu(XH)$, которое сопровождает образование водородной связи, не может быть объяснено электростатическим характером связи. Гурьянова (1964) показала, что при обра-

зовании водородной связи дипольный момент комплекса $RX-H \dots YR^I$ оказывается больше, чем сумма дипольных моментов молекул $RX-H$ и YR^I в конфигурации водородной связи.

Соколов (1947) и Коулсон и Даниэльсон (1954) разработали квантомеханическую теорию водородной связи на основе метода валентных структур. Волновые функции водородной связи они представили в виде линейной комбинации волновых функций, описывающих три структуры:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3,$$

где волновая функция ψ_1 определяла ковалентную связь атомов X и H , когда неподеленная пара фиксирована у атома Y ($X, H:Y$); волновая функция ψ_2 определяла ионную связь между X и H ($X^-:H^+:Y$) и ψ_3 определяла комплекс с переносом заряда от атома Y к атому X ($X^-:H:Y^+$).

Первые две валентные структуры описывают электростатическое взаимодействие, в то время как третья структура описывает квантомеханический эффект переноса заряда, который отражает ковалентный характер водородной связи. На основе выполненных расчетов Коулсон (1959 г.) с учетом дисперсионного взаимодействия Лондона получил следующие значения для четырех рассмотренных им составляющих энергии водородной связи:

Электростатическая энергия	+ 6	ккал/моль
Отталкивание	— 8,4	
Перенос заряда	+ 8,0	
Дисперсионные силы Лондона	+ 3,0	
Всего	— 8,6	
Экспериментальное значение во льду	— 6,1	ккал/моль

Как видно, энергия отталкивания как бы компенсирует выигрыш энергии связи за счет квантомеханического эффекта переноса заряда и суммарная энергия водородной связи оказывается практически равной энергии электростатического взаимодействия.

§ 4. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Задача таких функций состоит в получении соотношения длин связи $X-H$ и $X-Y$, углов XHY и объяснении изотопных эффектов в водородной связи. Рассмотрим для примера только функции, которые исходят из потенциала Липпенкота — Шредера. Липпенкот (1955 г.) показал, что для двухатомных молекул потенциальная кривая вида

$$U_R = D_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{n(\Delta r)^2}{2r} \right] \right) \quad (4.0)$$

оказывается весьма удовлетворительной (D_0 — энергия диссоциации молекулы, r — расстояние между атомами молекулы, а $\Delta r = r - r_0$, где r_0 — равновесное расстояние между атомами). Такой вид потенциальной функции предполагает линейность связи и ангармоничность колебаний.

Функция потенциальной энергии, связанная с движением атома водорода, участвующего в Н-связи¹ по аналогии с (4.0), была предложена Липпенкотом и Финчем в 1955 г. Общая потенциальная энергия представляет сумму четырех членов, из которых первый описывает растяжение валентной связи группы Х—Н при образовании водородной связи

$$U_1 = D_0 \{1 - \exp[-n(r - r_0)^2/2r]\}, \quad (4.1)$$

где r_0 — равновесное расстояние между атомами Х—Н свободной молекулы, а r — равновесное расстояние между этими атомами при образовании Н-связи, n — параметр, учитывающий ионизационный потенциал атомов, образующих связь, $\Delta r = r - r_0$ — изменение равновесного расстояния группы Х—Н при образовании Н-связи, $\Delta r^* = r^* - r_0^* = R - r - r_0^*$ — изменение расстояния Н...У при образовании Н-связи.

Величина n может быть определена, если известна силовая постоянная связи K_0

$$K_0 = \frac{D_0 n}{r_0}. \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} U_2^* &= D_0^* \{1 - \exp[-n^*(r^* - r_0^*)^2/2r^*]\} - D_0^* = \\ &= -D_0^* \exp[-n^*(R - r - r_0^*)^2/2(R - r)], \end{aligned} \quad (4.3)$$

U_2 — потенциальная функция Н...У связи,

$$U_3 = A \exp[-bR] \text{ — отталкивание,} \quad (4.4)$$

$$U_4 = -B/R^m \text{ — притяжение.} \quad (4.5)$$

Для молекул свободных от водородных связей

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 = 0. \quad (4.6)$$

Введя обозначение

$$\alpha = n(r - r_0)^2/2r,$$

$$\beta = n^*(R - r - r_0^*)^2/2(R - r),$$

можно более просто выразить $U_1 + U_2$

$$U_1 + U_2 = D_0 [1 - \exp(-\alpha)] - D_0^* \exp(-\beta), \quad (4.7)$$

¹ Эта функция не описывает эффекта изгибания водородной связи и поэтому может быть использована только для расчета линейных связей во льду I и в молекулярных димерах

$$U_3 + U_4 = A \exp(-bR) - B/R^m. \quad (4.8)$$

Параметры K_0^* , D_0^* и r_0^* можно определить, предположив обратную пропорциональность длины связи и силовой постоянной связи

$$K_0^* r_0^* (H \dots Y) = K_0 r_0 (H - Y). \quad (4.9)$$

Для искомых параметров имеет место соотношение, аналогичное соотношению (4.2):

$$K_0^* = D_0^* n^* / r_0^*. \quad (4.10)$$

Из этого соотношения на основании соотношения (4.9) можно вычислить D_0^* , если каким-то независимым образом оценить n^* . Сопоставление выражений (4.2), (4.9) и (4.10) приводит к выводу, что $n^* > n$, так как $D_0 > D_0^*$. Для О—Н...О группировки было найдено, что

$$n^* = gn = 1,45n. \quad (4.11)$$

Когда $U=0$, то $U_3 + U_4 = 0$

$$U_3 + U_4 = A [\exp(-bR) - \frac{1}{2} (R_0/R)^m \exp(-bR_0)] = 0. \quad (4.12)$$

Если $m=1$, т. е. при учете только ион-ионного взаимодействия и соотношения (4.12), получаем

$$U = D_0 [1 - \exp(-\alpha)] - D_0^* \exp(-\beta) + A [\exp(-bR) - (R_0/2R) \exp(-bR_0)]. \quad (4.13)$$

В приближении гармонического осциллятора

$$\frac{\partial U}{\partial r_0} = 0; \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = K_{X-H}; \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial U}{\partial R_0} = 0; \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} = K_{X-Y}. \quad (4.17)$$

Из соотношения (4.14) значения U , представленного выражением (4.13), можно найти

$$\Delta r = r - r_0 = [D_0^* n^* / D_0 n \exp(\alpha - \beta)] \times \\ \times [r^2 (r^* - r_0^*) (r^* - r_0^*) / r^{*2} (r + r_0)]. \quad (4.18)$$

Из этого соотношения рассчитывается зависимость $r(\text{X—H})$ от r^* (H...Y).

Из условия (4.15) и (4.13) при учете (4.2) можно найти отношение силовых постоянных $K_{\text{X—H}}$ и K_0 :

$$\frac{K_{\text{X—H}}}{K_0} = r_0 \{ \exp(-\alpha) [r^2 - \alpha/2] (r - r_0)^2 \} / r^3 + \\ + r_0 (D_0^* n^* / D_0 n) \left\{ \exp(-\beta) \left[r_0^{*2} - \frac{\beta}{2} (r^* + r_0^*)^2 / r^* \right] \right\}, \quad (4.19)$$

$K_0 = 8,26 \cdot 10^{-5}$ дн/см для O—H и из соотношения

$$\frac{\omega_{\text{X—H}}}{\omega_0} = \left(\frac{K_{\text{X—H}}}{K_0} \right)^{1/2} \quad (4.20)$$

можно вычислить $\omega_{\text{X—H}}$ из данных для ω_0 и K_0 для неводородосвязанной молекулы.

Выражение (4.20) определяет частотный сдвиг, возникающий при образовании водородной связи.

Из условия (4.16) можно произвести оценку параметра A

$$A = (D_0^* n^* / 2) [\exp(bR_0 - \beta) (1 - (r_0^* / r^*)^2) / (b - \frac{1}{2} R_0)]. \quad (4.21)$$

Из условия (4.7) можно рассчитать $K_{\text{X...Y}}$ как функцию R

$$K_{\text{X...Y}} = (D_0^* n^* / r^{*3}) \{ \exp(-\beta) [r_0^{*2} - \beta/2 (r^* + r_0^*)^2] + \\ + A [(R_0^2 b^2 - 1) / 2 R_0] [\exp(-bR_0)] \},$$

$K_{\text{O...O}} = 0,19 \cdot 10^{-5}$ дин·см⁻¹.

На основании этих соотношений можно рассчитать из выражения (4.13) потенциальную энергию водородной связи.

Полезность такого подхода определяется возможностью использования параметров свободных молекул для вычисления потенциальной энергии водородной связи.

На рис. 34 представлена серия кривых, показывающих зависимость от $r_{\text{O—H}}$ для ряда $R_{\text{O...O}}$, вычисленных Липпенкотом и Финчем (1955) представленным выше способом. Откуда видно, что по мере роста силы водородной связи уменьшается потенциальный барьер для протона в H—связи и при $R = 2,5 \text{ \AA}$ возможна потенциальная функция, имеющая только один минимум.

Зависимость O—H расстояния как функция O...O расстояния на основании данных по нейтронной дифракции для ряда соединений, содержащих O—H...O связи, представлена на рис. 35, откуда видно, что простой корреляции между O—O расстоянием и длиной O—H связи нет, хотя по мере того как O—O расстояние уменьшается, O—H расстояние увеличивается. Для коротких связей с длиной O—O меньше $2,55 \text{ \AA}$

имеет место двузначность функции О—Н в зависимости от О—О в интервале (2,55—2,45) Å. Для более длинных связей одному значению r_{O-O} соответствует $\Delta r_{O-H} \approx 0,1$ Å.

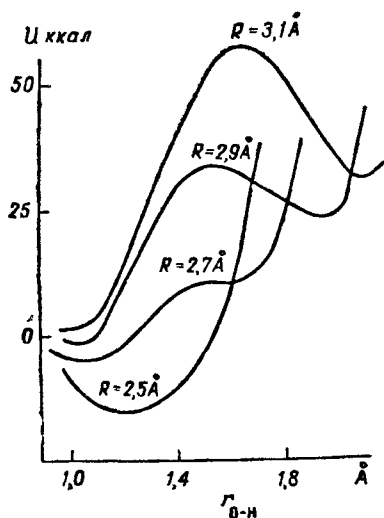


Рис. 34. Зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от R_{O-O} и r_{O-H} расстояний

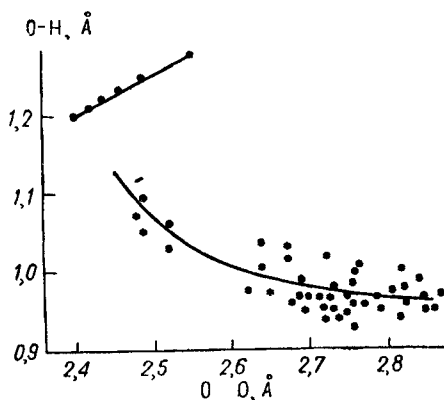


Рис. 35. Зависимость О—Н расстояния от О—О расстояния в водородосвязанных системах

§ 5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Температурная зависимость энергии и частоты водородной связи являются следствием того, что уровни колебательной энергии $X...Y$ низки и средняя колебательная энергия зависит от T :

$$E = \frac{\hbar\omega_c e^{\hbar\omega_c/kT}}{1 - e^{\hbar\omega_c/kT}}, \quad R = R(T),$$

$$\frac{\partial\omega}{\partial T} = \frac{\partial\omega}{\partial R} \cdot \frac{\partial R}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial T}.$$

В табл. 32 представлены данные для $\frac{\partial\omega}{\partial T}$ ряда соединений с водородными связями. Из представленной таблицы видно, что для спиртов частота сдвигается в среднем на 40 см^{-1} или на $0,8 \text{ ккал}$ при изменении температуры на 100°C .

Чем меньше расстояние $X-Y$ и сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем меньше температурная зависимость ω .

Таблица 32

Вещество	$\frac{\partial \omega}{\partial T}$, см ⁻¹ град ⁻¹
Метанол	0,30
Этанол	0,35
Изопропанол	0,44
<i>n</i> -бутанол	0,49
Изоамиловый спирт	0,44
<i>n</i> -гексанол	0,50

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложный вид экспериментальной зависимости $r(\text{OH})$ от $r(\text{OO})$ (рис. 35) показывает, что энергия водородной связи не может быть однозначно определена при помощи парного потенциала взаимодействия, в связи с чем важны поиски новых подходов к проблеме водородной связи. К этому же выводу приводит и анализ свойств льдов. Энергия и равновесная структура кристаллов H_2O существенно определяются объемом конденсированной фазы. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия и структуры кристалла от объема показывает, что особенно существенными в этом случае оказываются коллективные взаимодействия молекул (дальнодействие).

Дальнодействие описывается колебаниями решетки кристалла. В самом деле, существование длинноволновых колебаний решетки обусловлено синхронными колебаниями большой области кристалла, включающей 10^{11} — 10^{12} молекул, по крайней мере (гл. 3, табл. 23).

На основании рассмотренных свойств льдов можно сказать, что дальнодействующее взаимодействие во льдах не определяется переходами протонов по линии водородной связи от молекулы к молекуле (протонным беспорядком). Этот вывод следует из того факта, что средние частоты решеточных колебаний кристаллов с дефектами и кристаллов без дефектов близки.

Структура молекулы H_2O с четырьмя локализованными в пространстве областями зарядов обуславливает тот факт, что как колебания протонов по линии O—H связи, так и колебания протонов, перпендикулярные направлению этой связи, сопровождаются изменениями величины атомной поляризуемости молекулы H_2O с той же частотой (колебаниями величины дипольного момента молекулы). В связи с этим любой из двух типов атомных колебаний, представленных на рис. 36, или их комбинация будет приводить к дисперсионному взаимодействию осциллирующих диполей типа Лондона. Однако

в отличие от мгновенных атомных диполей молекулярные диполи во льдах колеблются по строго фиксированным направлениям, что приводит к тому, что их резонансное взаимодействие оказывается существенно более дальнедействующим, так как оно зависит от третьей, а не от шестой степени межмолекулярного расстояния.

Энергия такого дисперсионного взаимодействия велика из-за большой величины амплитуд атомных колебаний и срав-

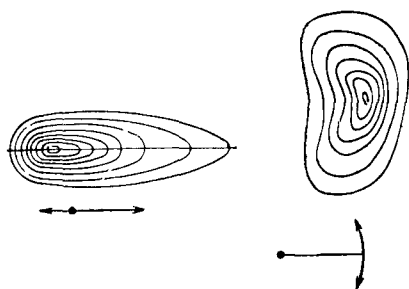


Рис. 36. Ангармонические колебания атома водорода вдоль линии $O-O$ связи (а) и поперек линии $O-O$ связи (б)

нительно высоких частот колебаний атомов молекулы H_2O , т. е. определяется структурой молекулы H_2O .

Введение чужих молекул в любые жидкости должно сопровождаться нарушением синхронизации колебаний электронов в атомах, определяющих дисперсионное взаимодействие Лондона. Однако радиус действия сил Лондона определяется величиной обратно

пропорциональной шестой степени межмолекулярного расстояния и сравнительно невелик. В связи с этим существенные нарушения структуры растворителя будут иметь место, когда средние расстояния между молекулами растворяемого вещества будут порядка радиуса действия сил Ван-дер-Ваальса. При этих расстояниях, однако, сами растворенные молекулы уже начинают взаимодействовать друг с другом, так как радиусы Ван-дер-Ваальса для разных неполярных молекул мало отличаются друг от друга по порядку величины. Таким образом, в таких растворах нарушение дисперсионного взаимодействия растворителя растворенными молекулами и установление дисперсионного взаимодействия растворенных молекул между собой через растворитель как среду осуществляются приблизительно при одних и тех же концентрациях молекул.

Вода отличается от рассмотренных неполярных растворителей тем, что взаимодействие молекул в ней определяется не силами Ван-дер-Ваальса, а водородными связями, которые зависят от межмолекулярного расстояния обратно пропорционально третьей степени расстояния. Таким образом, силы, синхронизирующие межмолекулярные взаимодействия в воде, оказываются существенно более дальнедействующими. В связи с этим введение чужих молекул в воду приводит к нарушению синхронизации взаимодействия одинаковых молекул

при существенно меньших значениях концентрации растворенного вещества, чем в других растворителях. Кроме того, в воде область концентраций установления контакта растворенная молекула — растворенная молекула и область концентраций, определяющих нарушение синхронизации междемолекулярных колебаний H_2O , не совпадают друг с другом. Поэтому в водных растворах неэлектролитов имеет место область концентраций растворенного вещества, в которой велики флуктуации плотности и сжимаемости растворителя H_2O (нарушена синхронизация в воде и не установлена связь между молекулами растворенного вещества).

Глава 5

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

Основная проблема жидкости может быть сформулирована в виде вопроса: почему имеют место две формы конденсированного состояния, близкие по энергии межмолекулярного взаимодействия и колоссально отличающиеся по кинетике межмолекулярного взаимодействия?

§ 1. РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

До Лапласа на жидкость смотрели как на сплошную среду и пытались решить проблему жидкого состояния методами гидродинамики и теории упругости. Пьер Симон Лаплас в конце XVIII в. предположил, что все свойства жидкости определяются короткодействующими силами между молекулами, которые практически исчезают, когда расстояние между молекулами превышает некоторое значение R . Он получил для скрытой теплоты испарения и поверхностного натяжения выражения в форме интегралов от потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Сравнив численные значения полученных интегралов с экспериментальными данными, он грубо оценил величину R — эффективный радиус молекулы, обосновав тем самым молекулярный подход к проблеме жидкости.

Молекулярные теории жидкого состояния в качестве нулевых приближений используют теорию плотных газов — теории межмолекулярного поля, или теорию твердого тела — квазикристаллические теории жидкости.

Теории межмолекулярного поля

В 1873 г. Ван-дер-Ваальс написал свое классическое уравнение. Введенные им поправки в уравнение для идеальных газов, учитывающие внутреннее давление (силы притяжения) и объем молекул (силы отталкивания), предсказали

конденсацию молекул в жидкость при определенной плотности вещества. Как сейчас ясно из работ Уленбека (1963 г.), величина a/V^2 в уравнении Ван-дер-Ваальса строго определяет притяжение, только если радиус действия межмолекулярных сил велик по сравнению с диаметром молекул. В этом случае можно считать, что каждая молекула находится в потенциальном поле соседей, причем величина этого поля пропорциональна N/V , где N — число частиц, а V — объем. Теории, основанные на предположении дальнего действия межмолекулярных сил, известны под названием «теорий межмолекулярного поля».

Подход к проблеме жидкости со стороны твердого тела

Плотная упаковка молекул в жидкости, близкая к упаковке молекул в твердом теле, давала основания подойти к проблеме жидкости со стороны другого ее граничного состояния — твердого тела. Следствием плотной упаковки молекул в жидкости и в твердом теле является близость потенциальных энергий межмолекулярного взаимодействия в этих состояниях. Эти соображения послужили основой создания квазикристаллических теорий жидкого состояния, в чем большая заслуга принадлежит Я. И. Френкелю, который в 1945 г. создал теорию, рассматривающую твердое и газообразное состояние как предельные формы жидкого состояния. Он объединил «кочевое» движение, свойственное идеальному газу, с колебательным движением около положения равновесия, характерным для кристалла. Подобно молекуле в твердом теле молекула в жидкости какое-то время колеблется около какого-то положения равновесия, но в жидкости это состояние временное, и силовое поле представляет собой потенциальный рельеф из последовательных максимумов и минимумов (как это показано на рис. 37 в одномерном случае). Частица переходит из одного положения с минимумом потенциальной энергии в другое.

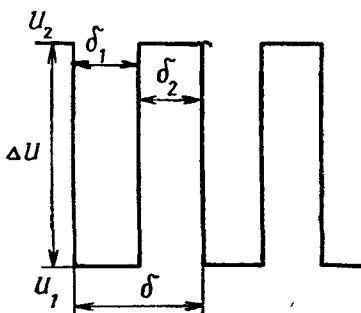


Рис. 37. Одномерный потенциальный рельеф квазистационарных положений равновесия молекулы в жидкости по Френкелю

Время перехода τ_0 имеет порядок времени, необходимого для перехода из одного квазистационарного положения в другое со средней скоростью, характерной для колебательного

движения частицы в твердом теле (так как средняя скорость движения частицы в газе не зависит от ее положения в произвольном силовом поле), то $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек.

Время τ много больше, чем время τ_0 , так как оно связано со средней длительностью пребывания частицы в одной из ям, т. е. со временем, которое необходимо для приобретения молекулой кинетической энергии, равной глубине потенциальной ямы. Если глубина потенциальной ямы ΔU , то согласно формуле Больцмана, связывающей вероятность состояния с его длительностью, может быть записано простое соотношение

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}.$$

Можно легко найти среднюю скорость перемещения атома в жидкости. Если δ — расстояние между ямами, то¹

$$\langle V \rangle = \frac{\delta}{\tau + \tau_0},$$

но так как

$$\tau_0 \ll \tau,$$

то

$$\langle V \rangle = \frac{\delta}{\tau},$$

и если $\frac{\delta}{\tau_0} = V_0$, где V_0 — скорость перехода из ямы в яму, и ширина ямы и расстояния между ямами одинаковы и равны δ ,

то $\langle V \rangle = V_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, т. е. средняя скорость движения в жидкости в $e^{\frac{\Delta U}{kT}}$ раз меньше, чем скорость теплового движения молекулы в газе при соответствующей температуре.

Таким образом, с ростом T $\langle V \rangle$ стремится к V_0 и при понижении температуры $\langle V \rangle \rightarrow 0$ значению, характерному для твердого тела, т. е. зависимость от T таких свойств, как средняя скорость, а следовательно, и коэффициент диффузии и коэффициенты подвижности определяются одинаковым мно-

жителем $e^{\frac{\Delta U}{kT}}$ с единой для всех этих процессов энергией активации ΔU .

Эти рассуждения непосредственно приложимы к простым жидкостям. Если жидкость образована сложными молекулами, тогда наряду с перемещениями молекул как целых надо учитывать парциальные перемещения, которые связаны со структурой сложных молекул и определяют процессы колеба-

¹ Символ $\langle \rangle$ означает среднее значение какой-либо величины.

ний отдельных атомов молекулы друг относительно друга и процессы диссоциации. Именно эти свойства жидкостей и кристаллов из многоатомных молекул выделяют их в особый класс сложных веществ.

Подход Бернала

Д. Бернал (1959—1960) рассматривает жидкость как однородное, связанное силами сцепления (и следовательно, занимающее близкий объем к объему твердого тела, другого связанного состояния вещества) существенно нерегулярное построение молекул, не содержащих никаких кристаллических участков или дырок, достаточно больших, чтобы позволить другим молекулам внедриться в них (речь идет о простых жидкостях).

Бернал построил много моделей жидкости как плоских, так и трехмерных. При их построении он руководствовался законом $1/R^6$ при размещении молекул в пространстве и допускал возможность варьирования трех параметров: N_i — числа ближайших соседей в координационной сфере¹; r_i — среднего расстояния между координационными сферами и λ — расстояния между соседями в координационной сфере. Его задача состояла в построении системы связанных частиц, для которых характерен закон $1/R^6$ и которые имеют меньшую $\sim 10\%$ плотность, чем плотность твердого тела. Одной из его моделей была модель, выполненная из пластилиновых шаров, которые были нерегулярно упакованы тем способом, как это было уже рассказано, и затем равномерно сжаты. Этот метод использовал ботаник Марвин для исследования формы клеток растений. Как эта модель, так и другие (шар и стержень и т. д.) показали, что в нерегулярной системе, близкой по плотности к плотности простой жидкости, преимущественно имеет место пятиугольная симметрия. Из исследуемых 65 пластилиновых шаров после всестороннего сжатия было найдено в получившихся после такой процедуры многоугольниках абсолютное преобладание пятиугольных граней. Такой тип симметрии отсутствует в регулярной кристаллической структуре и встречается только в нерегулярных сложных структурах сплавов, классифицированных Френком.

Пятиугольная симметрия, не имеющая места в кристалле, позволила Берналу объяснить способность простых жидкостей к переохлаждению, большую энтропию жидкости по сравнению с кристаллом и текучесть.

Д. Бернал на основании своих экспериментов пришел к выводу, что при переходе к расстояниям между частицами в

¹ Координационной сферой называется ближайшее к данному атому окружение соседних атомов или ионов в кристалле.

трехмерной структуре, соответствующим $0,95 V$ от объема плотной упаковки, никакой беспорядок невозможен.

§ 2. СТРУКТУРА ЖИДКОСТИ

Термин «структура жидкости» весьма распространен. В отличие от кристаллической структуры твердого тела под структурой жидкости следует понимать статистическую закономерность межмолекулярных расстояний и ориентаций, характерную для любой плотноупакованной системы. Благодаря конечному размеру молекул силам межмолекулярного взаимодействия любой жидкости свойствен ближний порядок в расположении частиц и отсутствие дальнего порядка. Отсутствие дальнего порядка означает, что порядок в одном месте никак не действует на порядок в другом.

Удобным методом описания структуры простой жидкости является функция радиального распределения, которая может быть рассчитана на основании данных по расстоянию рентгеновских лучей и нейтронов. Вероятность того, что элемент объема dV в жидкости объема V содержит заданную молекулу, пропорциональна dV/V . Вероятность, что данная пара молекул занимает два таких объема $\sim (dV/V)^2$ (при этом предполагается, что расстояние r между частицами достаточно велико и их межмолекулярный потенциал мал).

Если же расстояние между молекулами приближается к диаметру молекулы d_0 , то объем молекулы и силы межмолекулярного взаимодействия жестко определяют расстояние между молекулами. В этом случае вероятность того, что данная пара занимает два определенных элемента объема, будет равна

$$g(r) \cdot \left(\frac{dV}{V} \right)^2,$$

где $g(r)$ — радиальная функция распределения, или поправка к фактору свободного распределения. Вероятность найти какую-либо молекулу в объеме dV на расстоянии r от центра фиксированной молекулы будет равна

$$g(r) \frac{dV}{V}.$$

Число молекул в сферической области толщины dr (рис. 38) будет равно

$$Ng(r) \frac{dV}{V} = \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr,$$

где N — число молекул в объеме V , а $dV = 4\pi r^2 dr$,

$$g(r) = 0, \quad \text{если } r < d_0,$$

$$g(r) > 1, \quad \text{если } r = d_0,$$

$$g(r) < 1, \quad \text{если } r \simeq 1,5 d_0.$$

Метод исследования структуры жидкости посредством функции радиального распределения был предложен в 1920 г. Дебаем и Менке. На рис. 39а представлена функция радиального распределения для ртути (Дебай, 1930). В 1934 г. Морелл и Гильдебранд получили аналогичную функцию распределения на очень красивой модели. Они изготовили много одинаковых шариков из горячего раствора желатина,

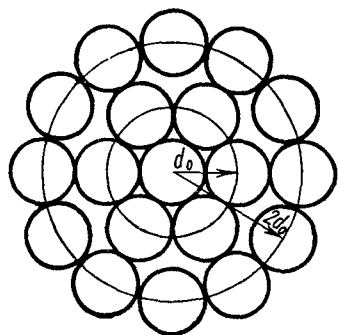


Рис. 38. Расположение ближайших соседей в простых жидкостях

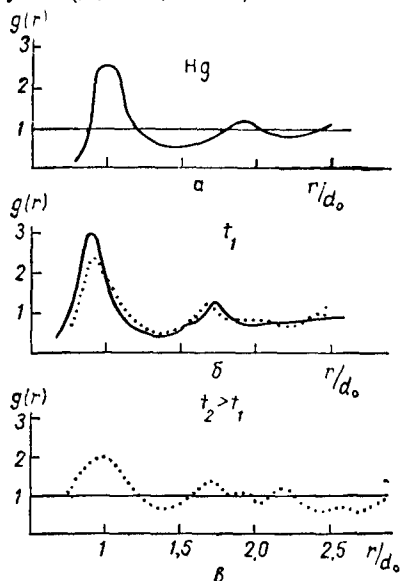


Рис. 39. Функция радиального распределения для ртути (а), для желатиновых шариков при комнатной температуре (б) и для желатиновых шариков при более высокой температуре (в)

капая его в холодное масло. Некоторое их количество покрасили ламповой сажей. Все шарики плотно упаковали в растворе желатина. При этом, так как показатель преломления раствора и некрашенных шариков был одинаковым, в сосуде были видны только крашенные шарики. Сосуд сильно встряхивали, делали фотографии в двух проекциях одновременно с помощью зеркала и измеряли расстояние между крашеными шариками. Затем опять встряхивали сосуд и фотографировали, и так много раз.

На основании полученных результатов авторы построили зависимость $g(r)$ от r/d_0 , где d_0 — диаметр шарика. Функция реального распределения желатиновых шариков представлена на рис. 39б и, как видно из сравнения рисунков 39а и

396, очень похожа на функцию радиального распределения ртути. Рядом авторов (Гильдебрандт, 1939; Томас, 1938; Кампбелл, 1943) было показано, что для всех простых жидкостей в соответственном состоянии функции радиального распределения оказываются одинаковыми (рис. 40).

Из функции радиального распределения было определено число ближайших соседей. В кристалле из простых молекул при плотной упаковке максимальное число соседей $\sim 12 \div 14$. Это число зависит от температуры и давления

$$N(r) = \frac{4\pi N_0}{V} \int_0^r r^2 g(r) dr,$$

где V — объем моля жидкости, N_0 — число Авогадро.

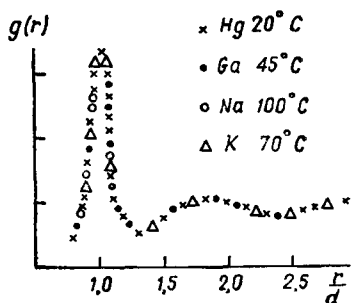


Рис. 40. Функция радиального распределения для ряда простых жидкостей в одинаковом соответственном состоянии

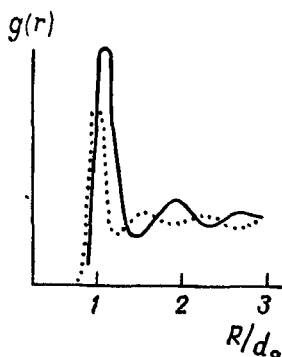


Рис. 41. Функция радиального распределения аргона и воды

Зависимость числа ближайших соседей в X_e от температуры и давления имеет следующий вид:

$T, ^\circ K$	$P, атм$	N
163	1	8,5
183	130	9,0
183	2,5	8,3

Подобные результаты были получены и для других жидкостей. Прохоренко и Фишер (1959) дали детальную теорию

флуктуаций координационного числа простых жидкостей. Они заключили, что полученные ими результаты противоречат квазикристаллическим моделям простых жидкостей и свидетельствуют в пользу статистического распределения молекул в жидкости.

В 1953 г. Гильдебрандт опубликовал рядом два графика, представляющие функцию радиального распределения рассеяния рентгеновских лучей галлием при одной и той же температуре. В одном случае исследовалось рассеяние рентгеновских лучей мелким порошком Ga, а в другом случае расплавом галлия при $T=30,5^\circ\text{C}$. В расплаве не было обнаружено никаких следов хорошо определенной структуры порошка. Эта работа была направлена на опровержение широко распространенных квазикристаллических теорий жидкости и, в частности, теории сиботаксических состояний Стюарта (1927).

Функция радиального распределения для сложных многоатомных молекул естественно не совпадает с радиальной функцией распределения сферически симметричных простых молекул. Прежде всего это связано с тем, что для несимметричных молекул функция распределения является функцией не только расстояния, но и углов. На рис. 41 представлена функция радиального распределения аргона (сплошная кривая) и воды (Бен-Нейм, 1969).

Большое теоретическое значение функции радиального распределения состоит в следующем. Во-первых, она непосредственно экспериментально связана с функцией рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Во-вторых, если известна температурная зависимость $g(r)$, зависимость ее от числа частиц в объеме и потенциал межмолекулярного взаимодействия $\phi(r)$, то определены все свойства жидкости, так как потенциальная энергия системы, пропорциональна интегралу

$$U(r) \approx \int_0^\infty r^2 \phi(r) g(r) dr.$$

Причем Кирквуд (1935) показал, что $g(r)$ и $\phi(r)$ в принципе могут быть связаны интегральными уравнениями. Для этого он ввел «эффективное двухчастичное взаимодействие», которое согласно его определению не теряет смысла даже тогда, когда в системе действуют многочастичные силы.

Однако до сих пор

- 1) точный вид функции $\phi(r)$ известен с очень малой точностью,
- 2) точной связи $g(r)$ и $\phi(r)$ нет,
- 3) роль многочастичных взаимодействий остается не выясненной, и проблема жидкого состояния ждет разрешения.

§ 3. ПЛАВЛЕНИЕ

Исследование процесса плавления во всех деталях представляется весьма важным для выяснения особенностей жидкого состояния.

Теории плавления в настоящее время нет. Наиболее существенными кажутся две задачи в будущей теории плавления. *Первая* задача связана с чисто статистическим рассмотрением процесса плавления как перехода от порядка к беспорядку в системах, приблизительно одинаковых по величине энергий межмолекулярного взаимодействия с ростом температуры ($p = \text{const}$). *Вторая* задача состоит в осознании того, что обуславливает этот переход и почему имеют место две формы конденсированного состояния при близкой плотности вещества с резко различными кинетическими свойствами.

Геометрическое решение задачи о плавлении Олдером и др. (1971) для системы твердых сфер показало, что плавление в этой модели связано с изменением характера ближнего порядка около заданного шара. В твердой фазе при высокой плотности в системе шаров поступательное движение какого-либо шара относительно других возможно только в результате коллективной перестановки очень большого числа частиц. Примером может служить упаковка шаров в треугольную решетку. Если в процессе плавления треугольная решетка трансформируется и в квадратноупакованную решетку, то один ряд шаров получает возможность перемещаться относительно другого из стороны в сторону.

Исследования одночастичной функции¹ распределения методом молекулярной динамики (Олдер и др., 1971) показали, что одночастичная функция должна быть сферически симметричной функцией Гаусса в области большой плотности до плавления (в этой области вероятность частицы перейти из одного узла в другой мала). При плотности системы, близкой к плотности плавления при заданном T и P , начинается кооперативный сдвиг одного слоя частиц по другому на период (аналог квадратноупакованной решетки) и одночастичная функция распределения меняет свой вид.

Так как согласно решетчатым моделям одночастичная функция всегда должна обладать симметрией решетки, то эти результаты ставят под сомнение все решетчатые модели.

Из сказанного выше ясно, что одночастичные функции распределения должны быть чувствительны к низкочастотным

¹ Одночастичная функция распределения определяет вероятность смещения какой-либо любой частицы в конденсированной фазе в заданном направлении и на заданное расстояние. Она определяется полем соседей.

флуктуациям плотности¹, чтобы описывать плавление. Учет же низкочастотных флуктуаций плотности до сих пор никем практически не проводился. Оправданием такого невнимания к низкочастотным флуктуациям служит их малая роль в описании термодинамических свойств.

Исследования последних лет показали, что класс простых жидкостей включает не только инертные газы, но и большинство двухатомных соединений, а также такие вещества, как четыреххлористый углерод, бензол и т. д.

Все молекулы, которые достаточно жестко построены и могут свободно вращаться в жидкой фазе, следует рассматривать как сферически симметричные молекулы. Все они должны обладать свойствами простых жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе весьма бегло рассмотрены подходы к проблеме жидкого состояния. Однако из сказанного выше следует, что ясности в этом вопросе в настоящий момент нет. За последнее время сформулированы задачи необходимости исследования низкочастотных флуктуаций и роли многочастичных взаимодействий в жидком состоянии.

¹ Низкочастотные флуктуации плотности изучаются с помощью рассеяния света и ультразвука жидкостью.

Глава 6

СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ВОДЫ

Жидкая вода при $T=0^\circ\text{C}$ плотнее, чем лед I приблизительно на 10%. Это свидетельствует о том, что структурный беспорядок в жидкой воде обладает своими преимуществами в смысле упаковки молекул. Каждая молекула воды в воде, как и во льдах, имеет четырех соседей, и межмолекулярное взаимодействие в воде определяется водородными связями. Отсюда следует, что водородные связи в жидкой воде обладают особенностями, допускающими более плотную упаковку молекул, чем во льду. Чтобы понять, в чем эти особенности, рассмотрим сначала те экспериментальные факты, которые характеризуют энергетику водородных связей в воде. К ним относятся данные о длине водородной связи O—O, о длине O—H-связи, частотах O—O и OH-колебаний, а также данные относительно межмолекулярных колебаний и об амплитудах колебаний отдельных атомов молекулы H_2O в воде. После этого рассмотрим явления переноса, которые наиболее ярко характеризуют жидкое состояние.

§ 1. РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ

На рис. 42 представлена радиальная функция распределения молекул H_2O в воде при $T=25^\circ\text{C}$, полученная с помощью дифракции рентгеновских лучей от образца жидкой воды (Денфорд и Леви, 1962). Первый максимум кривой радиального распределения находится на расстоянии 2,9 Å, которое на 6% больше, чем расстояние 2,76 Å (лед I). Площадь под кривой согласуется с предположением четырех соседей около каждой молекулы H_2O . Число следующих соседей, однако, оказывается большим, чем во льду I¹, и расстояние до них оказывается большим, чем во льду I, а именно: вместо 4,7 Å во льду I, 4,9 Å в воде.

Имеется два различных объяснения этому экспериментальному факту. Первое основывается на предположении, что вода представляет собой смесь льда и пара. Согласно этой модели, уплотнение структуры связано с тем, что пар заполняет пустоты льда (Самойлов, 1946; Денфорд и Леви, 1962).

¹ Согласно расчету Попла (1951) число вторых соседей равно 11, а число третьих 26 при $T=0^\circ\text{C}$ в воде.

Вторая гипотеза состоит в том, что характер водородных связей изменяется при плавлении. Водородные связи в воде изогнуты, в то время как во льду I они линейны (Попл, 1951; Зацепина, 1970).

Против первой гипотезы свидетельствует тот факт, что во льдах ни при каком давлении повышение плотности не сопровождается заполнением пустот структуры льда I.

Во многих льдах под давлением уплотнение структуры сопровождается не просто увеличением О—О-расстояний между ближайшими соседями, а переходом от единого расстояния между О—О во льду I к набору расстояний во льдах под давлением. В жидкой

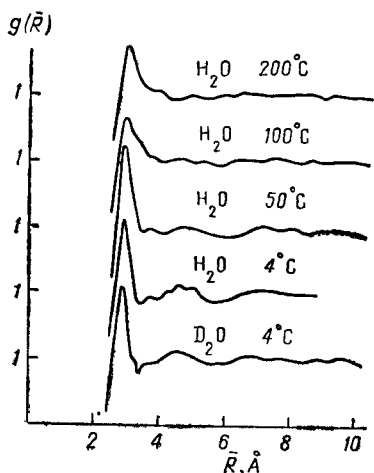


Рис. 42. Температурная зависимость радиальной функции распределения H_2O для четырех температур

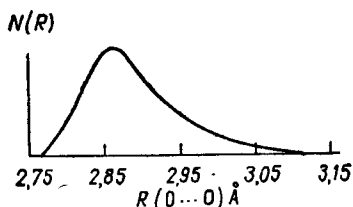


Рис. 43. Распределение О—О расстояний между молекулами H_2O в жидкой воде

воде картина очень похожа. Согласно данным Вэлла и Хорнига (1965), полученным ими на основании КР-спектров из сравнения зависимости $\nu_{\text{в}}$ (валентных частот О—Н-связи) от О—О-расстояния, распределение О—О-длин в жидкой воде имеет вид, представленный на рис. 43. Распределение О—О-расстояний в воде оказывается очень широким. Максимум имеет место при 2,86 Å, однако распределение длин связи простирается от 2,75 Å до величин, равных $\sim 3,05$ Å.

Мы полагаем, что причиной изгиба водородных связей в жидкой воде и уплотнения структуры связанного с этим процессом является активация поперечных к направлению водородной связи колебаний атомов водорода, которые во льду I не осуществляются. Именно на их активацию в жидкой воде тратится дополнительная энергия по сравнению со льдом I (теплоемкость воды больше, чем теплоемкость льда (см. § 3)).

§ 2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Полосы, обусловленные жидкой водой в ИК- и КР-спектрах (табл. 33), характеризуются большой шириной порядка сотен обратных сантиметров. Положение полос зависит от температуры. В тех случаях, когда температура фиксирована, она указана и в табл. 33 (Цундель, 1971). Температурная зависимость отдельных полос ИК-спектра жидкой воды оказывается весьма сложной для интерпретации. При $T=200^{\circ}\text{C}$ спектр изменяется, однако сравнение спектра воды при высоких температурах со спектром мономеров H_2O показывает, что межмолекулярное взаимодействие все еще существенно сказывается на O—H -колебаниях.

Для определения принадлежности отдельных ИК-полос к тому или другому типу колебаний оказывается полезным исследование смесей H_2O и D_2O . Если концентрация одного компонента смеси мала, то для него в таких смесях снимается эффект уширения линий, характеризующий колебания системы одинаковых осцилляторов.

Так как атомы H и D быстро обмениваются, то при добавлении малых количеств H_2O в D_2O наблюдаются полосы поглощения OH , а при добавлении малых количеств D_2O в $\text{H}_2\text{O—OD}$ и не наблюдается деформационных колебаний молекул HON или DOD . При таком исследовании оказалось, что две близкие полосы поглощения молекул H_2O (3420 и 3250 см^{-1}) не являются аналогами симметричных и антисимметричных валентных колебаний свободной молекулы, как думали раньше. Только полоса 3420 см^{-1} и ее слабое плечо при 3615 см^{-1} представляют валентные колебания группы OH . Наблюдающееся около 3615 см^{-1} слабое плечо нельзя приписать антисимметричному колебанию молекулы H_2O , как это утверждается в отдельных работах, поскольку оно встречается как в спектрах H_2O , так и в спектрах HDQ .

Спектры, измеренные Люком (1965), в широкой области температур от переохлажденного состояния воды до критической температуры (374°) показали, что имеет место непрерывное увеличение интенсивности полосы 3615 см^{-1} при одновременном уменьшении интенсивности полосы 3420 см^{-1} . Однако положение критической точки пика $1,1413\text{ мк}$, соответствующей предполагаемым свободным OH группам в воде, существенно отличается от соответствующей точки максимума свободных OH групп пара, при низком давлении имеющей значение $1,1354\text{ мк}$.

Уорли и Клотц (1966) определили на основании температурной зависимости спектра HOD в области $1,4\text{ мк}$ энтальпию перехода для OH...O групп от связанного состояния к свободному и получили величину $\Delta H=2,37\text{ ккал/моль}$. Результаты многих спектральных исследований, выполненных

Таблица* 33

Молекула	Свободные ОН или OD группы, см^{-1}	Связанные Н-связью ОН или OD, см^{-1}	$2\nu_1$, см^{-1}	ν_A , см^{-1}	ν_2 , см^{-1}	ν_{L_1} , см^{-1}	ν_{L_2} , см^{-1}	ν_T , см^{-1}	ν_{T_2} , см^{-1}
H_2O	КР 3650[1] 3610[2] 3613[3]	$\left. \begin{array}{l} 3382(3^\circ\text{C}) \\ 3395(19^\circ\text{C}) \\ 3426(60^\circ\text{C}) \end{array} \right\} [5]$	3225[1] (25°C)	$\left. \begin{array}{l} 2146(3^\circ\text{C}) \\ 2128(21^\circ\text{C}) \\ 2092(70^\circ\text{C}) \end{array} \right\} [5]$	$\left. \begin{array}{l} 1649(3^\circ\text{C}) \\ 1646(20^\circ\text{C}) \\ 1642(70^\circ\text{C}) \end{array} \right\} [5]$	710(10°C) [6] $\sim 780(\text{КР})$ [7]	450 $\pm$ 5(КР) [7]	160[10]	69(КР) [7]
	(3615 3590(200°C) 3625(300°C) 3650(374°C) [4])	$\left. \begin{array}{l} 3450(25^\circ\text{C}) [1] \\ 3420(30^\circ\text{C}) \\ 3450(100^\circ\text{C}) \\ 3480(200^\circ\text{C}) \\ 3520(300^\circ\text{C}) \\ 3545(374^\circ\text{C}) \end{array} \right\} [4]$		2115(25°C) [1]	1645(25°C) [C]				
D_2O	2680[2]КР 2617[3]КР (слабое плечо)	2500[8]	2435[8]	1620[9]	1205[9]	$\sim 530(10^\circ\text{C})$ [6]	360[10]	167 $\pm$ 5[7]	60[7] КР
HDO	3615 (слабое плечо)	$3405 [11] \bar{\nu}_{\text{CH}}$ 2520[11] $\bar{\nu}_{\text{CD}}$			1455[11]				

* [1] — Валрафен, 1962; [3] — Хоринг, 1961; [5] — Фокс и Мартин, 1940; [8] — Буланн, 1957; [10] — Карвирит, 1936; [12] Вестон, 1962; [4] — Фишман, 1965; [6] — Харвей, 1956; [9] — Фальк, 1957; [11] — Валдрон 1957; [7] — Валрафен, 1966.

разными авторами, показывают, что величина энтальпии перехода от связанного состояния $\text{OH}\cdots\text{O}$ к несвязанному или сильно деформированному составляют приблизительно 2—3 ккал/моль. Таким образом, спектральные исследования показывают, что свободные группы OH в воде отличаются от свободных групп пара.

Сравнивая спектры валентных колебаний жидкой воды и разбавленных растворов воды в CCl_4 и CHCl_3 , Стивенсон (1965) пришел к выводу, что в жидкой фазе отсутствуют газообразные молекулы воды в количествах, достаточных для спектрального анализа.

Полоса 3250 см^{-1} , по-видимому, представляет собой обертоном деформационного колебания ν_2 (Цундель, 1971). Между частотами 3250 и 3420 см^{-1} возможен Ферми-резонанс¹ (как полагает Хорниг (1964)).

Таким образом, в воде обнаруживается только одна частота валентного колебания молекулы воды. Это свидетельствует в пользу того, что группы OH одной молекулы H_2O в воде мало связаны между собой. В D_2O связь двух OD групп молекулы значительно сильнее выражена, и в D_2O обнаружен дублет широкой полосы валентных колебаний. Большая связь валентных колебаний OD групп в D_2O , чем OH групп в H_2O обусловлена, по-видимому, большей кинематической связью колебаний D атома и O атома, ввиду того что $m_{\text{D}} = 2m_{\text{H}}$.

В полиморфных формах льдов $\nu_1 = 3470\text{ см}^{-1}$ и валентные частоты колебаний OH групп во льдах под давлением имеют близкое значение валентным частотам колебаний OH групп в воде. Это еще раз указывает на близость свойств водородных связей в воде и во льдах под давлением.

Деформационная полоса поглощения в воде имеет частоту $\nu_2 = 1645\text{ см}^{-1}$ при $T = 20^\circ\text{C}$ и очень слабо зависит от температуры. Деформационная частота очень мало изменяется и при переходе к свободной молекуле, для которой $\nu_2 = 1595\text{ см}^{-1}$; (во льду I $\nu_2 = 1650\text{ см}^{-1}$). Эта частота также очень мало изменяется и в растворах солей. В солях полистиролсульфоновой кислоты в ряду катионов от Li^+ до Fe^{3+} (Цундель, 1971).

$$\nu_2 \pm \Delta\nu_2 = 1645 \pm 7\text{ см}^{-1}.$$

Причем для Be^{2+} $\Delta\nu_2$ равно 6 см^{-1} , для Fe^{3+} $\Delta\nu_2 = -7\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, частота максимума поглощения деформационной полосы оказывается удивительно стабильной. В то время как при изменении температуры, при растворении солей, при фазовых переходах все остальные частоты существен-

¹ Ферми-резонанс представляет собой заем интенсивности одного типа колебания у другого при их случайном перекрывании. В данном случае $2\nu_2$ занимает интенсивность у ν_1 .

но изменяются (табл. 34). Частота ν_2 практически остается неизменной. Цундель (1971) предполагает, что силовая постоянная деформационных колебаний более сложно связана с процессами межмолекулярного взаимодействия, а именно эта зависимость обусловлена изменением валентного угла молекулы H_2O в результате взаимодействий молекул друг с другом, а также с катионами и анионами.

Аналогичное предположение о возможной деформируемости угла HON молекулы H_2O было высказано нами (Зацепина, 1970). В самом деле свободная молекула H_2O характеризуется большой средней амплитудой колебаний атомов $\text{H}-\text{H}$ молекулы друг относительно друга, равной $\sim 0,11 \text{ \AA}$. Во льду I эта амплитуда достигает величины, равной $\sim 0,16 \text{ \AA}$ при $T=0^\circ \text{K}$. Численное значение средней амплитуды нулевых колебаний атомов водорода во льду I составляет $\sim 10\%$ $\text{H}-\text{H}$ расстояния молекулы во льду I, или $\sim 10\%$ в единицах угла. Таким образом, из-за колебаний атомов водорода в молекуле H_2O ее угол HON изменяется на величину $\pm 10^\circ$ с частотами атомных колебаний.

Среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов водорода и кислорода в жидкой воде могут быть исследованы с помощью метода рассеяния нейтронов и методом ЯМР.

На рис. 44 представлена зависимость среднеквадратичных амплитуд смещения протонов при двух температурах $T_1=25^\circ$ и $T_2=75^\circ \text{C}$ для различных интервалов времени измерения, полученная методом неупругого рассеяния нейтронов (Сакамото, 1962). Как видно, среднеквадратичная амплитуда смещения протона перестает зависеть от T для интервалов времени, меньших 10^{13} сек , и стремится к постоянной величине.

В спектре ИК воды обнаруживаются также две полосы, расположенные около 710 и 500 см^{-1} . В интерпретации этих полос нет единого мнения. Ряд авторов связывают их с крутильными колебаниями — либрациями вокруг водородных связей. Причем в этой интерпретации полоса 500 см^{-1} связывается с комбинационной частотой $\nu_L - \nu_T$, где ν_T — трансляционные колебания молекулы воды. Этому объяснению противоречит тот факт, что в спектре комбинационного рассея-

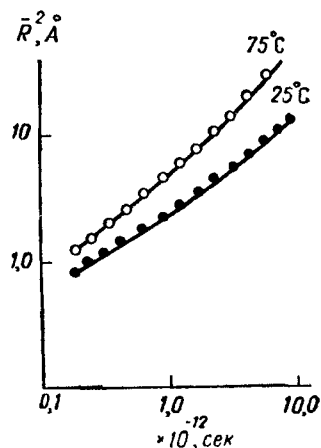


Рис 44 Зависимость величины среднеквадратичных амплитуд смещения протонов для $T_1=25^\circ \text{C}$ и $T_2=75^\circ \text{C}$ от времени смещения в H_2O

ния и в спектре неупругого рассеяния нейтронов водой обе полосы появляются с выигрышем в энергии. Вэлли (1964) и сотрудники исследовали тонкую структуру этих полос в ИК-спектре различных кристаллических модификаций льда и приписали их межмолекулярному взаимодействию в кристаллах. Такое отнесение полос поглощения ν_L согласуется с изложенной в гл. 3 точкой зрения о том, что эти частоты являются решеточными колебаниями атомов водорода в воде. Частота $\nu_{L1} = 710 \text{ см}^{-1}$ может быть связана с колебаниями атома водорода по линии водородной связи, а $\nu_{L2} \approx 525$ соответствует колебаниям атома водорода поперек водородной связи. Аналогичная частота отсутствует во льду I, в котором колебаний поперек водородной связи нет, и обнаруживается во льду III (гл. 3), указывая на то, что в этом кристалле, аналогично воде, атомы водорода не обладают анизотропией колебаний, свойственной льду I.

Полоса поглощения около 170 см^{-1} в спектре жидкой воды была отнесена Кроссом (1937) к колебаниям $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ водородной связи ($\text{O} \cdots \text{O}$). С ростом температуры частота этих колебаний уменьшается. Аналогичную температурную зависимость имеет весьма слабая и широкая полоса 60 см^{-1} , обнаруженная в спектре КР жидкой воды Вэллом и Хорнигом (1965).

Таким образом, из рассмотренных структурных и спектральных данных следует, что вода не представляет собой смеси льда и пара, а характеризуется широким распределением длин $\text{O} \cdots \text{O}$ связей, которое не противоречит представлению о динамически деформирующихся водородных связях в воде.

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основные аномалии воды проявляются в особенностях зависимости от температуры и зависимости от давления производных термодинамических функций. А именно в немонотонности их зависимости от T и P и часто обратной зависимости от этих параметров по сравнению с обычными жидкостями при температурах, близких к температуре плавления, и давления $p = 1 \text{ атм}$.

В дальнейшем будем иногда прибегать к сравнению изменения ряда физических свойств при плавлении льда I с изменением аналогичных свойств при плавлении четыреххлористого углерода или ртути (обычных жидкостей). Четыреххлористый углерод выбран нами из-за того, что молекула CCl_4 имеет тетраэдрическое расположение атомов Cl и температура плавления CCl_4 твердого ($250,14^\circ\text{K}$) и температура кипения ($348,41^\circ\text{K}$) близки к соответствующим температурам для воды. Жидкая ртуть представляет собой типичную простую жидкость. При плавлении CCl_4 энтропия из-

меняется на $2,31 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, а при плавлении H_2O $\Delta S = \Delta H/T = 5,25 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Соответственно $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 1,430 \text{ ккал/моль}$, а $\Delta H_{\text{CCl}_4} = 0,578 \text{ ккал/моль}$. Изменение энтальпии и энтропии при плавлении льда значительно больше (~ 2 раза), чем аналогичное изменение при плавлении CCl_4 . Изменения же энтропии при испарении у воды и у CCl_4 оказываются значительно ближе друг к другу. Величина $\Delta S_{\text{исп H}_2\text{O}} = 26,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и $\Delta S_{\text{исп CCl}_4} = 20,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Если на эти числа посмотреть как на характеристики перехода от порядка к беспорядку, то вода в жидком состоянии значительно более беспорядочна, чем CCl_4 .

На рис. 45 представлена зависимость от температуры ряда термодинамических величин для H_2O (Айзенберг и Козман, 1960). Как видно, энтропия H_2O возрастает при плавлении, растет с ростом температуры в жидком состоянии и испытывает наибольшее изменение при переходе жидкость — газ. Аналогично ведет себя и энтальпия

Теплоемкость при постоянном давлении оказывается максимальной в жидком состоянии. Жидкое состояние как бы представляет экстремум C_p . Свойства теплоемкости и других производных от термодинамических функций мы рассмотрим более подробно в сравнении с аналогичными свойствами ртути.

Теплоемкость

Теплоемкость льда имеет очень низкое значение. Она по абсолютной величине близка к теплоемкости одноатомных кристаллов, таких, как Na (табл. 34). Теплоемкость твердого H_2 выше теплоемкости льда. Близкой теплоемкостью к теплоемкости льда обладает твердый аммиак.

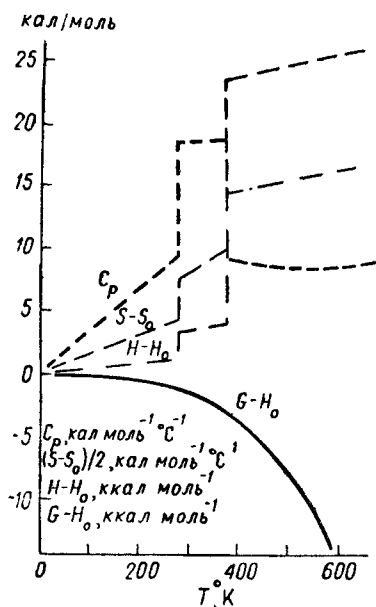


Рис 45 Зависимость от температуры ряда термодинамических величин для H_2O (C_p , ΔS , ΔH и ΔG)

Теплоемкости ряда веществ в трех агрегатных состояниях

Вещество	Na	Hg	Zn	H ₂	Cl ₂	Br ₂	HCl	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
C_p (жидк.), кал/моль	7,6	6,8	7,2	11	14	14	12	11	12	18
C_p (тверд.), кал/моль	8,0	6,7	7,9	13	16	17	15	14	9	9
C_p (газообр.), кал/моль	5,0	—	—	6,88	8,58	8,88	6,68	—	9,94	8,65

В процессе плавления теплоемкость металлов практически не изменяется, для веществ из многоатомных молекул в процессе плавления, как правило, она уменьшается. Это, по-видимому, связано с тем, что молекулы могут свободно вращаться в жидкости и не могут свободно вращаться в твердом теле. Для соединений, таких, как H₂O и NH₃, теплоемкость в жидком состоянии много больше, чем теплоемкость в твердом состоянии.

Мы полагаем, что большая величина теплоемкости жидкой воды полностью определяется большими средними амплитудами колебаний атомов Н и О молекулы H₂O в жидкой воде. Сильное межмолекулярное взаимодействие — водородная связь, обусловленная структурой молекулы H₂O, приводит к тому, что в первом приближении атомы молекулы H₂O в воде можно рассматривать как независимые и теплоемкость воды оценивать как теплоемкость 3N атомной системы. По закону Дюлонга и Пти, она равна $3 \times 6 = 18$ кал/моль·град. Уменьшение теплоемкости при образовании кристалла льда I из жидкой воды (гл. 3) в этой модели объясняется отсутствием поперечных водородной связи колебаний атома водорода во льду I (по две степени свободы на каждый протон).

Зависимость C_v от молекулярного объема на грамм вещества для ряда температур и давлений представлена на рис. 46 (Линд, 1971) слева для H₂O, а справа для ртути. Как видно, C_v воды уменьшается с ростом T и P . Теплоемкость ртути изменяется очень слабо по сравнению с водой при изменении T и P и имеет обратную воде зависимость от давления, а именно растет с ростом давления. Аналогичная жидкой воде зависимость C_v от плотности имеет место для сильно сжатых газов $\rho/\rho_0 > 200$, где ρ_0 — плотность при $T = 0^\circ \text{C}$ и

$P=1$ атм. Де Бур (1962) показал, что линейный рост теплоемкости сжатых газов с ростом плотности до $\rho/\rho_0 \approx 200$ в CO_2 определяется межмолекулярным парным взаимодействием молекул. Уменьшение C_V с ростом ρ для $\rho/\rho_0 > 200$ не удается объяснить в рамках парного взаимодействия.

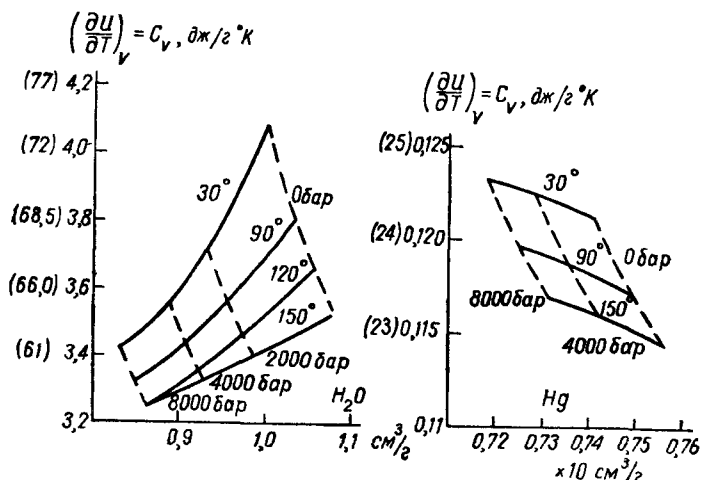


Рис. 46. Зависимость C_V от молекулярного объема для ряда T и P

Как видно из рис. 46, с ростом температуры воды зависимость C_V от молекулярного объема нормализуется. При температуре, близкой к 270°C , можно предполагать нормальную (аналогичную ртути) зависимость C_V от молекулярного объема для H_2O .

Зависимость $(\partial U/\partial V)_T$ от V (молекулярный объем)

Зависимость $(\partial U/\partial V)_T$ от величины молекулярного объема для ртути и воды представлена на рис. 47. Как видно, $(\partial U/\partial V)_T$ от V обычной жидкости ртути монотонно растет с ростом молекулярного объема. Для фиксированного значения V $(\partial U/\partial V)_T$ ртути уменьшается с ростом температуры.

Величина $(\partial U/\partial V)_T$ в воде растет с ростом температуры при $V=\text{const}$.

В воде в отличие от ртути зависимость $(\partial U/\partial V)_T$ от V для разных температур оказывается существенно неодинаковой. Так, при $T=30^\circ\text{C}$ $(\partial U/\partial V)_T$ имеет максимум в районе $V=0.93-0.94 \text{ см}^3/\text{г}$. Это означает, что U_T от V испытывает перегиб при этом давлении, или другими словами U_T сложная функция V или r , где r — расстояние между молекулами.

Сопоставление зависимостей C_V от V и $(\partial U/\partial V)_T$ от V показывает следующее. В том интервале V , где $(\partial U/\partial V)_T$ растет с ростом V , теплоемкость воды C_V наиболее медленно

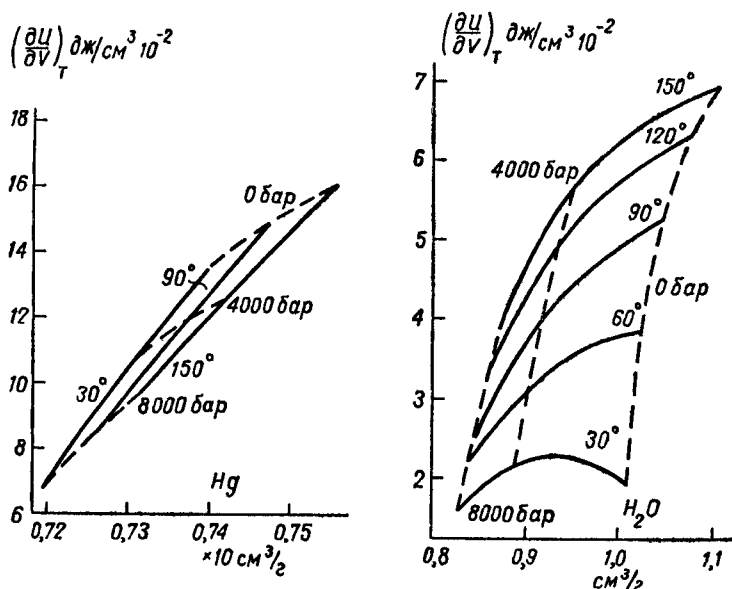


Рис 47 Зависимость $(\partial U/\partial V)_T$ от v для ряда T и P

изменяется с ростом V . Когда же $(\partial U/\partial V)_T$ уменьшается с ростом V , теплоемкость неограниченно растет.

Зависимость $(\partial S/\partial V)_T$ от V

Изменение энтропии при изменении T и V определяется двумя членами

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.$$

Если $V = \text{const}$, то изменение энтропии определяется уже рассмотренной зависимостью C_V

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \frac{C_V}{T} dT.$$

Если же T постоянна, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.$$

Зависимость $(\partial S/\partial V)_T$ для ртути и воды представлена на рис. 48. Как видно из рис. 48, зависимость $(\partial S/\partial V)_T$ от V для воды нелинейна, а в ртути линейна. Для фиксированного значения $V(\partial S/\partial V)_T$ растет с ростом T для воды и уменьшается для ртути.

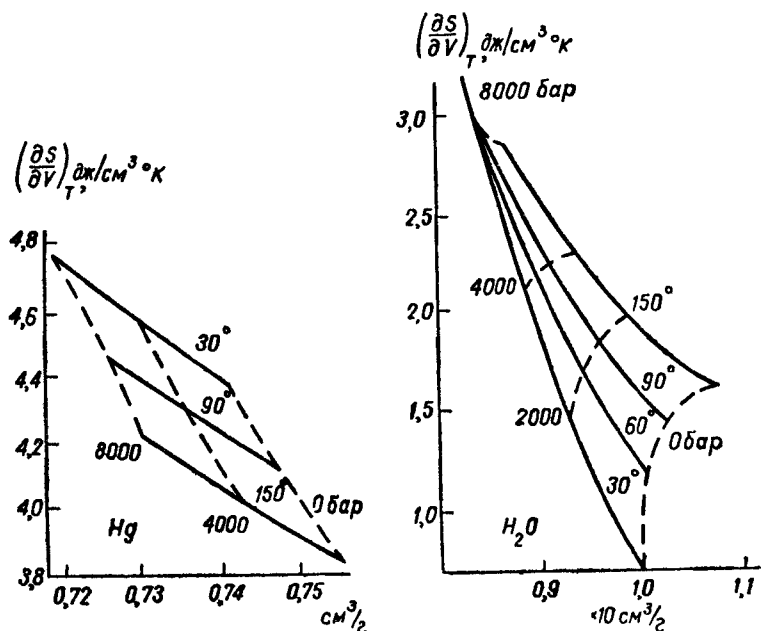


Рис 48 Зависимость $(\partial S/\partial V)_T$ от V для ряда T и P

Таким образом, особенности зависимости производных термодинамических функций, от V для воды наиболее ярко выражены при малых температурах ($T \approx 0^\circ\text{C}$) и малых давлениях ($p \approx 1 \text{ атм}$).

Зависимость объема и его производных от температуры

Изменение объема с температурой. На рис. 49 представлена зависимость молярного объема воды и льда H_2O и D_2O от T (Айзенберг и Козман, 1969). Как видно, с ростом температуры объем того и другого соединения изменяется по-разному. Максимальная разница в объемах D_2O и H_2O наблюдается при $T=0^\circ\text{C}$. Объем D_2O приблизительно на $0,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ больше, чем объем H_2O при $T=0^\circ\text{C}$. При $T=100^\circ\text{C}$ эта разница составляет $\sim 0,037 \text{ см}^3/\text{моль}$. Зависимости изменения объема от температуры для H_2O и D_2O ста-

новятся практически одинаковыми, начиная с температуры $T \sim 80^\circ \text{C}$.

Уменьшение объема воды при плавлении льда I, по нашему мнению, связано с тем, что активация колебаний протона поперек линий водородной связи при плавлении приводит к

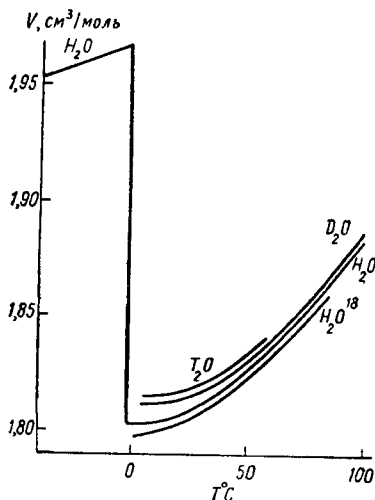


Рис. 49 Зависимость молярного объема воды и льда H_2O от $T^\circ \text{C}$ и зависимость жидких D_2O , H_2^{18}O и T_2O от $T^\circ \text{C}$

увеличению деформируемости как самой молекулы H_2O , так и всей системы водородных связей.

Различие в изменении объемов D_2O и H_2O с T определяется температурной зависимостью амплитуд атомных колебаний атомов D и H. Во льду I при $T=0^\circ$ отношение амплитуд атомных колебаний $\frac{\langle X_D \rangle}{\langle X_H \rangle} \approx 0,95$.

Отношение объемов D_2O и H_2O при плавлении имеют приблизительно такую же величину.

С целью исследования температурной зависимости «аномальной» составляющей объема воды выделим долю объема воды, опреде-

ляемую деформируемостью молекулы, из общей зависимости объема воды от температуры. Для этого примем, что в районе $T \sim 433^\circ \text{K}$ вода ведет себя как обычная жидкость с постоянным коэффициентом объемного расширения

$$\alpha_1 = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1,37 \cdot 10^{-3} (^\circ \text{C}^{-1}),$$

который мы оценили экстраполяцией экспериментального значения α в область высоких температур. Помимо постоянной составляющей α в воде имеет место другая составляющая $\alpha(T)$. На рис. 50 представлены обе составляющие α . Как видно, для воды помимо характерного для нормальных жидкостей постоянного независящего от температуры $\alpha_1 = 1,37 \cdot 10^{-3} (^\circ \text{C}^{-1})$ имеет место отрицательная составляющая коэффициента объемного расширения. В области температур, где $\alpha = \alpha_1$, объем практически линейно зависит от температуры и может быть записан в виде $V_1 = 1,05 \cdot 10^{-3} T + 0,63$. Будем считать, что эта зависимость изменения объема с температурой определяет нормальную составляющую уменьше-

ния объема воды с уменьшением температуры для всех температур жидкого состояния. Разность между экспериментальными значениями объема и значениями $V_1(T)$ представляет собой аномальную составляющую температурной зависимости молекулярного объема воды: $V_2(T) = V(T) - V_1(T)$
 $V_2(T) = 3 \cdot 10^{-6} (T - 433)^2$; для $T < 433^\circ \text{K}$ $V(T)$ — экспериментальная зависимость, V_2 — уменьшающийся с ростом температуры вклад в молекулярный объем, определяющий аномальную зависимость $V(T)$. Для V_2 коэффициент объемного расширения всюду отрицателен и уменьшается (по модулю) с ростом температуры. Таким образом, экспериментальная кривая изменения объема с температурой жидкой воды качественно может быть представлена суммой двух компонент

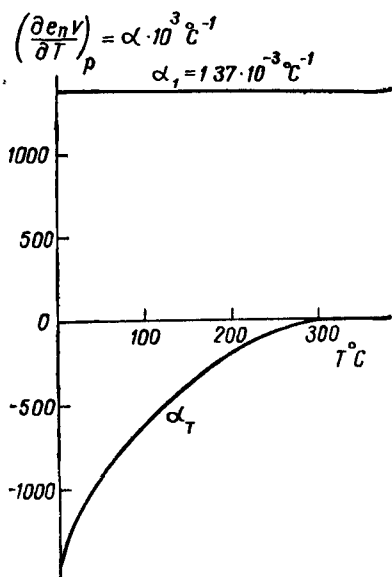


Рис 50 Зависимость двух компонент коэффициента объемного расширения воды от температуры

$$V(T) = 0,63 + 1,05 \cdot 10^3 T + 3 \cdot 10^{-6} (T - 433)^2$$

в районе температур 263—433° K.

Изотермическая и адиабатическая сжимаемость. Изотермическая сжимаемость воды при температуре $T = 0^\circ \text{C}$ в четыре раза больше, чем изотермическая сжимаемость льда. Зависимость изотермической сжимаемости льда и воды от температуры представлена на рис. 51 на основании данных работы Келла (1967). Как видно, максимальное изменение в представленном интервале температур сжимаемость испытывает при плавлении.

С ростом температуры сжимаемость уменьшается и при $T \approx 50^\circ \text{C}$ сжимаемость изменяет знак производной и приобретает температурную зависимость, аналогичную температурной зависимости сжимаемости обычных жидкостей.

Сжимаемость воды и льда по сравнению со сжимаемостью других веществ мала (табл. 35). Малую сжимаемость воды по сравнению с другими жидкостями и большую сжимаемость

воды при 0°C по сравнению со сжимаемостью льда и сжимаемостью воды при $T=50^{\circ}\text{C}$ можно объяснить особенностями водородных связей во льду и воде.

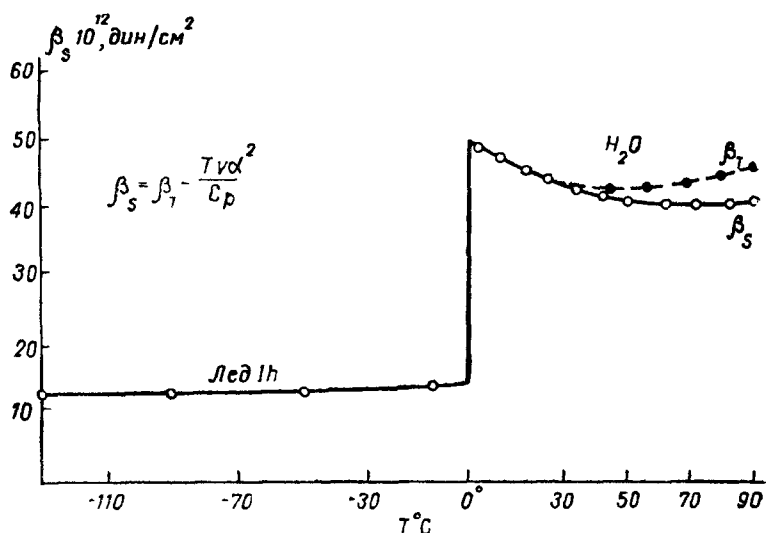


Рис. 51. Зависимость изотермической и адиабатической сжимаемости H_2O от температуры

Таблица 35

Сжимаемости ряда веществ в интервале температур от $(5^{\circ}\text{—}30^{\circ}\text{C})$

$T, ^{\circ}\text{C}$	$\beta_S \times 10^{12}, \text{ см}^2 \text{ дин}^{-1}$		Метанол	Бензин
	H_2O	D_2O		
5	51,6			84,2
10	48,7		114,9	88,5
15		49,25	118,8	92,2
20	46,6	48,18	122,7	95,6
25		47,40	126,9	99,7
30	45,8	46,76	131,0	103,1

§ 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ

Диэлектрическая постоянная вещества ϵ_S зависит от поляризуемости частиц, входящих в состав диэлектрика, от их числа в единице объема и от их взаимного расположения и, следовательно, представляет собой довольно сложную структурную характеристику вещества.

Статическая диэлектрическая постоянная в анизотропной среде, каковой является лед I, представляет собой тензор и характеризуется двумя компонентами $\epsilon_{\parallel}$ и $\epsilon_{\perp}$, где $\epsilon_{\parallel}$ величина компоненты ϵ в направлении, параллельном оси C кристалла льда I, $\epsilon_{\perp}$ компонента в направлении, перпендикулярном оси C . В жидкой воде величина ϵ_s не зависит от направления и ее значение при $T=0^{\circ}\text{C}$ несколько меньшее, чем величина $\epsilon_{\perp}$ во льду I (рис. 52).

Так как плотность воды больше, чем плотность льда I, то можно было бы ожидать, что ϵ_s в воде будет больше, чем во льду I. То, что это не так, свидетельствует в пользу того, что при плавлении изменяются или две другие переменные, или какая-либо одна из них, от которых зависит ϵ_s , а именно поляризуемость определяющих ϵ_s частиц и их взаимное расположение. Уменьшение ϵ_s при плавлении и последующее уменьшение ϵ_s при нагревании Поппл (1951) объясняет изгибанием водородных связей (6.12). Наибольшее изгибание связей имеет место при плавлении. По Попплу среднее отклонение от угла водородной связи при 0°C составляет $\sim 26^{\circ}$ и растет с ростом температуры. В своем расчете статистической диэлектрической постоянной Поппл пользуется формулой Кирквуда (1939).

В основу этой формулы была положена модель четырех-связанной молекулы воды с экспериментальными углами между связями. Допускалось свободное вращение молекулы вокруг ОН-связи. Для ϵ_s было получено следующее выражение:

$$\epsilon_s - 1 = \left(\frac{4\pi N}{V} \right) \left(\frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \right) \left[\frac{\mu \langle \mu \rangle_{\mu}}{3kT} + \alpha \right],$$

где N — число Авогадро, V — объем, занимаемый грамм-молекулой воды, μ — дипольный момент фиксированной молекулы в произвольной сферической области диэлектрика, $\langle \mu \rangle_{\mu}$ — средний дипольный момент выбранной произвольно сферической области диэлектрика при фиксированном μ , α — поляризуемость,

$$\mu \langle \mu \rangle_{\mu} \approx \mu^2 [1 + Z \langle \cos \gamma \rangle] \approx g\mu^2,$$

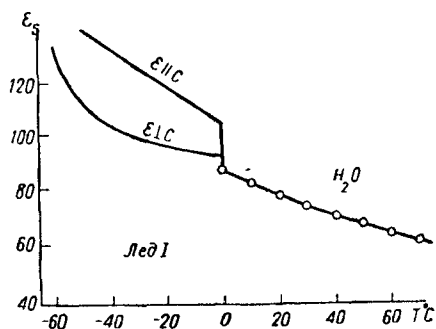


Рис. 52. Зависимость изменения статической диэлектрической постоянной воды и льда от температуры

где Z — число ближайших соседей, а $\langle \cos \gamma \rangle$ характеризует средний угол между молекулами-диполями

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{\int \cos \gamma e^{F/kT} d\omega_1 d\omega_2}{\int e^{F/kT} d\omega_1 d\omega_2},$$

ω_1 и ω_2 — относительные ориентации при вращении ближайших соседей. Согласно Фрелиху (1960),

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right) \left(\frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \right),$$

где μ_0 — дипольный момент молекулы воды в вакууме, а $\epsilon_\infty = n^2 = 1,79$.

Оценку $\mu < \mu >_\mu$ Попл провел в предположении изгиба водородных связей. Его оценка показала, что в его модели всеми соседями, кроме четырех первых, можно пренебречь. Значение g , учитывающее взаимодействие только с четырьмя первыми соседями, у него имеет следующий вид:

$$g = 1 + Z \cos^2 \gamma \left(1 - \frac{kT}{K_\phi} \right)^2,$$

где K_ϕ — постоянная изгиба водородных связей

$$K_\phi = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right]_{\phi=0}.$$

а E — энергия изгиба водородных связей, определяемая как $E = E(\phi_A) + E(\phi_B)$, где ϕ_A и ϕ_B — углы изгиба водородных связей (рис. 53). K_ϕ и Z Попл оценивает из радиальной функции распределения $K_\phi = 3,78 \cdot 10^{-13}$ эрг·рад⁻².

Величина g уменьшается как с ростом T , так и с ростом давления. Так, при $T = 0^\circ \text{C}$ $g = 2,91$, а при $T = 70^\circ \text{C}$ $g = 2,68$.

Проведенный расчет привел автора к правильной температурной зависимости для ϵ_s , которую определил рост угла изгиба водородных связей с ростом температуры. Однако абсолютные значения ϵ_s разошлись с экспериментальными

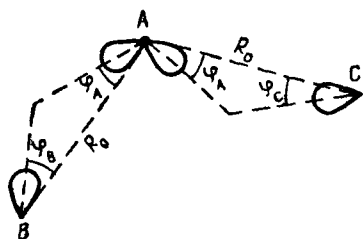


Рис. 53. Схема изгиба водородных связей в воде

ми данными, они оказались на 20% меньше.

Харрис и Олдрер (1953) в своем расчете диэлектрической постоянной воды и других полярных жидкостей воспользовались методом Кирквуда. Однако они исключили из рассмо-

трения искажения поляризуемости молекул в процессе взаимодействия и предположили, что действие внешнего поля на сферический образец диэлектрика в вакууме не сопровождается изменением поляризуемости, как это получилось у Кирквуда, а состоит лишь в изменении ориентации постоянных диполей. При этом, если положить постоянный дипольный момент молекулы диэлектрика равным нулю, то поляризация должна удовлетворять уравнению Клаузиуса—Моссоти. Их соотношение для ϵ_S имеет вид

$$\epsilon_S - 1 = \left(\frac{4\pi N}{V} \right) \left[\left(\frac{3\epsilon_S}{2\epsilon_S + 1} \right) \frac{\mu \langle \mu \rangle_\mu}{3kT} + \frac{\epsilon_S + 2}{3} \alpha \right].$$

Если $\mu=0$, то получаем

$$\epsilon_S - 1 = \frac{4\pi N}{V} \cdot \frac{\epsilon_S + 2}{3} \alpha$$

— соотношение Клаузиуса — Моссоти.

У Кирквуда же, если $\mu=0$, то из его соотношения получается

$$\epsilon_S - 1 = \frac{4\pi N}{V} \left(\frac{3\epsilon_S}{2\epsilon_S + 1} \right) \left[\frac{\mu \langle \mu \rangle_\mu}{3kT} + \alpha \right],$$

или

$$\frac{(\epsilon_S - 1)(2\epsilon_S + 1)}{3\epsilon_S} = \frac{4\pi N}{V} \alpha.$$

Таблица 36

Данные для ϵ_S экспериментальные и вычисленные рядом авторов
H₂O

$T, ^\circ\text{C}$	g	ϵ_S (Кирквуд, 1939)	ϵ_S (Фрелих, 1960)	ϵ_S (Харрис и Олдер, 1953)	ϵ_S эксп (Оуэн и Миллер, 1961)
0,0	2,60	71,9	73,0	90,7	88,2
25,0	2,55	63,8	64,0	79,9	78,5
62,0	2,49	53,0	53,0	65,7	66,4
83,0	2,46	47,8	48,0	59,6	60,4

D₂O

$T, ^\circ\text{C}$	ϵ_S расч D ₂ O (Харрис и Олдер, 1953)	ϵ_S эксп (Суэн и Миллер, 1961)
5,0	87,9	85,9
25,0	79,5	78,25
62,0	65,5	66,1
83,0	59,4	60,1

Оценку $\langle \mu \rangle_\mu$ Харрис и Олдер заимствовали у Попла и получили для воды замечательное в пределах 3% согласие абсолютных значений с экспериментом и правильную температурную зависимость (табл. 36). Они произвели расчет ϵ_s и для тяжелой воды D_2O с той же константой изгибания водородных связей K_ϕ , тем же числом соседей и тем же молярным объемом, как в обычной воде. Они учли только различную поляризуемость свободных молекул H_2O и D_2O . Согласие при этих предположениях эксперимента и расчета оказалось весьма хорошим.

Таким образом, результаты анализа данных относительно величины и температурной зависимости ϵ_s в жидкой воде показывают, что основную роль в межмолекулярном взаимодействии в воде играет деформация водородных связей в жидкой воде по сравнению со льдом I.

Выводы

1. Структурные и спектральные данные свидетельствуют в пользу того, что вода не представляет собой смеси льда и пара, а представляет собой полностью водородосвязанную систему с широким распределением энергий водородной связи и O—O расстояний.

2. Молярная теплоемкость воды C_V в отличие от C_V ртути велика по абсолютной величине, что в первом приближении хорошо объясняется большой свободой атомов молекулы H_2O в воде, определяемой большими амплитудами атомных колебаний.

Теплоемкость воды C_V отличается от C_V ртути более резкой и нелинейной зависимостью от V . Уменьшение C_V при $T = \text{const}$ с ростом плотности в воде аналогично уменьшению C_V с ρ в сильно сжатых газах, для которых $\rho/\rho_0 > 200$, и, как и в случае газов, не может быть объяснено без учета многочастичного взаимодействия.

3. Зависимость $(\partial U/\partial V)_T$ от $1/\rho$ при $T = 30^\circ\text{C}$ имеет максимум при $1/\rho = 0,94 \text{ см}^3/\text{г}$. Экстремальный характер зависимости $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ от $1/\rho$ свидетельствует в пользу того, что наивысшая степень $(1/\rho)$ в зависимости $U(1/\rho)$ в воде не является второй, как в случае ртути.

§ 5. ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕНОСА

Жидкость отличается от твердого тела главным образом текучестью. Обладая приблизительно таким же объемом, как и твердое тело, жидкость представляет собой связанное состояние молекул, стабильное при более высоких температурах, чем кристалл (при $P = \text{const}$). Энтропия жидкости

много больше, чем энтропия кристалла, и устойчивость жидкого состояния определяется возрастанием внутренней энергии жидкости при плавлении. В самом деле при плавлении

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0,$$

или $\Delta U = T\Delta S$, а так как $\Delta S > 0$, то и $\Delta U > 0$.

Так как поступательное движение молекул в жидкости является наиболее характерным свойством жидкого состояния, то весьма возможно, что именно оно и определяет высокий уровень внутренней энергии жидкости по сравнению с кристаллом. Исследование явлений переноса в жидкости, которые характеризуют кинетические свойства жидкости и сами определяются характером межмолекулярного взаимодействия, представляют собой очень важный метод исследования жидкости.

Как и в случае структурных теорий жидкого состояния, траектория движения частицы в жидкости обычно описывается двумя способами. В квазикристаллической модели Френкеля движение частиц складывается из большого числа осцилляций частицы вблизи некоторого равновесного положения в ячейке, образованной ближайшими соседями частицы, и редких, но больших (по сравнению с диаметром частицы) скачков в новое равновесное положение. Поток частиц в заданном направлении определяется концентрацией вакансий и скоростью преодоления барьера. Приложенные к жидкости сдвиговые напряжения вызывают несимметричные искажения барьера, в результате чего возникает поток частиц в преимущественном направлении.

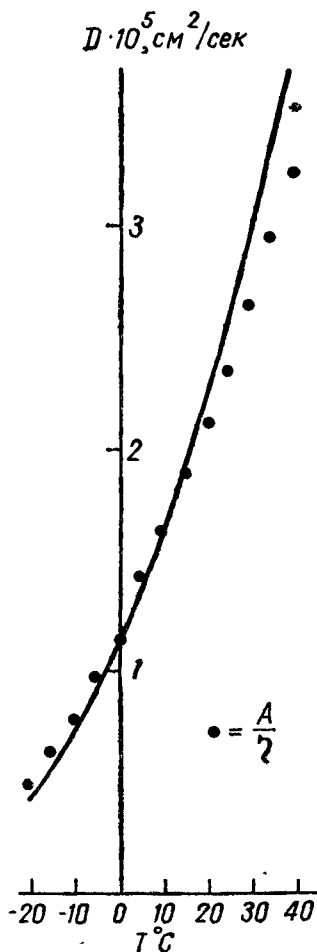


Рис. 54. Зависимость коэффициента самодиффузии и вязкости воды от температуры

Диффузионный поток и поток импульса в этой теории тесно связаны между собой. Для перескока молекулы в вакансию требуется тепловое возбуждение. Отношение числа возбужденных молекул к невозбужденным определяется множителем Больцмана $e^{-\Delta G/kT}$, где ΔG — свободная энергия возбуждения. Отсюда появляются экспоненциальные зависимости коэффициентов самодиффузии и вязкости от температуры среды. На рис. 54 сплошной линией представлена зависимость коэффициента самодиффузии воды от температуры, измененная по Т-метке (диффузия НТО в H_2O (Уанг, 1965), и текучесть воды (Стокс и Миллс, 1965) $\sim 1/\eta$, нормированная к значению D в точке $T=0^\circ C$. Как видно из рис. 54, такой подход обоснован лишь в первом приближении.

Все теории, построенные на этом принципе, не учитывают необратимости процессов движения молекул. Степень необратимости процесса можно оценить из соотношения времени релаксации возбужденного состояния и времени перескока молекулы из одного положения в другое. Если эти времена сравнимы, то процесс необратим.

В модели Ван-дер-Ваальса принимается, что частица движется свободно между упругими жесткими соударениями, определяемыми отталкиванием независимо от сил притяжения (полностью некоррелированные движения).

Действительность должна соответствовать промежуточной ситуации между этими крайними воззрениями. Сильное увеличение подвижности молекул в жидкости, ее текучесть, по-видимому, свидетельствуют в пользу того, что или некоррелированные взаимодействия в жидкости играют важную роль, или механизм корреляции в жидкости отличается от механизма корреляции в твердом теле. Кирквуд при вычислении коэффициента трения в жидкости предполагал, что корреляция вносит свой вклад и изменяет прямолинейное движение частиц жидкости между упругими столкновениями. Они движутся по искривленным траекториям на длине свободного пробега, кривизна которых определяется мягкими взаимодействиями, определяемыми притяжением. Поэтому движение частицы сопровождается значительным изменением импульса. В воде корреляция движения молекул, по-видимому, велика и играет существенную роль в межмолекулярном взаимодействии.

Масштабы времени

Масштабы времени, характеризующие кинетические процессы в жидкости, условно можно разделить на *макроскопические* и *микроскопические* (Скофилд, 1971).

Макроскопические масштабы времени определяют объемные свойства жидкости и связаны с явлениями переноса: ве-

щества, энергии и импульса. Макроскопические времена определяют скорость распространения тепла, скорость диффузии, скорость затухания звука. Все эти процессы зависят от длины волны возмущения, их вызвавшего. Если длина волны возмущения достаточно велика, то для изучения влияния возмущения на плотность системы, которая характеризует структуру жидкости, обычно рассматриваются независимо флуктуации энтропии и давления. Выбор тех или других переменных связан с формализмом, который дает возможность выразить термодинамические функции и их производные через равновесные функции распределения жидкости.

Флуктуации давления при достаточно больших длинах волн распространяются со скоростью звука — C_S

$$C_S^2 = \frac{1}{\beta_S \rho_0} = \frac{B_S}{\rho_0},$$

где β_S — адиабатическая сжимаемость, а B_S — адиабатический модуль сжатия, ρ_0 — равновесная плотность. Условие адиабатичности распространения зависит от скорости затухания флуктуаций энтропии, которая в свою очередь определяется процессами диффузии тепла. Распространение возмущения можно считать адиабатичным, если флуктуация энтропии, захватившая область длины волны, не успевает диссипировать за время порядка одного периода колебаний. Пусть t_1 — время периода одного колебания звуковой волны с длиной волны $\lambda = \frac{2\pi}{\kappa}$, где κ — волновой вектор:

$$t_1 = \frac{1}{\kappa C_S}.$$

Время распространения тепла на расстояние порядка длины волны — t_2 . Скорость диффузии тепла определяется коэффициентом температуропроводности D_S

$$D_S = \frac{K}{\rho_0 C_P},$$

где K — коэффициент теплопроводности, C_P — теплоемкость при постоянном давлении. Время

$$t_2 = \frac{1}{\kappa^2 D_S}.$$

Условие адиабатичности состоит в соотношении

$$t_1 \gg t_2$$

или

$$\frac{1}{\kappa^2 D_S} \gg \frac{1}{\kappa C_S}, \quad \kappa \ll \frac{C_S}{D_S}.$$

В противоположном предельном случае

$$t_2 \gg t_1$$

имеет место изотермическое распространение возбуждения.

Скорость затухания звуковых волн при адиабатическом распространении определяется динамической вязкостью среды η . Динамическая вязкость, рассчитанная на единичную плотность, носит название кинематической вязкости и имеет размерность $L^2 T^{-1}$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_0}.$$

Динамическая и кинематическая вязкости представляют собой сумму двух составляющих η_V — объемной вязкости и η_c — сдвиговой: $\eta = \eta_V + \frac{4}{3} \eta_c$.

Время распространения импульса возмущения, определяющего затухание звука на расстоянии порядка длины волны $t_3 = \frac{1}{\kappa^2 \nu}$. Время смещения молекулы на расстояние порядка длины волны $t_4 = \frac{1}{\kappa^2 D}$.

Максимальное значение волнового вектора, характеризующего распространение возмущения, которое может рассматриваться как адиабатическое в воде при $T=0^\circ \text{C}$, можно найти из условия $t_2 = t_1$:

$$\kappa_m = \frac{C_S}{D_S} = \frac{1,4 \cdot 10^5 \text{ см/сек}}{1,34 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}} = 10^8 \text{ см}^{-1},$$

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{\kappa_m} = 6,28 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

$$\omega_m = \frac{c_S^2}{D_S} = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ эц.}$$

Если $\kappa = 10^6 \text{ см}^{-1}$, то в воде $t_1 \approx 10^{-11}$; $t_2 = 2 \cdot 10^{-9}$; $t_3 = 10^{-10}$; $t_4 = 10^{-7} \text{ сек.}$

Быстрее всего распространяется упругая деформация, затем тепло и наиболее медленно вещество. В табл. 37 представлена зависимость величин, характеризующих процессы переноса для аргона, натрия (Скофилд, 1971) и воды при температуре плавления. Как видно, вода занимает промежуточное положение между расплавленным металлом натрием и жидким аргоном по всем параметрам кроме коэффициентов самодиффузии и трения. Коэффициент самодиффузии в воде оказывается наименьшим, а коэффициент трения наибольшим при температуре плавления среди рассматриваемых

Таблица 37

Временные и пространственные масштабы для ряда веществ в точке плавления

Свойство	Обозначение	Аргон	Натрий	Вода
Скорость звука	$c_S, \text{см/сек}$	$0,9 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$
Средняя скорость теплового движения	$\bar{v} = \left(\frac{\kappa T}{\mu} \right)^{1/2}, \text{см/сек}$	$1,32 \cdot 10^4$	$3,65 \cdot 10^4$	$3,54 \cdot 10^4$
Коэффициент температуропроводности	$D_S, \text{см}^2/\text{сек}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент самодиффузии	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
Кинематическая вязкость	$\nu, \text{см}^2/\text{сек}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Максимальная частота для адиабатического распространения	$\omega_m, \text{сек}^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{12}$	$0,9 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{13}$
Коэффициент трения	$\psi = \frac{\kappa T}{\mu D}, \text{сек}^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$7,9 \cdot 10^{13}$
Дебаевская частота	$\omega_d, \text{сек}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	

веществ. Это еще раз свидетельствует в пользу «аномальной» величины межмолекулярного взаимодействия в воде при плавлении.

Микроскопические масштабы времени характеризуют скорости установления равновесия после флуктуаций.

Время релаксации системы после возбуждения к локальному равновесию, в котором поведение системы можно описать на языке макроскопических переменных, таких, как вязкость и теплопроводность — τ_1 . Несмотря на то, что микроскопические процессы в жидкости сложны, состояние системы, которое характеризует какой-то параметр внутренней упорядоченности χ в первом приближении, можно описать экспоненциальным законом релаксации

$$\chi = \chi(0) e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)},$$

где $\chi(0)$ — начальное значение параметра упорядоченности, а τ_1 — время, в течение которого величина χ уменьшается в e раз.

Исследуется τ_1 методом стресса — быстрого нарушения равновесия. В табл. 38 представлен ряд времен релаксации, характеризующих некоторые свойства воды.

Таблица 38

Время релаксации для ряда процессов в воде при $T = 20^\circ\text{C}$

τ_1 , сек

Диэлектрическая дисперсия	$9,55 \cdot 10^{-12}$
Объемная вязкость	$0,5 \cdot 10^{-12}$
Сдвиговая вязкость	$0,62 \cdot 10^{-12}$

Наиболее короткими являются времена релаксации, связанные с упругой деформацией в воде. Время релаксации диэлектрической дисперсии приблизительно на порядок больше времени упругой деформации. Процесс диэлектрической дисперсии связан с переориентацией частиц в электрическом поле и требует для своего осуществления освобождения их от водородных связей. С освобождением от связей с ближайшими соседями связан и процесс самодиффузии молекул. По-видимому, эти процессы надо характеризовать другим микроскопическим временем τ_2 . Это время измеряется в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Время $\tau_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-}$ характеризует процесс диссоциации молекулы на ионы и является характеристикой межмолекулярного взаимодействия в воде, обусловленного переходами протонов от молекулы к молекуле.

Рассмотрим более подробно кинетические характеристики жидкости.

Вязкость

Если один слой жидкости равномерно движется относительно другого, то на него действует тангенциальная сила F , которая, как показал впервые Ньютон, пропорциональна площади слоя и градиенту скорости $\frac{\partial v}{\partial z}$, в перпендикулярном движению направлении. Коэффициент пропорциональности

$$F = \eta_c S \frac{\partial v}{\partial z}.$$

η_c представляет сдвиговую вязкость или внутреннее трение, величина $\frac{\eta_c}{\rho} - \nu_c$ — кинематическая вязкость. Величина $\frac{1}{\eta_c}$ носит название текучести.

При деформации типа объемного сжатия, которая имеет место в звуковой волне, вязкие потери помимо сдвиговой вязкости определяются также объемной вязкостью

$$\eta_v = \frac{4}{3} \eta_c \left(\frac{\alpha - \alpha_{кл}}{\alpha} \right),$$

где α — измеренный коэффициент поглощения звука, а $\alpha_{кл}$ — коэффициент поглощения звука, рассчитанный по классической формуле

$$\left(\frac{\alpha_{кл}}{f^2} \right) = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left[\frac{4}{3} \eta_c + \frac{K}{C_p} (\gamma - 1) \right],$$

c — скорость звука, ρ — плотность, K — коэффициент теплопроводности, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, γ — отношение удельных теплоемкостей C_p/C_v .

Вязкость жидкости зависит от T и P .

Экспериментальная зависимость сдвиговой вязкости воды от температуры впервые была выражена Пуазейлем следующей формулой:

$$\eta_c = \frac{\eta_{0c}}{1 + \alpha t + \beta t^2},$$

где η_{0c} — сдвиговая вязкость воды при $T=0^\circ\text{C}$ и α и β — эмпирические постоянные.

Экспериментальные данные относительно сдвиговой вязкости воды при разных температурах, включая и область переохлажденной воды, представлены на рис. 55. Зависимость $\eta'_c(T)$ была записана в виде двух соотношений. (Лауренс и др., 1971). В области от -10° до 40°C справедливо соотношение

$$\ln \frac{\eta'_c}{\eta_c} = \frac{A(t-20) + B(t-20)^2}{C+t},$$

где η'_c — вязкость воды при 20°C , $\eta'_c = 1,0020 \text{ снз}$, где $A = 2,92964$; $B = 2,66987 \cdot 10^{-2}$; $C = 98,6542$, t — температура в градусах Цельсия.

В области температур от 0° — 120°C справедливо соотношение

$$\frac{\eta_c}{\eta'_c} = \left(\frac{T}{T'} \right)^n \exp [B(T' - T)/(T' - T_0)(T - T_0)],$$

где $\eta_c = 1,002$ с.р., T — температура, $^{\circ}\text{K}$, $n = 1,43395$, $B = 245,661$, $T_0 = 181,630^{\circ}\text{K}$, $T' = 293,15^{\circ}\text{K}$.

Сдвиговая вязкость CCl_4 представлена на рис. 55. Как видно, сдвиговая вязкость CCl_4 меньше, чем воды до $T \approx 23^{\circ}\text{C}$, в то время как для больших темпера-

тур она больше, чем в воде. Если принять зависимость η_c в CCl_4 за характерную для нормальной жидкости, то $\Delta\eta = \eta_{\text{H}_2\text{O}} - \eta_{\text{CCl}_4}$ от T имеет вид, показанный на том же рисунке справа.

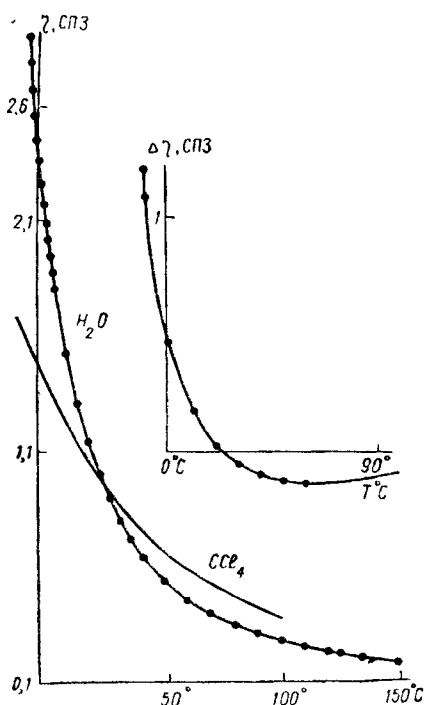


Рис. 55. Зависимость сдвиговой вязкости от температуры H_2O и CCl_4 . Зависимость $\Delta\eta = \eta_{\text{H}_2\text{O}} - \eta_{\text{CCl}_4}$

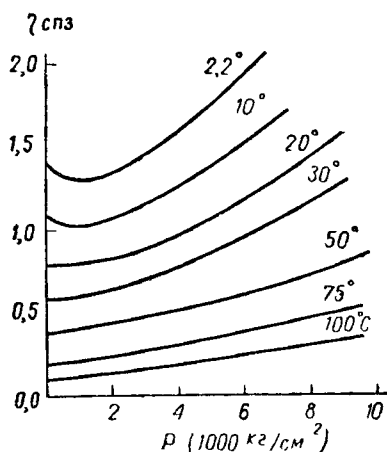


Рис. 56. Зависимость сдвиговой вязкости воды от давления для ряда температур

Зависимость сдвиговой вязкости воды от давления для разных температур представлена на рис. 56, откуда видно, что для малых температур с ростом давления вплоть до 2000 атм сдвиговая вязкость воды уменьшается, а затем начинает расти. Для $T = 100^{\circ}\text{C}$ кривая для η_c от p уже близка по характеру зависимости к аналогичным кривым для обычных неводородосвязанных жидкостей. Увеличение вязкости для них с ростом давления происходит посредством уменьшения длины свободного пробега молекул, так как при большей плотности они плотнее упакованы. Уменьшение вязкости воды при $T = 2,2^{\circ}\text{C}$ под давлением в 1500 атм , рав-

ное $\sim 0,2 \cdot 10^{-2}$ пз, оказывается практически равным избыточной вязкости воды по сравнению с вязкостью CCl_4 при той же температуре (рис. 55). Избыточная вязкость воды по сравнению с вязкостью CCl_4 при той же температуре, по нашему мнению, определяется процессами атомных колебаний протонов в системе водородных связей в воде. В результате действия сил давления водородные связи дополнительно изгибаются и ослабляются.

Очень интересен подход к проблеме вязкости Максвелла (1868), который определил явление вязкости как отклонение от равновесия системы, вызванное возбуждением системы, обусловленным напряжением или упругой силой F . Как известно, упругая сила связана с деформацией

$$F = \varepsilon A,$$

где A — деформация, которая представляет собой относительное изменение какой-либо величины, например при деформации объема — $\frac{\Delta V}{V}$, а ε — модуль упругости.

Если нет вязкости, то деформация и сила проявляются одновременно

$$\frac{dF}{dt} = \varepsilon \frac{dA}{dt}.$$

Если же среда вязкая, то упругая сила будет изменяться в зависимости от величины силы и от природы тела. Первым естественным предположением у Максвелла было предположение пропорциональности деформации величине приложенной силы

$$\frac{dF}{dt} = \varepsilon \frac{dA}{dt} - \frac{\varepsilon}{\tau}.$$

если ε — постоянная величина, то $F = \varepsilon A e^{-t/\tau}$. Если $\frac{dA}{dt} = \text{const}$, т. е. имеет место равномерное движение, которое все время увеличивает смещение, то

$$F = \varepsilon \tau \frac{dA}{dt} + K e^{-t/\tau}.$$

Коэффициент при скорости деформации $\varepsilon \tau$ представляет собой вязкость. Таким образом, вязкость по Максвеллу определяется произведением модуля упругости на время релаксации упругих сил:

$$\eta = \varepsilon \tau.$$

Модуль сдвига G полностью определяет сдвиговую вязкость

$$\eta_c = G \tau_c.$$

В случае объемной вязкости процесс деформации будет определяться модулем объемной упругости B и $\eta_V = B\tau_V$.

Как G , так и B , могут быть как адиабатическими, так и изотермическими, в зависимости от условий эксперимента.

Если прилагаемое синусоидальное напряжение создается звуковой волной, то изменение объема жидкости происходит адиабатически.

Зависимость объемной и сдвиговой вязкости воды от температуры и давления представлена в табл. 39 (Литовиц и

Таблица 39

Зависимость объемной и сдвиговой вязкости воды от температуры
 $P = 1 \text{ атм}$

$T, ^\circ\text{C}$	$\eta_c \cdot 10^{+2}, \text{ пз}$		$\frac{\eta_c \text{ D}_2\text{O}}{\eta_c \text{ H}_2\text{O}}$	$\eta_V \cdot 10^{+2}, \text{ пз}$		$\frac{\eta_V \text{ D}_2\text{O}}{\eta_V \text{ H}_2\text{O}}$
	H_2O	D_2O		H_2O	D_2O	
0	1,7865			5,61		
5	1,5177	1,9819	1,306	4,55	5,12	1,13
10	1,3061			3,75	4,24	1,13
15	1,1381					
20	1,0020	1,2477	1,245	2,84	3,10	1,09
25	0,8903					
30	0,7976			2,27	2,41	1,06
40	0,6531	0,7848	1,202	1,81	1,92	1,06
50	0,5471					
60	0,4666	0,5497	1,178	1,47		
80	0,3547	0,4129	1,164	1,22		
90	0,3148	0,3647	1,159			
100	0,2822	0,3255	1,153			

$T = 0^\circ\text{C}$			$T = 30^\circ\text{C}$		
$P, \text{ атм}$	$\eta_V \cdot 10^{+2}, \text{ пз}$	η_V/η_c	$P, \text{ атм}$	$\eta_V \cdot 10^{+2}, \text{ пз}$	η_V/η_c
1	5,61	3,13	1	2,27	2,84
246	5,53	3,20	228	2,18	2,72
522	6,00	3,57	494	2,20	2,78
1115	6,23	3,82	1017	2,21	2,73
2183	5,94	3,58	1978	2,46	2,93
3283	6,66	3,74	3001	2,76	2,79
3908	6,00	3,21			
4724	6,46	3,21			

Дэвис, 1968), откуда следует, что в воде объемная вязкость больше, чем сдвиговая, приблизительно в три раза и это отношение удивительно постоянно для разных температур и давлений. В простых жидкостях, не образующих водородных связей, это отношение уменьшается с ростом плотности. Не-

которые авторы рассматривают постоянство отношения объемной вязкости к сдвиговой в воде при разных P и T , как еще одну «аномалию» воды.

Как сдвиговая, так и объемная вязкость определяют поглощение энергии в звуковой волне. Причина поглощения звука состоит в том, что деформация смещена по фазе по отношению к изменению давления, как это было предположено Максвеллом.

Таблица 40

Зависимость коэффициентов поглощения звука в H_2O от T и P
 $\alpha/f^2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-1}\text{сек}^2$

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кг/см}^2$	α_c/f^2	$\alpha_{\text{эксп}}/f^2$	α_v/f^2	$\alpha_{\text{эксп}}/\alpha_c$	$C, \text{см/сек}$	$\eta_v \cdot 10^{+2},$ пз
0	1	17,0	57,5	40,5	3,4	1404	5,67
0	500	12,9	47,1	34,2	3,65	1492	5,94
0	1000	10,6	38,5	27,9	3,63	1580	5,69
0	1500	9,0	30,5	21,5	3,39	1669	5,3
0	2000	7,7	24,7	17,0	3,21	1757	5,12
30	1	6,1	18,5	12,4	3,01	1510	2,15
30	500	5,3	15,4	10,1	2,91	1595	2,05
30	1000	4,52	12,7	8,1	2,75	1677	2,02
30	1500	4,2	11,1	6,9	2,64	1756	1,96
30	2000	3,63	9,9	6,3	2,75	1830	2,03

В табл. 40 представлены данные относительно скорости звука, сдвиговой вязкости и поглощения звука в зависимости от давления в воде для двух температур 0° и 30°C . Как видно из табл. 40 (данные Литовца, 1955), коэффициент поглощения звука уменьшается как с ростом давления, так и с ростом температуры. Процессы поглощения звука при малых давлениях и малых температурах определяются динамикой водородных связей.

Так как коэффициент объемной вязкости согласно Максвеллу зависит от времени релаксации $\eta_v = \frac{\tau_v}{\beta_\infty}$, то, зная η_v и β , можно вычислить время релаксации объемной вязкости. Температурная зависимость высокочастотного модуля упругости в воде была получена Сли и др. в 1966 г. на основании данных по скорости ультразвука в смесях вода — глицерол, линейной экстраполяцией данных для смеси к 100% воде. Эти данные представлены в табл. 41. Как видно из таблицы, при $T=0^\circ\text{C}$ $B_\infty = 1/\beta_\infty = \frac{1}{5,62 \cdot 10^{10}} = 1,78 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2\text{дн}^{-1}$.

Таким образом, высокочастотная сжимаемость воды существенно меньше, чем низкочастотная сжимаемость при той же температуре, и близка по абсолютной величине к сжимаемости льда.

Таблица 41

Температурная зависимость высокочастотного
модуля сдвига и модуля сжимаемости воды
 $\times 10^{-10}$ дин см⁻²

G_{∞}	$1,68 - 0,0127 T$
B_{∞}	$5,62 - 0,01 T$
	$(T \text{ в } ^{\circ}\text{C})$

Таблица 42

Соотношение между временами релаксации объемной вязкости
и диэлектрической релаксации в зависимости от температуры в H₂O

$T, ^{\circ}\text{C}$	$\eta_V \cdot 10^2 \text{ пз}$	$B_{\infty} \cdot 10^{-10},$ дин см ⁻²	$\tau_V \cdot 10^{12}, \text{ сек}$	$\tau_d \cdot 10^{12}, \text{ сек}$	τ_d/τ_V
0	5,67	5,62	1,1	17,8	16,2
20	2,8	5,42	0,51	9,55	18,5
40	1,75	5,22	0,34	5,94	17,6
60	1,27	5,02	0,254	4,04	15,9

В табл. 42 представлены данные времени объемной релаксации по Масквеллу и времени диэлектрической релаксации (Колли и др., 1948). Время диэлектрической релаксации характеризует восстановление равновесной поляризации в диэлектрике после отключения внешнего поля. Как видно из табл. 42, время объемной релаксации в воде на порядок меньше времени диэлектрической релаксации.

Выше представленные данные показывают, что в настоящий момент мы располагаем достаточно точными результатами зависимости вязкости от давления и температуры «Аномалии» вязкости воды состоят в существовании отрицательного коэффициента в зависимости вязкость — давление и в наличии минимума в изотермах вязкости при низких температурах. Теория вязкости, которая описывала бы эти аномалии, исходя из одной какой-либо модели воды, не существует. Оценка времени релаксации вязкости показывает, что оно имеет порядок времени молекулярных колебаний

Теплопроводность

Теории явлений переноса, основанные на статистическом методе Гиббса, ставят перед собой задачу получить кинетические уравнения, из которых можно найти конкретный вид неравновесных функций распределения. Предполагается, что неравновесная функция распределения системы имеет квазиравновесную форму, причем температура, плотность числа частиц и их средняя скорость зависят от пространственно-

временных координат. Корреляция последовательных столкновений достигается тем, что учитываются не только жесткие столкновения (обусловленные отталкиванием), но и так называемые мягкие столкновения (обусловленные притяжением), в результате чего частицы движутся по искривленным траекториям.

Наибольшей известностью пользуется метод Кирквуда, в котором мягкие соударения определяют коэффициент трения. Согласно Эйнштейну — Смолуховскому коэффициент трения ξ

$$\xi = \frac{kT}{D},$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и D — коэффициент самодиффузии.

Корреляция взаимодействия окружающих частиц с данной частицей по Кирквуду осуществляется на протяжении характерного времени τ_h , по прошествии которого силы, действующие со стороны других частиц на данную, рассматриваются как некоррелированные. Причем величина времени корреляции взаимодействия должна быть меньше характеристического времени релаксации макроскопических характеристик вещества.

Для коэффициента теплопроводности Кирквуд получает следующее выражение

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = & \frac{k^2 T}{2\xi} n - \frac{k^2 T^2}{6\xi} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P - \frac{\pi k T}{3\xi} n^2 \int_0^\infty r^3 \times \\ & \times \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \varphi \right) g(r) \frac{d}{dr} \left[\frac{d}{dT} \ln g(r) \right]_P dr + \\ & + \frac{\pi k T}{\xi} n^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty (r^2 \varphi - r^3 \varphi') g(r) dr \right]_P, \end{aligned}$$

где n — число частиц в единице объема, $g(r)$ — радиальная равновесная функция распределения частиц, $\varphi(r)$ — потенциал парных сил.

Кроме того, что для вычисления $\mathcal{K}$ по этой формуле необходимо знать с большой точностью не только $g(r)$, но и ее производные, а также $\varphi(r)$ (что само по себе представляет практически неразрешимую в настоящий момент задачу) Недавно было показано, что кинетические коэффициенты нельзя непосредственно разлагать в ряд по степеням плотности, как это делает Кирквуд, а необходимо использовать более сложное разложение. Это связано с необходимостью учитывать повторные соударения частиц, уже скоррелированные в

результате предыдущих столкновений с другими частицами. В связи с перечисленными трудностями приходится прибегать к модельным методам исследования.

Среди модельных работ представляют интерес работы, основанные на представлениях о характере теплового движения в жидкостях, при котором перенос тепла определяется посредством гипер акустических колебаний среды (фононов). Такой подход учитывает коллективный характер движения молекул в жидкости. При этом теплопроводность K определяется, например, следующим образом (формула Сакиадиса и Котеса)

$$K = \frac{1}{3} C_s C_p \rho L,$$

где C_s — скорость гиперзвука; C_p — теплоемкость при постоянном давлении, L — среднее расстояние между молекулами, ρ — плотность.

Помимо модельного подхода имеют место и полуэмпирические соотношения для теплопроводности (Филиппов, 197С).

Теплопроводность CCl_4 примерно в 5 раз меньше теплопроводности H_2O (табл. 43). Четыреххлористый углерод — обычная жидкость, для которой имеет место, как и для всех других жидкостей, уменьшение скорости звука с ростом температуры, уменьшение теплопроводности и рост теплоемкости. У воды при малых температурах все наоборот. Характер изменения всех этих свойств в воде напоминает характер их изменения для обычных веществ в газообразном состоянии. В самом деле, теплопроводность газа растет с ростом температуры

$$K = \frac{1}{2} n v \lambda C_v$$

(v — средняя скорость молекул, C_v — теплоемкость и λ — длина свободного пробега).

Для примера ниже приводится зависимость теплопроводности воздуха при атмосферном давлении для ряда температур.

$T, ^\circ\text{K}$	200	250	270	300	350	400
$K, \text{вт/м} \cdot \text{град}$	18,0	22,1	23,8	26,2	30,0	33,8

Изменение теплопроводности H_2O при плавлении льда I и дальнейшее изменение T с ростом температуры жидкой воды представлено на рис. 57, откуда видно, что теплопроводность при плавлении льда I уменьшается приблизительно в

Т а б л и ц а 43

Температурные зависимости теплопроводностей
воды и четыреххлористого углерода

t°K	Теплопроводность <i>вт/см °K</i>	
	H ₂ O	CCl ₄
230		1,169
240		1,150
250	5,22	1,131
260	5,39	1,112
270	5,55	1,093
280	5,74	1,074
290	5,92	1,055
300	6,09	1,036
310	6,23	1,017
320	6,37	0,997
330	6,48	0,978
340	6,59	0,959
350	6,68	0,940
360	6,75	0,921
370	6,80	0,902
380	6,84	0,882
390	6,86	0,863
400	6,86	0,844
410	6,86	0,825
420	6,84	0,806
430	6,81	0,787
440	6,78	0,768
450	6,73	0,749
460	6,67	
470	6,61	
480	6,53	
490	6,45	
500	6,35	
510	6,24	
520	6,12	

4 раза. Исследование изменения теплопроводности переохлажденной воды вплоть до -40°C показывает, что переохлажденная вода не имеет никаких особенностей при 0°C (табл. 43). Для иллюстрации нормального температурного хода теплопроводности представлена зависимость теплопроводности CCl_4 от температуры. Теплопроводность CCl_4 монотонно уменьшается с ростом температуры.

Все нормальные жидкости с ростом давления изменяют знак изменения теплопроводности с температурой. Для большого класса жидкостей это изменение имеет место при давлении 2000—3000 кг/см^2 . Теплопроводность воды не изменяет характера температурной зависимости под давлением. Относительная величина увеличения теплопроводности воды при давлении 1200 кг/см^2 составляет $\sim 50\%$, в то время как для

других нормальных жидкостей это увеличение при том же давления составляет $\sim 270\%$ (рис. 58).

Зависимость K от давления для воды представлена на рис. 58. Такое маленькое относительное увеличение теплопроводности воды с ростом давления связано с малой сжимаемостью воды по сравнению с другими жидкостями, которая определяется характером сил межмолекулярного взаимодействия.

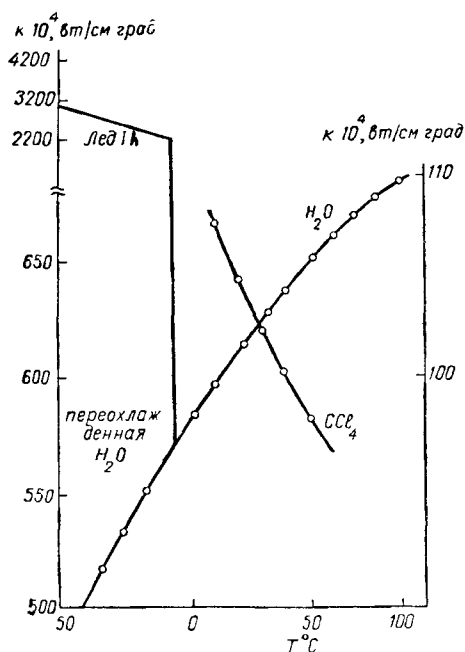


Рис. 57. Зависимость теплопроводности воды и CCl_4 от температуры

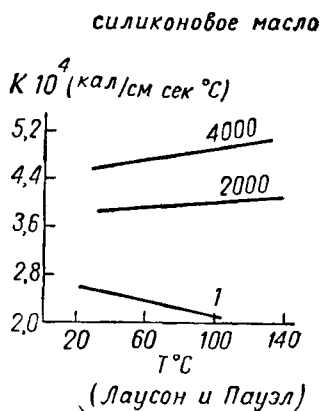
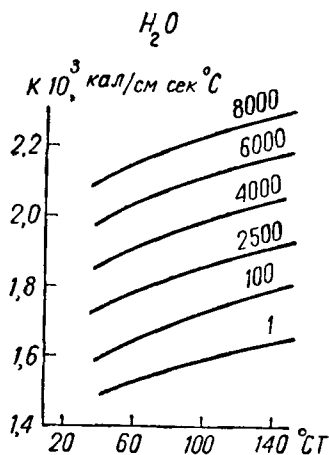


Рис. 58. Зависимость от температуры теплопроводности H_2O и силиконового масла для ряда давлений

Самодиффузия

Самодиффузией называют процесс перемещения молекул среди себе подобных, на расстояния, превышающие их диаметр. Для наблюдения этого явления необходимо каким-либо способом различать диффундирующие молекулы. В одном из

методов некоторая часть молекул метится с помощью изотопов. При этом возможно изменение межмолекулярных сил в смешанной системе, особенно при замене атома Н в молекуле H_2O на D или Т. Однако (как следует из эксперимента) эти изотопные эффекты невелики.

На опыте измеряется зависящая от времени концентрация меченых молекул в определенном объеме жидкости, зная которую можно найти коэффициент самодиффузии D . Так, в одномерном случае

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t, \quad (6.1)$$

где C — концентрация.

На микроскопическом уровне процесс диффузии представляет собой случайные перемещения рассматриваемых молекул. Если $r(t) - r(0)$ — изменение положения диффундирующей молекулы за время t , то согласно теории случайных блужданий коэффициент самодиффузии связан со средним квадратом этой величины соотношением

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle_0}{6t}, \quad (6.2)$$

где индекс 0 при угловых скобках указывает, что окружение диффундирующей молекулы находится в равновесии. Для очень малых промежутков времени движение диффундирующей молекулы рассматривается как прямолинейное, и отрезок времени, соответствующий прямолинейному участку, определяет элементарный шаг при случайных блужданиях. Только после большого числа случайных шагов соотношение (6.1) асимптотически приближается к зависящему от времени значению D .

Приведенное определение самодиффузий отражает основную идею, состоящую в том, что при случайном блуждании отдельные шаги статистически независимы как в отношении направления, так и длины; корреляции скоростей нет, и последующее движение молекулы происходит в направлении, не зависящем от первоначального. На основании этого коэффициент диффузии можно выразить через автокорреляционную функцию скорости $\langle v(t') v(t'') \rangle_0$:

$$r(t) - r(0) = \int_0^t v(t') dt', \quad (6.3)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int_0^t \int_0^t \langle v(t') v(t'') \rangle_0 dt' dt'',$$

где $v(t')$ — скорость диффундирующей молекулы в момент времени t' .

Так как автокорреляционная функция есть четная функция своего аргумента, то имеет место важное и хорошо известное выражение для коэффициента самодиффузии.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(0) v(t') \rangle_0 dt. \quad (6.4)$$

Коэффициент самодиффузии связан с коэффициентом подвижности молекул. Подвижность молекул в жидкости определяется как коэффициент, обратный коэффициенту трения. Так как коэффициент трения представляет собой отношение действующей на молекулу силы к приобретенной молекулой скорости, то

$$\frac{1}{q} = \frac{F}{v} \text{ и } q = \frac{v}{F}, \quad (6.5)$$

где F — сила, v — скорость и q — подвижность.

Подвижность представляет собой отношение средней направленности скорости движения каких-либо частиц под действием внешней силы к величине этой силы. Из закона сохранения плотности вещества следует, что при возникновении направленного потока в одну сторону в противоположную должен двигаться такой же поток за счет диффузии. Соотношение Эйнштейна для подвижности имеет вид

$$\frac{\langle r(t) - r(0) \rangle_0^2}{t} = 6qkT, \quad (6.6)$$

где k — постоянная Больцмана.

Из соотношений (6.2) и (6.6) можно получить соотношение между диффузией и подвижностью

$$D = qkT. \quad (6.7)$$

Очень часто предполагают, что к молекулам применим закон Стокса, т. е. рассматривают молекулы как шары радиуса r . В этом случае

$$\frac{1}{q} = 3\pi\eta_c r \quad (6.8)$$

и

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_c r}. \quad (6.9)$$

По Максвеллу $\eta_c = \epsilon\tau_c$ и, следовательно,

$$D = \frac{kT}{3\pi\epsilon\tau_c r} \quad (6.10)$$

или

$$\tau_c = \frac{kT}{3\pi\epsilon Dr}, \quad (6.11)$$

где ϵ — модуль сдвига, а τ_c — время релаксации упругих сил, определяющих сдвиговую вязкость (Литовиц и Дэвис, 1968).

Согласно данным работы (Литовиц и Дэвис, 1968), модуль объемного сжатия связан с модулем сдвига для водородосвязанных жидкостей следующим соотношением

$$B \approx \frac{4}{3} \epsilon, \quad \epsilon = \frac{3}{4\beta_s}. \quad (6.12)$$

Из соотношения (6.11) и (6.12) получаем

$$\tau_c = \frac{4kT\beta_s}{9\pi Dr}. \quad (6.13)$$

Таблица 44

Автор	Метод	$D \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
Орр и Батлер (1935)	НДО, следы	$2,64 \pm 0,11$
Партингтон (1952)	НДО, следы	$2,43 \pm 0,01$
Гропнер (1952)	НДО, следы	$2,04 \pm 0,01$
Ванг (1953)	НДО, следы	$2,34 \pm 0,08$
Лонгсворс (1960)	НДО, следы	$2,27 \pm 0,01$
Девил (1962)	НДО, следы	$2,25 \pm 0,01$
$\langle D \rangle$		$2,33 \pm 0,18$
Каделбек (1953)	НТО, следы	$2,64 \pm 0,13$
Ванг (1953)	НТО, следы	$2,44 \pm 0,06$
Девил (1962)	НТО, следы	$2,25 \pm 0,01$
Прапплэнэр (1972)	НТО, следы	$2,59 \pm 0,025$
$\langle D \rangle$		$2,48 \pm 0,15$
Винтер (1952)	H_2^{18}O , следы	$2,09 \pm$
Адамсон (1957)	H_2^{18}O , следы	$2,57 \pm 0,3$
Ванг (1953)		$2,66 \pm 0,12$
Ванг (1965)		$2,57 \pm 0,02$
$\langle D \rangle$		$2,47 \pm 0,22$
Карр и Парсел (1954)	ЯМР	$2,5 \pm 0,3$
Симпсон и Карр (1958)	ЯМР	$2,13 \pm 0,15$
Дуглас и Маккол (1959)	ЯМР	$2,35 \pm$
» (1965)	ЯМР	$2,44 \pm$
» (1967)	ЯМР	$2,45$
$\langle D \rangle$		$2,37 \pm 0,16$

В табл. 44 представлены данные различных работ относительно коэффициента самодиффузии H_2O при $T=25^\circ\text{C}$. Анализ этих данных показывает, что в пределах точности эксперимента численное значение коэффициента диффузии не зависит от того, каким методом он измерен. Среднее значение D , полученное всеми методами для H_2O при 25°C :

$$\langle D \rangle = (2,41 \pm 0,18) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Зависимость D от температуры представлена в табл. 45, в которой также представлена зависимость вязкости воды от температуры.

Близкая по характеру зависимость D и $1/\eta$ от T показывает, что соотношение (6.9) качественно справедливо и им можно воспользоваться для нахождения эффективного в данном процессе радиуса молекулы (табл. 45). Значение r прак-

Таблица 45

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек}$			r	$\eta \cdot 10^3, \text{пз}$
	(НТО)	H_2^{18}O	ЯМР		
-20	0,453			1,9	43,3
-15	0,597			1,93	33,4
-10	0,764			1,94	26,6
-5	0,959			1,93	21,6
0	1,180	1,33	0,97	1,93	17,87
5	1,412	1,58	1,16	1,94	15,19
10	1,672	1,90	13,6	1,93	13,07
15	1,953	2,14	1,58	1,93	11,39
20	2,260	2,35	1,65	1,93	10,02
25	2,590	2,66	2,19	1,93	8,904
30	2,930		2,46	1,92	7,975
35	3,310	3,49	2,79	1,93	7,194
40			3,14	1,93	6,529
45	3,700		3,52		

тически не зависит от температуры в рассматриваемом интервале температур, как и следовало ожидать, но имеет слишком большое значение по абсолютной величине для радиуса молекулы H_2O . Радиус молекулы по данным рентгеновских исследований равен 1,38 Å. Большая величина эффективного радиуса молекулы, полученного из соотношения (6.9), хорошо согласуется с представлениями о больших амплитудах колебаний атомов молекулы H_2O . На основании величины $r_{\text{эфф}}$ можно определить $\langle x \rangle_{\text{м}}$ — среднюю суммарную амплитуду колебаний атомов молекулы H_2O :

$$\langle x \rangle_{\text{м}} = 1,93 - 1,38 \approx 0,55 \text{ Å.}$$

Другим источником информации относительно коэффициента самодиффузии, связанного с временными корреляционными функциями, являются эксперименты по изучению рассеяния медленных нейтронов в воде. Угловое и энергетическое распределение рассеиваемых нейтронов непосредственно связано с фурье-компонентами временных корреляционных функций, так как корреляционные функции могут быть в принципе восстановлены из функций сечения рассеяния нейтронов путем применения обратного фурье-преобразования.

В отличие от рассеяния рентгеновских лучей, которые рассеиваются связанными электронами вещества, рассеяние нейтронов происходит на ядрах и определяется ядерными силами. Если в процессе рассеяния не изменяется энергия, а изменяются импульсы, то рассеяние упругое и закон сохранения в этом случае имеет вид

$$mv_1 - mv_2 = \frac{\hbar}{2\pi} (k_0 - k),$$

$$k - k_0 = 2\pi\tau,$$

где k_0 и k — импульс падающего и рассеянного нейтрона. При неупругом рассеянии энергия нейтрона изменяется за счет передачи энергии молекулам рассеивающего вещества

$$\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega,$$

$$k - k_0 = 2\pi\tau + \bar{k},$$

где $\hbar k$ — импульс фонона, τ — волновой вектор импульса отдачи.

Рассеяние нейтронов происходит за время порядка $10^{-12} \div 10^{-13}$ сек, что позволяет проследить изменения, происходящие в жидкости за этот интервал времени.

Сечение рассеяния нейтронов зависит от ориентации спина и нейтрона и спина рассеивающего ядра. Суммарный спин системы при рассеянии может принимать два значения $I + \frac{1}{2}$

и $I - \frac{1}{2}$, где I — спин рассеивающего ядра. Амплитуда рассеяния является функцией спинов. В результате спиновой зависимости рассеяние делится на некогерентное и когерентное. При когерентном рассеянии суммарный спин системы не изменяется, а при некогерентном — изменяется. В H_2O рассеяние почти полностью некогерентно (на 95%), а в D_2O почти полностью когерентно, что делает особенно интересным исследование этих жидкостей.

Деление сечения рассеяния нейтронов G на отдельные составляющие (когерентное и некогерентное рассеяние) сопряжено с большими трудностями и для его осуществления приходится использовать модельные представления.

Согласно Виньярд (1958) сечение неупругого рассеяния нейтронов может быть записано в виде:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \theta \partial \varepsilon} = \frac{a^2 k}{2\pi \hbar k_0} \left[\frac{2Dk^2}{(Dk^2)^2 + \omega^2} \right] \int g(r) e^{ikr} dr,$$

где a — амплитуда рассеяния, D — коэффициент самодиффузии, $g(r)$ — радиальная функция распределения, полученная из данных по рассеянию рентгеновских лучей, k_0 и k — волновые векторы падающей и рассеянной частицы, ω — частота колебательного кванта решетки, т. е. фонона.

Для фиксированного угла рассеяния нейтронов спектр рассеянных нейтронов будет концентрироваться около наиболее вероятной энергии, очень близкой к падающей с шириной.

$$\Delta \varepsilon \approx 2\hbar Dk^2.$$

Коэффициенты диффузии, измеренные по неупругому рассеянию нейтронов с $E_n = 5 \cdot 10^{-3}$ эв в очень тонких образцах (Брокхаузе, 1958), приведены в табл. 46 (Крибье и Жакро,

Т а б л и ц а 46

Метод	Нейтроны	ЯМР
$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек}$	
30	2,67	2,46
43	3,4	3,5

1960), из которой видно, что все рассмотренные методы приводят к близким численным результатам для коэффициентов самодиффузии.

Выводы

Таким образом, на основании данных относительно явления переноса можно сделать следующие выводы.

1. Большой эффективный радиус молекулы H_2O , полученный на основании данных относительно D и η , показывает, что средние значения амплитуд атомных колебаний молекулы H_2O велики и составляют $\sim 0,6 \text{ \AA}$.

2. Численные значения коэффициентов самодиффузии и трения при температуре плавления в воде показывают, что в воде имеет место более сильное межмолекулярное взаимодействие, чем в аргоне и жидком натрии.

3. Одинаковые, в пределах ошибок, коэффициенты диффузии D_2O , T_2O и $H_2^{18}O$, используемые в качестве изотопных меток, показывают, что в воде диффундируют или ОН группа или молекула воды как целая

4. Времена релаксации объемной и сдвиговой вязкости имеют порядок времен межмолекулярных колебаний

§ 6. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Метод ядерной магнитной релаксации

Возможность исследования структуры воды методами ЯМР обусловлена наличием у молекулы воды двух ядер водорода с отличным от нуля спином. Спин ядра водорода равен $1/2$. Сущность явления ЯМР состоит в резонансном поглощении электромагнитной энергии частоты ν_0 веществом, помещенным в магнитное поле достаточно высокой напряженности $H_0 = (10-25) \text{ кгс}$. В однородном магнитном поле два возможных положения спина протона становятся энергетически неравноценными. Энергия расщепления ΔE пропорциональна напряженности поля H_0 и магнитному моменту ядра μ

$$\Delta E = 2\mu H = \gamma \frac{h}{2\pi} H = h\nu_0,$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \chi_\nu),$$

где χ_ν — объемная магнитная восприимчивость вещества. Индуцированные синхронные переходы между уровнями вызываются радиочастотным полем, направленным перпендикулярно полю H_0 .

В магнитном поле H_0 , вследствие неравномерной заселенности энергетических уровней, соответствующих различным ориентациям магнитного момента ядра, образец оказывается намагниченным, и его состояние может быть охарактеризовано вектором ядерной макроскопической намагниченности M . Если в какой-либо момент времени этот вектор занимает произвольное положение в пространстве, например из-за возмущения, то в последующий момент времени целый ряд ре-

лаксационных процессов будет возвращать его в стационарное состояние. Скорость процессов релаксации будет определяться как свойствами ядер, так и физико-химическим состоянием вещества. Изучение скоростей релаксационных процессов позволяет сделать некоторые выводы относительно теплового движения молекул, различных процессах обмена и взаимодействия молекул. Ансамбль ядерных магнитных моментов принято называть системой спинов, а вещество, содержащее эти моменты, — решеткой.

Блох (1946) учел взаимодействие спинов протонов между собой и с другими степенями свободы вещества (решеткой). Взаимодействие между ядерными спинами и решеткой определяет условия релаксации системы возбужденных ядерных спинов к равновесию. Выделяющаяся при переходах с возбужденного на невозбужденный уровень энергия превращается в тепловую энергию решетки. Система уравнений, описывающих изменение ядерной намагниченности M во времени, учитывающей релаксационные процессы, имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} - \gamma (M_y H_z - M_z H_y) + \frac{1}{T_2} M_x &= 0, \\ \frac{dM_y}{dt} - \gamma (M_z H_x - M_x H_z) + \frac{1}{T_2} M_y &= 0, \\ \frac{dM_z}{dt} - \gamma (M_x H_y - M_y H_x) + \frac{1}{T_1} M_z &= \frac{1}{T_1} M_0,\end{aligned}$$

где M_x ; M_y ; M_z — проекции вектора ядерной намагниченности на оси координат, T_2 — время поперечной релаксации, T_1 — время продольной релаксации.

Ширина ядерно-резонансной спектральной линии определяется средним временем жизни ядер в возможных энергетических состояниях. Время жизни таких состояний зависит от интенсивности взаимодействия магнитных моментов ядер с решеткой (T_1 — время спин-решеточной релаксации) и между собой (T_2 — время спин-спиновой релаксации).

Для маловязких жидкостей обычно $T_1 \approx T_2$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = A\tau_{\text{вр}} + BN_0\tau_{\text{кол}}$$

Если $\tau_{\text{вр}} = \tau_{\text{кол}}$, то

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = (A + BN_0)\tau.$$

В воде при $T=25^\circ\text{C}$ $T_1 \neq T_2$, так как $T_1=3,5$ сек, а $T_2=2,7$ сек.

Большинство экспериментальных работ посвящено исследованию времени T_1 .

Релаксация к равновесию за счет взаимодействия с решеткой осуществляется в основном посредством возникновения локальных флуктуирующих магнитных полей в веществе. Эти поля индуцируют обратные вызванным возмущениям переходы между уровнями и способствуют установлению равновесия. Такие флуктуирующие поля могут возникать от движения другого протона в той же самой молекуле H_2O , а также от движения протона в соседних молекулах. Кроме того, если молекула вращается, то возникает флуктуирующее магнитное поле от вращения зарядов.

С учетом этих трех вкладов в эффект спин-решеточной релаксации

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_M + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{BH}} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{CB}}$$

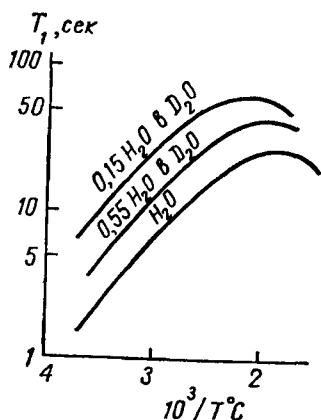


Рис 59 Зависимость T_1 от температуры в H_2O и в смесях H_2O с D_2O

Однако такое разделение T_1 на составляющие весьма условно. Экспериментально T_1 находят по эффекту насыщения. Зависимость T_1 от температуры для H_2O и коэффициента самодиффузии представлена в табл. 47 (Симпсон и Карр, 1958) и зависимость T_1 от температуры для смеси тяжелой и обычной воды на рис. 59, из которого видно, что T_1 начинает уменьшаться в воде при $T \sim 280^\circ\text{C}$.

Смит и Паулюс произвели разделение $T_1^{\text{ЭК}}$ на T_1^d — вклад за счет спин-дипольной релаксации и T_1^{CB} вклад, обязанный спин-вращательной релаксации

$$\frac{1}{T_1^{\text{ЭК}}} = \frac{1}{T_1^d} + \frac{1}{T_1^{\text{CB}}}$$

Причем они вполне резонно предположили, что $T_1^d \approx \tau_d$, и воспользовались соотношением, найденным для сферически симметричных молекул (Хуббарт, 1963)

$$\tau_d \cdot \tau_{\text{CB}} \approx \frac{I_0}{6kT},$$

где I_0 — момент инерции молекулы H_2O , а τ_d — время диэлектрической релаксации.

Оценка величины $\tau_{с.в}$ по формуле Хуббарта для H_2O при $T=280^\circ C$, $\tau_d=1,56 \cdot 10^{-13}$ сек и $I_0=2 \cdot 10^{-40}$ г/см² приводит к очень маленькому значению $\tau_{с.в}=5 \cdot 10^{-15}$ сек, которое не может быть связано с реальным процессом вращения. Таким образом, согласно оценкам Смита и Паулюса $\tau_{с.в} \ll \tau_d$ в H_2O при $T=T_h$. Для обычных жидкостей $\tau_{с.в}=\tau_d$ (т. е. время релаксации диэлектрической постоянной определяется временем вращения молекулы). Этот факт авторы рассматривают как еще одну аномалию H_2O . Несмотря на грубость выполненных оценок, их результаты четко показывают, что механизмы молекулярного взаимодействия в воде не похожи на механизмы молекулярного взаимодействия в других жидкостях.

Молекулярное рассеяние света

Исследование термодинамических флуктуаций ведет свое начало с работ Смолуховского (1908) и Эйнштейна (1910), посвященных теории рассеяния света на тепловых флуктуациях плотности. К возникновению флуктуаций плотности в жидкости приводит статистический характер теплового движения молекул. Релеевское светорассеяние вызывают флуктуации плотности и ориентаций в объемах, малых по сравнению с длиной световой волны.

Таблица 47

Зависимость коэффициента диффузии и времени спин-решеточной релаксации от температуры

$T, ^\circ C$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	$T_1, \text{ сек}$
0	0,97	1,59
5	1,16	1,88
10	1,36	2,20
15	1,58	2,55
20	1,85	2,95
25	2,13	3,37
30	2,46	3,82
35	2,79	4,30
40	3,14	4,76
45	3,52	5,27
50	3,94	5,77
55	4,37	6,78
60	4,82	6,81
65	5,30	7,36
70	5,78	7,91
75	6,27	8,49
80	6,81	9,10
85	7,26	9,70
90	7,75	10,30
95	8,20	10,95
100	8,65	11,55

Объем флуктуаций V^* . Если $\lambda = 5000 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, то V^* много меньше, чем $6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$.

Согласно теории Смолуховского — Эйнштейна экспериментально измеряемый коэффициент рассеяния — коэффициент Релея $R_{90} = \frac{I_{90}}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V}$, определяется соотношением

$$R_{90} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \langle \Delta \varepsilon^2 \rangle V^*, \quad (6.14)$$

где I_{90} — интенсивность света рассеянного под углом 90° , I_0 — интенсивность падающего света, r — расстояние от центра рассеивающего объема до точки наблюдения и V — объем рассеивающей системы. Величина $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle$ — средний квадрат флуктуаций диэлектрической проницаемости жидкости в оптическом диапазоне, где $\varepsilon = n^2$. Зависимость $\varepsilon(\rho)$ и $n(\rho)$ определяется формулами Клаузиуса — Мосотти и Лоренц — Лорентца.

Макроскопическая формула Лоренц — Лорентца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3M} \rho \alpha_m. \quad (6.15)$$

Если предположить, что короткодействующее взаимодействие молекул не влияет на поляризуемость, то

$$\alpha_m = N \alpha,$$

где N — число молекул в грамм-моле, а α — молекулярная поляризуемость.

Тогда

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = B \rho,$$

где B — постоянная.

Это уравнение представляет собой молекулярное уравнение Лоренц — Лорентца, в основе которого лежит предположение, что $n(\rho, T)$ и $\varepsilon(\rho, T)$ — функции только термодинамических параметров. В этом случае

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \langle \Delta \rho^2 \rangle + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \langle \Delta T^2 \rangle, \quad (6.16)$$

где

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle = kT \rho^3 \beta_t / V^*,$$

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V^*}$$

(Ландау и Лифшиц, 1951),

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 kT \rho^2 \beta_t / V^* + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{kT^2}{C_V}. \quad (6.17)$$

Очень часто в качестве независимых переменных используется не ρ , T , а ρ , S (где S — энтропия).

В этих переменных $\varepsilon(\rho, S)$ имеет вид

$$\langle \Delta \varepsilon^2(\rho, S) \rangle = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S^2 kT \beta_S / V^* + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{kT^2}{C_P \rho V^*} \quad (6.17')$$

и соответственно

$$R_{90} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left[\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S^2 kT \beta_S + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \frac{kT^2}{\rho C_P} \right]. \quad (6.18)$$

Таблица 48

Экспериментальные и теоретические значения для R_{90} и Δ и ряда величин, входящих в формулу (6.20), $\lambda = 4360 \text{ \AA}$

Вещество	$T, ^\circ\text{C}$	n_λ	$\beta_t \cdot 10^{12}, \text{ см}^2/\text{дин}$	$C, \text{ м/сек}$	$\beta_t^* \cdot 10^{12}, \text{ см}^2/\text{дин}$	$C^*, \text{ м/сек}$	$\Delta \cdot 10^2$	$R_{90}^{\text{ЭК}} \times 10^6, \text{ см}^{-1}$	$R_{90}^T \times 10^6, \text{ см}^{-1}$ (6.20)	Авторы экспериментальных данных $R_{90}^{\text{ЭК}}$
H_2O	25	1,340	45,5	1497	45,5	1497	0,05	2,18	2,59	Кратовил и др., 1965
CCl_4	23	1,472	108	923	92,3	1031	5	13,5	13,5	Белло, Гузман, 1966
C_6H_6	25	1,521	96,5	1298	84,2	1444	43	16,30	16,30	Классон, Омен, 1964
CH_3OH	20	1,333	121	1114	121	1102	5	6,1	5,9	Зацепина Л. П., Шахпаронов, 1960
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	1,366	109,5	1180	109,5		5,6	7,8	7,5	Шахпаронов и др., 1968

Первый член этого соотношения определяет коэффициент рассеяния света на адиабатических флуктуациях плотности, а второй — на изобарических флуктуациях плотности. Поляризованный свет, рассеянный на этих флуктуациях, остается полностью поляризованным. Гинзбург (1945) разделил $\Delta \varepsilon$ на две составляющие $\Delta \varepsilon(\rho, S)$ и $\Delta \varepsilon'$:

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon(\rho, S) + \Delta \varepsilon',$$

где $\Delta \varepsilon'$ определяется внутренними параметрами жидкости, характеризующими ее в неравновесном состоянии. Поляризованный свет, рассеянный на этих флуктуациях, деполяри-

зуется. Учет деполяризации приводит к следующему соотношению

$$R_{90}^n = R_{90} \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta},$$

где R_{90}^n — коэффициент Релея с учетом деполяризации, Δ — коэффициент деполяризации.

Как было показано Фабелинским (1957, 1965), второй член (6.18), зависящий от $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\rho$, составляет 2% от величины первого члена, т. е. рассеяние света на изобарических флуктуациях плотности много меньше, чем на адиабатических флуктуациях плотности.

Таким образом, уравнение Смолуховского — Эйнштейна может быть записано в виде

$$R_{90} = -\frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T kT \beta_t. \quad (6.19)$$

Основные трудности расчета R_{90} из этого соотношения связаны с тем, что экспериментальные данные относительно $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_T$, как правило, отсутствуют. Эйнштейн и Смолуховский для определения $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_T$ воспользовались формулой Лоренц — Лорентца и нашли, что

$$\rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T = (n^2 - 1) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right).$$

В этом случае формула (6.19) приобретает вид

$$R_{90}^n = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (n_\lambda^2 - 1)^2 \left(\frac{n_\lambda^2 + 2}{3} \right)^2 kT \beta_t \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta}. \quad (6.20)$$

Фабелинский (1965) предложил метод учета дисперсии β_t в гипер акустическом районе частот.

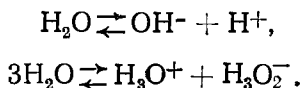
В табл. 48 представлены экспериментальные данные относительно R_{90} и Δ для ряда веществ и расчетные данные, полученные по формуле Эйнштейна — Смолуховского — Кабана, с учетом коэффициента сжимаемости по Фабелинскому. Как видно, вода обладает наименьшим значением коэффициента Релея и коэффициента деполяризации среди других веществ. Анализ данных табл. 48 показывает, что формула (6.20) оказывается очень точной для CCl_4 и C_6H_6 , в то время как отклонения от нее оказываются большими для спиртов и воды, соединений, образующих водородные связи. Причем в воде $R_{90}^T > R_{90}^{\text{ЭК}}$, а в спиртах $R_{90}^T < R_{90}^{\text{ЭК}}$. По-видимому, расхождение экспериментальных и теоретических значений обуслов-

лено тем, что в теории предполагается равенство поляризуемости молекулы в жидкости и в газе, что в жидкостях с водородными связями маловероятно. Очень маленькая величина $R_{90}^{\text{экс}}$ по абсолютному значению в воде определяется малой сжимаемостью воды, обусловленной ее структурой.

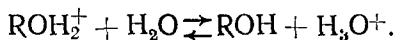
При использовании в качестве источников света лазеров был обнаружен целый ряд новых явлений, в основе которых лежит релеевское рассеяние света. Эти явления получили название вынужденного комбинационного рассеяния и основали новую область науки — нелинейную оптику. Нелинейная оптика затрагивает эффекты, определяемые изменениями во времени нелинейной части коэффициента поглощения света. Напряженность поля в световой волне при изучении эффектов вынужденного рассеяния света составляет $\sim 10^4 \div 10^8$ в/см. Такая световая волна изменяет состояние среды. Эксперименты показали, что и вынужденное молекулярное рассеяние света в воде также очень мало по сравнению с рассеянием света другими жидкостями (Фабелинский, 1969).

Вода как самодиссоциирующая среда

Вода, как и лед I, не является чисто молекулярной структурой. В высоко чистой воде и высоко чистом льду всегда имеет место процесс диссоциации молекулы H_2O на ионы



Первые доказательства существования специфических оксониевых частиц H_3O^+ были получены в работах Гольдшмидта и Оствальда (1894, 1895) по кислотному катализу реакции этерификации. В этих работах исследовалось тормозящее действие небольших количеств воды, добавленной в спиртовые растворы



Равновесие этой реакции смещено в сторону образования H_3O^+ из-за меньшего сродства RON к протону по сравнению с H_2O . В пользу существования иона оксония в виде H_3O^+ иона свидетельствовали также данные относительно теплоты гидратации протона и других одновалентных катионов, которые представлены в табл. 19. Теплота гидратации H^+ иона превышает теплоту гидратации других одновалентных ионов на ~ 100 ккал/моль. Грен (1962) рассчитал структуру иона H_3O^+ с помощью метода молекулярных орбит и валентных связей. Он получил оптимум суммарной энергии H_3O^+ в зависимости от угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ при $2\alpha = 120^\circ$. Изуче-

ние гидратов сильных кислот методом ПМР Ричардсом, Смитом и Какиути (Конуэй, 1967) подтвердило плоскую форму иона H_3O^+ в твердой фазе с Н—Н расстоянием, равным 1,72 Å, и О—Н расстоянием, равным 1,02 Å. В газовой фазе с помощью метода масс-спектропии был обнаружен ион H_3O^+ и ионы H_3O^+ , координирующие три молекулы воды (Конуэй, 1967).

Теплота гидратации иона гидроксила близка к теплоте гидратации иона Li^+ (табл. 49) и других одновалентных катионов. Тем не менее нам удалось показать, что в отличие от ионов щелочных металлов в результате гидратации иона OH^- в водных растворах гидроокисей щелочных металлов образуется новая кинетическая частица ион H_3O_2^- (Зацепина и Степанянц, 1970).

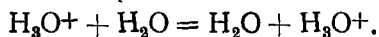
Таблица 49

Теплоты гидратации некоторых одновалентных ионов в водных растворах

Ион	H^+	Li^+	K^+	NH_4^+	OH^-	F^-	Br^-
Н, ккал/моль	276	131	92	87	111	94	63

Таким образом, в воде наряду с молекулами H_2O всегда присутствуют водные ионы. В табл. 50 представлены экспериментальные значения, характеризующие воду и лед как диссоциирующие среды. Из табл. 50 видно, что при плавлении на шесть порядков возрастает константа диссоциации молекулы H_2O , на четыре порядка — постоянная скорости диссоциации и на два порядка уменьшается постоянная скорости рекомбинации.

Подвижность H_3O^+ иона в воде приблизительно на порядок больше, чем подвижность ионов Li^+ и F^- (табл. 20, гл. 3). Это обстоятельство служит основанием для предположения особого механизма движения собственно водных ионов в воде по сравнению с чужеродными воде ионами. В основе большинства моделей движения H_3O^+ иона в воде лежит реакция обмена протоном между этим ионом и молекулой H_2O :



Конуэй, Боркис и Линтон (1956) оценили время жизни H_3O^+ иона из предположения, что он эстафетно движется по структуре воды, и получили значение $\tau = 0,024 \cdot 10^{-12}$ сек. Такое малое время жизни иона означало, что ион H_3O^+ как самостоятельная структурная единица не движется в воде, и его подвижность обусловлена исключительно обменом протона.

Свойство	Вода, $T=25^\circ\text{C}$	Лед, $T=-10^\circ\text{C}$
Константа диссоциации $K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$3,8 \cdot 10^{-22}$
Концентрация ионов $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.	$1,004 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$
Молекулярная концентрация H_2O , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	55,34	55,34
Электропроводность λ , $[\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}]$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Подвижность, $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Постоянная скорости диссоциации K_D , сек^{-1}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Постоянная скорости нейтрализации K_R , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$0,86 \cdot 10^{13}$
Теплота гидратации H^+ иона, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	276	
Теплота гидратации OH^- иона, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	111	

Однако позднее Мейбум (1961) определил время жизни H_3O^+ иона методом ЯМР и при $T=25^\circ\text{C}$ нашел, что этот ион живет существенно дольше, чем это думали раньше, а именно $1,7 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$. В настоящий момент для τ принято значение $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$ (Глик, 1966; Рабидо, 1967). Это означает, что ион H_3O^+ сравнительно долго живет до реакции обмена и его поведение в этом интервале времени нуждается в объяснении.

Первые измерения константы диссоциации молекулы H_2O были выполнены Аррениусом (1890—1893). Он использовал свою теорию гидролиза и экспериментальные данные относительно гидролиза в растворах. Скорость гидролиза зависит от концентрации H^+ и OH^- ионов. Кольрауш оценил значение $K_{\text{H}_2\text{O}}$ из данных по электропроводности чистой воды. Наиболее красивый метод определения постоянной диссоциации молекулы H_2O был рассмотрен выше (Эйген и Майер, 1958).

Совсем недавно Фишер и Барн (1970) измерили температурную зависимость K_{H_2O} в широком интервале температур. Их метод основан на измерении электропроводности водных растворов соли (BA) слабой кислоты (HA) и слабого основания (BOH) в смешанном растворе соли и кислоты (или основания).

В такой смеси будут присутствовать ионы H^+ , OH^- , B^+ , A^- и компоненты HA и BOH, находящиеся в равновесии. Для них справедливы соотношения

$$(H^+)(OH^-) = K_{H_2O}^0 (\gamma_{\pm}^{H_2O})^2 = K_{H_2O},$$

$$(H^+)(A^-)/(HA) = K_A^0 (\gamma_{\pm}^A)^2 = K_A,$$

$$(B^+)(OH^-)/(BOH) = K_B^0 (\gamma_{\pm}^B)^2 = K_B,$$

где K_s , K_A , K_B и K_{H_2O} соответственно константы диссоциации соли, кислоты, основания и воды.

Если имеет место образование ионных пар, т. е. растворы концентрированные, то

$$(B^+)(A^-)/(BA) = K_S^0 (\gamma_{\pm}^S)^2 = K_S.$$

Однако эти авторы работали с растворами, концентрация которых составляла 10^{-4} моля и для них можно было считать $K_S = 1$.

Кроме того, можно написать два соотношения для концентраций:

$$C_A \equiv C_{HA} + C_{BA} = (A^-) + (HA),$$

$$C_B \equiv C_{BA} + C_{BOH} = (B^+) + (BOH),$$

где C_{HA} , C_{BOH} и C_{BA} обозначены аналитические концентрации кислоты, основания и соли.

На основании электронейтральности

$$(H^+) + (B^+) = (A^-) + (OH^-).$$

В таком растворе электропроводность определяется концентрацией и электропроводностью присутствующих ионов:

$$\lambda^* = (H^+) \lambda_A^i + (OH^-) \lambda_{BOH}^i + [(B^+) - (OH^-)] \lambda_S^i,$$

где

$$\lambda_x^i = (\lambda_x^0)^2 / [\lambda_x^0 + (\alpha \lambda_x^0 + \beta) \sqrt{\mu}].$$

Величина λ_x^i рассчитывается на основании известных значений предельных эквивалентных электропроводностей и ионных сил, а α и β рассчитываются для каждой температуры из физических постоянных воды. Используя представленные выше соотношения, получается окончательно

$$\lambda^* = (H^+) \lambda_A^i + \frac{K_{H_2O} \lambda_{ВОН}^i}{(H^+)} + \left[\frac{K_A C_A}{(H^+) + K_A} - (H^+) \right] \lambda_S^i.$$

Полученные таким образом значения K_W для растворов $NH_4OAc-HOAc$ концентрации от 10^{-7} до 10^{-3} моля представлены на рис. 60, откуда видно, что константа диссоциации

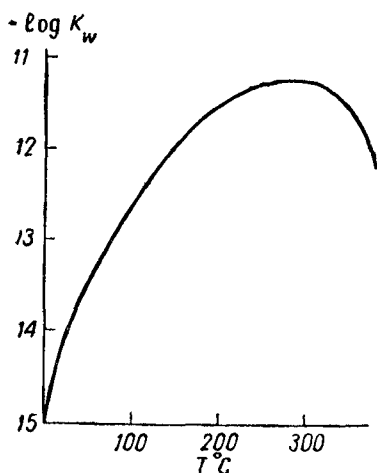


Рис 60. Зависимость $\log K_W$ от температуры

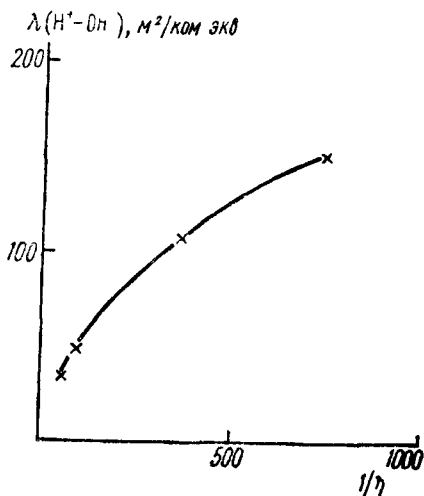


Рис 61. Зависимость предельной суммарной электропроводности $\lambda(H^+ + OH^-)$ от $1/\eta$ в H_2O

растет с ростом температуры до $T \approx 200^\circ C$. Начиная с температур $\sim 300^\circ C$, константа диссоциации начинает резко уменьшаться. Кривая зависимости $-\log K_W$ от $T^\circ C$ очень похожа по характеру зависимости на кривую T_1 от $T^\circ C$ (рис. 59). Очень интересно исследование в связи с этим зависимости K_W от $T^\circ C$ в смесях H_2O и D_2O . Так как K_W обусловлена протонным беспорядком (переходами протонов от молекулы к молекуле), то интересно исследовать зависимость T_1 от $T^\circ C$ во льдах II, IX, VII, в которых нет ионных дефектов.

В табл. 51 представлены данные работы Квиста и Маршалла (1965) для предельной эквивалентной электропроводности ионов H^+ , OH^- и их суммарной электропроводности.

На рис. 61 представлена зависимость $\lambda^0(H^+ + OH^-)$ от $1/\eta$, откуда видно, что между этими величинами нет прямой пропорциональности. Этот факт свидетельствует в пользу того, что элементарная теория движения ионов во внешнем поле не приложима к водным ионам.

Анализ температурной зависимости электропроводности воды и водных растворов при бесконечном разведении пока-

зывает, что различие в подвижности водных и чужеродных ионов в воде с ростом температуры растет (Фрэнк, 1956). Этот экспериментальный факт также нуждается в объяснении.

Таблица 51
Зависимость электропроводности от
температуры, $\text{м}^2 \text{ком}^{-1} \text{экв}^{-1}$

$T, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{H}^+}^\circ$	$\lambda_{\text{OH}^-}^\circ$	$\lambda^\circ (\text{H}^+ + \text{OH}^-)$
0	22,5	10,5	33,0
18	31,5	17,1	48,6
25	34,98	19,83	54,81
100	63,4	44,7	108,1
200	82,4	70,1	152,5
300	89,4	81,2	171,5

§ 7. ВОДА D_2O

Электронная конфигурация молекулы D_2O мало отличается от электронной конфигурации молекулы H_2O . Изменение массы не влияет непосредственно на силовое поле и расстояния OH и OD , а также углы HOH и DOD во льду I практически одинаковы (гл. 3).

Увеличение массы легкого атома в молекуле D_2O , однако существенно сказывается на увеличении приведенной массы всей молекулы:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2mM}{2m + M} \approx 2m, \quad \mu_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{4mM}{4m + M} \approx 4m.$$

Это обуславливает изменение частот всех колебаний молекулы, и в том числе и нулевых колебаний

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f}{\mu_{\text{OH}}} \right)^{1/2},$$

где μ_{OH} — приведенная масса OH группы

$$\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OD}} \sqrt{2}.$$

Изменение частоты нулевых колебаний сказывается на величине энергии дисперсионного межмолекулярного взаимодействия (гл. 2)

$$U = - \frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha^2}{r^6}.$$

Поляризуемость молекулы α зависит от частот электронных переходов. Энергия электронных переходов (согласно теории Бора) определяется разностью энергий стационарных орбит $\Delta E = h\nu$:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right),$$

где n_i и n_k — квантовые числа, характеризующие различные электронные состояния, R — постоянная Ридберга, которая зависит от массы ядра $\left(R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_0}{M}} \right)$, где m_0 — масса электрона, M — масса ядра, $R_\infty = \frac{m_0 e^4}{4\pi \hbar^3 c}$.

Переход от водорода к дейтерию приводит к увеличению постоянной Ридберга, т. е. к увеличению энергий электронных переходов и, следовательно, к уменьшению поляризуемости дейтерия по сравнению с водородом. Таким образом, дисперсионная энергия взаимодействия молекул при замене Н на D уменьшается. Все соединения углеводородов при замене Н на D характеризуются более высоким давлением пара над чистой жидкостью, увеличенной сжимаемостью, меньшей энтальпией парообразования и т. д.

Для соединений, образующих водородные связи, молекулярное взаимодействие определяется атомной поляризуемостью молекулы, как это было показано в гл. 4, амплитудами колебаний легких атомов.

Поляризуемость и сверхполяризуемость водородной связи растет с уменьшением частот атомных колебаний или туннельных переходов протонов (Цундель, 1971). В связи с этим водородные связи в D_2O оказываются более прочными, чем в H_2O . Это справедливо для всех соединений, образующих межмолекулярные водородные связи.

При этом энтальпия парообразования растет, давление пара над жидкостью понижается. Так, $P_{D_2O} < P_{H_2O}$ вплоть до $T = 225^\circ C$, где P_{D_2O} — давление пара над D_2O , а P_{H_2O} — давление пара над H_2O .

При $T = 25^\circ C$ у D_2O давление пара на 15% ниже, чем у H_2O , и энтальпия парообразования больше на 330 кал/моль.

Вода D_2O обладает большей вязкостью, чем H_2O , меньшими коэффициентами самодиффузии и т. д. Все кинетические параметры в D_2O меньше, чем в H_2O , так как в D_2O меньше частоты, атомных колебаний легкого атома (гл. 3, 4).

Ниже представлены частоты атомных колебаний атомов Н и D во льду и воде:

Т, °С	$\omega_H, \text{см}^{-1}$	$\omega_D, \text{см}^{-1}$	ω_H/ω_D
10	710	530	1,34
— 15	800	590	1,36
— 55	820	610	1,35
—170	850	630	1,35

С ростом температуры частоты атомных колебаний уменьшаются, а амплитуды растут (гл. 3, 4) и колебания становятся все более ангармоническими. В твердом теле до плавления амплитуды атомных колебаний можно рассматривать в основном как гармонические с введением поправок на ангармоничность. В жидкости с плавлением изменяется характер межмолекулярных колебаний. Они становятся полностью ангармоническими. Ангармоничность колебаний атомов D больше, чем H, так как на колебания атомов D большее влияние оказывает их связь с атомами кислорода и его атомными колебаниями. Колебания атомов кислорода сильнее сказываются на колебаниях атомов дейтерия, чем водорода. В связи с этим теплоемкость тяжелой воды больше, чем легкой, так как для ангармонических колебаний не имеет место соотношение между потенциальной энергией и кинетической, справедливое для гармонического осциллятора, и на возбуждение каждой степени свободы ангармонического осциллятора требуется большая энергия, чем на возбуждение степени свободы гармонического осциллятора.

В главе 5 почти всюду приведены и проанализированы данные для D₂O.

Растворяющая способность тяжелой воды меньше, чем легкой. Для экзотермических реакций количество тепла, выделяемое в процессе реакции в D₂O, больше, чем в H₂O, а при эндотермических реакциях тепла в результате реакции поглощается больше в D₂O, чем в H₂O. Все процессы нейтрализации в тяжелой воде идут быстрее, а все процессы диссоциации в тяжелой воде происходят более медленно. Это связано с тем, что константа скорости рекомбинации больше в тяжелой воде, а постоянная скорости диссоциации больше в легкой воде (гл. 5).

Выводы

Исследование характера межмолекулярного взаимодействия методом ЯМР, исследование молекулярного рассеяния света и исследование процесса диссоциации молекулы H₂O на ионы показывают, что в жидкой воде очень сильно как ближкодействие, так и дальноедействие. В самом деле большие амплитуды колебаний отдельных атомов делают моле-

кулу H_2O в воде непохожей на молекулы других жидкостей по характеру взаимодействия с ближайшими соседями, о чем свидетельствуют данные о временах релаксации протона в воде, соотношения между электропроводностью и вязкостью. Диссоциация молекулы H_2O на ионы также свидетельствует в пользу сложного характера межмолекулярного взаимодействия ближайших соседей в жидкой воде.

Таким образом, процесс сильного специфического межмолекулярного взаимодействия в воде растет вплоть до температур $\sim 550^\circ\text{K}$ и характеризуется временем спин-решеточной релаксации протона в воде. Выше $T=500^\circ\text{K}$ величина T_1 начинает быстро убывать, при этом уменьшаются процессы диссоциации молекул. Процесс перехода от аномального характера взаимодействия к обычному осуществляется довольно резко, как это видно из кривой зависимости T_1 от T .

Дальное действие межмолекулярного взаимодействия важно для процессов молекулярного рассеяния света. Однородность воды в области видимого света, с одной стороны, и неоднородность в области частот $\sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ обуславливается дисперсионным дальнедействующим взаимодействием, определяемым большой анизотропной поляризуемостью молекул H_2O в жидкой воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На протяжении шести глав этой книги описывались «аномальные» свойства воды и льдов. Всюду делалась попытка показать, что удивительные свойства этих веществ можно назвать просто замечательными, если проанализировать структуру молекулы H_2O , особенности водородных связей, которые она образует с подобными себе молекулами, и сопоставить их со свойствами конденсированных фаз H_2O . Протонный беспорядок в конденсированных фазах H_2O , большие амплитуды колебаний атомов водорода поперек линии водородной связи, изгибание водородных связей в структурах H_2O определяют самосогласованную структуру льдов и воды.

В свою очередь нарушение самосогласованной структуры однородной жидкой воды введением чужих молекул уже в очень малых концентрациях $\sim (10^{-9})$ приводит к изменению характера межмолекулярного взаимодействия в воде и в определенной области малых концентраций может привести к нелинейной зависимости свойств раствора от концентрации растворенного вещества.

Совершенно очевидно, что изложенный выше подход нуждается в дальнейшем развитии и углублении и далек от завершения.

Соотношения между различными единицами энергии

Единицы	Эрг/молекула	Дж/моль	Кал/моль	Эв/молекула	См ⁻¹
Эрг/молекула	1	$6,0232 \cdot 10^{16}$	$1,4396 \cdot 10^{16}$	$6,2420 \cdot 10^{11}$	$5,0348 \cdot 10^{15}$
Дж/моль	$1,6602 \cdot 10^{-17}$	1	0,2390	$1,0363 \cdot 10^{-5}$	$8,3590 \cdot 10^{-2}$
Кал/моль	$6,9465 \cdot 10^{-17}$	4,1840	1	$4,3360 \cdot 10^{-5}$	0,3497
Эв/молекула	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	96 495	23 063	1	8,066
См ⁻¹	$1,9862 \cdot 10^{-16}$	11,931	2,8593	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	1

Некоторые постоянные в различных единицах

Постоянная	Символ	Коэффицицент	СИ	СГС
Скорость света в вакууме	<i>c</i>	2,997925	10^8 м·сек ⁻¹	10^{10} см·сек ⁻¹
Элементарный заряд	<i>e</i>		$1,60210 \cdot 10^{-19}$ Кл	$4,80288 \cdot 10^{-10}$
Число Авагадро	<i>N</i>	6,02252	10^{23} моль ⁻¹	10^{23} моль ⁻¹
Постоянная Планка	<i>h</i>	6,6748	10^{-34} Дж·сек	10^{-27} эрг·сек
	$\hbar$	1,0545	10^{-34} Дж·сек	10^{-27} эрг·сек
Газовая постоянная	<i>R</i>	8,3143	Дж·моль ⁻¹ град ⁻¹	10^7 эрг·моль ⁻¹ град ⁻¹
Постоянная Больцмана	<i>K</i>	1,3805	10^{-23} Дж/град	10^{-16} эрг/град

ЛИТЕРАТУРА

- Adamson A. W., Irani R. R. «J. Am. Chem. Soc.», **79**, 2967, 1957.
Amdur I. et al. «J. Chem. Phys.», **27**, 527, 1957.
Алцибеева и др. Химия и термодинамика растворов. Изд-во ЛГУ, 1964.
Auty R. P., Cole R. H. «J. Chem. Phys.», **20**, 1309, 1952.
Anderson R. G., Symons M. C. R. «Trans. Farad. Soc.», **65**, 2550, 1965.
Bain R. W. National Engineering Laboratory Steam. Tables. Edinburgh, 1964.
Банн Ч. Кристаллы. М., «Мир», 1970.
Barnes W. H. «Proc. R. Soc.», **A125**, 670, 1929.
Beaumont R. H., Chihara H. and Morrison J. A. «J. Chem. Phys.», **34**, 1456, 1961.
Bell S. «J. mol. Spectrosc.», **16**, 205, 1965.
Bello A., Guzman G. M. «Europ. Polymer. J.», **2**, 79, 1966.
Ben-Naim A. «J. Chem. Phys.», **50**, 404, 1969.
Bernal J. D. «Nature», **183**, 141, 1959.
Bernal J. D. «Nature», **185**, 68, 1960.
Bernal J. D., Fowler R. H. «J. Chem. Phys.», **1**, 515, 1933.
Bertie J. E., Whalley E. «J. Chem. Phys.», **40**, 1637, 1646, 1660, 1964.
Bertie J. E., Whalley E. «J. Chem. Phys.», **46**, 1271, 1967.
Bjerrum N. «K. danske Vidensk—Selsk. Skr.», **27**, 1, 1951.
Bjerrum N. «Science», **115**, 385, 1952.

- Blackman M., Lisgarten N. D. «Adv. Phys.», 7, 189, 1958.
- Blandamer M. J., Hidden N. J., Morcom K. W. «Trans. Farad. Soc.», 65, 2633, 1969.
- Blickes H. et al. «Phys. Kondens. Materie», 4, 375 (1966).
- Bloch F. «Phys. Rev.», 70, 460, 1946.
- Bloembergen N. «Phys. Rev.», 73, 679, 1948.
- De Boer J. «Physica's Grav.», 9, 363, 1942.
- De Boer J. et al. «Phys. Rev.», 90, 1021, 1953.
- Brockhause. «Nuovo Cimento», 45, 9, 1958.
- Bridgman P. W. «Proc. Am. Acad. Arts. Sci.», 47, 441, 1912.
- Bridgman P. W. «J. Chem. Phys.», 5, 964, 1937.
- Bullemmer B. H. et al. in Physics of Ice Ed. Riehl. N.Y., 1969, p. 416.
- Буланин М. О. «Оптика и спектроскопия», 2, 557, 1957.
- Де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М., ИЛ, 1962.
- Campbell J. A., Hildebrand J. H. «J. Chem. Phys.», 11, 330, 1943.
- Cartwright C. H. «Phys. Rev.», 49, 470, 1936.
- Carr H. Y., Purcell E. M. «Phys. Rev.», 94, 630, 1954.
- Claesson S., Ohman J. «Arkiv kemi», 23, 69, 1964.
- Claydon C. R., Segal G. A. «J. Chem. Phys.», 54, 3799, 1970.
- Connolly J. W. D., Sabin J. R. «J. Chem. Phys.», 56, 5529, 1972.
- Collie C. H., Hasted J. B. and Riston D. M. «Proc. Phys. Soc.», 60, 145, 1948.
- Coulson C. A., Danielsson O. «Arkiv Fys.», 8, 239, 245, 1954.
- Coulson C. A., Glaeser R. M. «Trans. Farad. Soc.», 61, 389, 1965.
- Coulson C. A. Hydrogen bonding. London, 1959 ed. D. Hadzi.
- Cribier D., Jacrot B. Inelastic scattering of Neutrons in solids and liquids. Vienna, 1960, p. 347.
- Cross P. C. et al. «J. Am. Chem. Soc.», 59, 1134, 1937.
- Danford M. D., Levy H. A. «J. Am. Chem. Soc.», 84, 3965, 1962.
- Davies M. «J. Chem. Educ.», 46, 17, 1969.
- Debye P., Menke H. «Physik Z.», 31, 797, 1930.
- Decroly J. C. et al. Helv. Phys. Acta, 30, 465, 1957.
- Delsemme A. H., Wenger A. «Science», 167, 44, 1970.
- Dengel O., Riehl N. «Phys. Kondens. Materie», 1, 191, 1963.
- Dengel O. et al. «Phys. Kondens. Materie», 1, 58, 1963.
- Devell L. «Acta Chem. Scan.», 16, 2177, 1962.
- Douglass D. C., McCall D. W. «J. Chem. Phys.», 31, 569, 1959.
- Dorsey N. E. Properties of ordinary water—substance. N.Y., 1940.
- Dowell L. G., Rinfret A. P. «Nature», 188, 1144, 1960.
- Eigen M. L. et al. Ber Bunsen Ges., 68, 19 (1964).
- Eigen M., de Maeyer L. «Proc. R. Soc.», A247, 505, 1958.
- Eigen M. «Angew. Chem.», 3, 1, 1964.
- Einstein A. «Ann. Phys.», 33, 1275, 1910.
- Eisenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Oxford, 1968.
- Eisenberg D. «Angew. Chem. (Int. edu.)», 3, 1, 1964.
- Ellison F. O., Shull H. «Chem. Phys.», 23, 2348, 1955.
- Errera F. «J. Physique Rad.», 5, 304, 1924.
- Erwin K., Baumgartner G. «J. Phys. Chem.», 75, 1195, 1971.
- Falk M., Giguere P. A. «Can. J. Chem.», 35, 1195, 1957.
- Fisher J., Barnes H. L. «J. Phys. Chem.», 76, 90, 1972.
- Fishman E. et al. «J. Phys. Chem.», 69, 3671, 1965.
- Fox J. J., Martin A. E. «Proc. Roy. Soc.», A174, 234, 1940.
- Frank H. S., Wen W. Y. «Discuss. Faraday Soc.», 24, 133, 1957.
- Frank H. S. In «Chemical Physics of Ionic Solutions». Ed. B. F. Conway Wiley, 1966.
- Franks F., Ives D. J. G. «Quart Rev.», 20, 1, 1966.
- Franks F. Physico-chemical processes in mixed aqueous solvents. London, 1967.

- Friedman A. S., Haar L. «J. Chem. Phys.», 22, 2051, 1954.
 Фабелинский И. А. УФН, 63, 354, 1957.
 Фабелинский И. А. УФН, 98, 441, 1969.
 Ферми Э. Молекулы и кристаллы. М., ИЛ, 1947.
 Фишер И. З. Структура и роль воды в живом организме. М., ИЛ, 1970, стр. 34.
 Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.
 Френкель Я. И. Статистическая физика. Л., изд-во АП СССР, 1948.
 Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л., Изд-во АН СССР, 1945.
 Gillespie H. «J. Chem. education», 40, 295, 1963.
 Гинзбург В. Л. «Изв. АН СССР», сер. физ., 9, 174, 1945.
 Giaque W. F., Stout J. W. «J. Am. Chem. Soc.», 58, 1144, 1936.
 Glaeser R. M. and Coulson C. A. «Trans. Faraday Soc.», 61, 389, 1965.
 Glick R. E. and Temari K. C. «J. Chem. Phys.», 44, 546, 1966.
 Goldschmidt V. M. «Ber. dtsh chem. Ges.», 28, 3218, 1895.
 Gränicher H. et al. «Discuss. Farad. Soc.», 23, 50, 1957.
 Graupner K. and Winter E. R. S. «J. Chem. Soc.», 11, 45, 1952.
 Grant E. H. et al. «J. Chem. Phys.», 26, 156, 1957.
 Grahm R. «Arkiv. Fysik», 21, 1, 1962.
 Hambell F. et al. «Helv. Phys. Acta», 26, 17, 1953.
 Harris F. E. and Alder B. J. «J. Chem. Phys.», 21, 1031, 1953.
 Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. N. Y., 1950.
 Higashi A. Physics of ice edited by Riehl, N. Y., 1969, p. 197.
 Hildebrand J. H. «Science», 90, 1, 1939.
 Hildebrand J. H. «Disc. Farad. Soc.», 15, 9, 1953.
 Hildebrand J. H., Morrel W. E. «Science», 80, 125, 1934.
 Heltenorth H. and Klinger in «Physics of Ice» ed. Riehl, N. Y., 1969, p. 579.
 Гиршфельдер Дж., Кертисс Е., Берд О. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
 Hornig D. F. «Disc. Farad. Soc.», 9, 115, 1950.
 Hornig D. F., Schults J. W. «J. Phys. Chem.», 65, 2131, 1961.
 Hornig D. F. «J. Chem. Phys.», 40, 3119, 1964.
 Hubbard P. S. «Phys. Rev.», 131, 1155, 1963.
 Гурьянова Е. Н. Водородная связь. М., «Наука», 1964.
 Itagaki K. «J. Phys. Soc. Japan», 19, 1081, 1964.
 Ives D. J. G. and Lemon T. H. RIC Rev., 1, 62, 1968.
 Jaccard C. In Physics of snow and Ice. Ed. H. Oura Sapporo, 1967, p. 173.
 Johnstone J. N. L. Proc. Trans. Nova Scotian Instr. Sci., 13, 126, 1912.
 Кас М., Uhlenbek G. E., Hammer P. C. «J. Math. Phys.», 4, 216, 1963.
 Kamb B. in Water an aqueous solutions edited by R. A. Horne, 1972, p. 9.
 Kamb B. «Acta Crystallogr.», 17, 1437, 1964.
 Kamb B. et al. «Acta Crystallogr.», 22, 706, 1967.
 Kamb B. «J. Chem. Phys.», 43, 3917, 1965.
 Kamb B., Datta S. K. «Nature», 187, 140, 1960.
 Keyes F. G. «Trans. Am. Soc. mech. Engrs.», 78, 555, 1958.
 Keyes F. G. «J. Chem. Phys.», 17, 293, 1949.
 Kell G. S. «J. Chem. engng. Data», 12, 66, 1967.
 Kielich S. «Physica» 31, 444, 1965.
 King G. W. «J. Chem. Phys.», 11, 27, 1943.
 Kirkwood J. G. «J. Chem. Phys.», 7, 911, 1939.
 Kirkwood J. G. «J. Chem. Phys.», 3, 300, 1935.
 Кисловский Л. Д. В сб.: «Структура и роль воды в живом организме», т. 2. Изд-во ЛГУ, 1970.
 Корр М. et al. «J. Chem. Phys.», 43, 2965, 1965.
 Kawasaki K., Oppenheim I. «Phys. Rev.», 139A, 1763, 1965.
 Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965.
 Конуэй Б. Е. Современные аспекты электрохимии. М., «Мир», 1967, стр. 55.

- Краснов К. С. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., «Химия», 1968.
- Kratohvil J. P. et al. «J. Chem. Phys.», 43, 914, 1965.
- Kuhn W. and Thurkauf M. «Helf. chim. Acta», 41, 938, 1958.
- Lamb L. and Turney A. «Proc. Phys. Soc.» (London), 62B, 272, 1949.
- Ландау Л. и Лифшиц Е. Статистическая физика. М.—Л., Физматгиз, 1951.
- Lawrence D. et al. «J. Phys. chem.», 75, 2016, 1971.
- Leadbetter A. J. «Proc. R. Soc.», A287, 403, 1965.
- Linnett J. W. «The electron structure of molecules». London, 1964.
- Литовиц Т., Дэвис К. Физическая акустика. М., «Мир», 1968.
- Litovits T. A. «J. appl. Phys.», 26, 816, 1955.
- Lind J. E. and Gringley J. T. «J. Chem. Phys.», 54, 3983, 1971.
- London F., Eisenschitz R. «Z. Physik», 60, 491, 1930.
- London F. «Z. Physik», 63, 245, 1930.
- Лондон Ф. УФН, 17, 421, 1937.
- Longworth. «J. Phys. Chem.», 64, 1914, 1960.
- Lonsdale K. «Proc. R. Soc.», A247, 424, 1958.
- Luck W. «Discuss. Faraday Soc.», 43, 115, 1967.
- Luck W. Ber Bunsenges. Physik Chem., 69, 622, 1965.
- Мандельштам Л. И. ЖРФХО, 58, 381, 1926.
- Margenau H. and Myers V. W. «Phys. Rev.», 66, 307, 1944.
- Maxwell J. K. «Phil. Mag.», 35, 129, 185, 1868.
- Mc. Call D. W., Douglass D. G. «J. Chem. Phys.», 31, 1555, 1959.
- Mc. Call D. W., Douglass D. G. «J. Phys. Chem.», 71, 987, 1967.
- Mc. Clellan A. L. Dipole Moments. San—Francisco, 1963.
- Meiboom S. «J. Chem. Phys.», 34, 375, 1961.
- Megaw H. D. «Nature Lond.», 134, 900, 1934.
- Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М., ИЛ, 1962.
- Morell W. E., Hildebrand J. H. «Science», 80, 125, 1934.
- Myers V. W., Margenau H. «Phys. Rev.», 66, 307, 1944.
- Nowak E. S., Luley P. E. «J. Heat. Transfer.», 83c, 1, 14, 1961.
- Onseger L. «J. Chem. Phys.», 2, 599, 1934.
- Onseger L. «J. Am. Chem. Soc.», 4, 58, 1486, 1936.
- Олдер Б., Хувер У. Физика простых жидкостей. М., «Мир», 1971, стр. 81.
- Oliver G. D., Grisard G. W. «J. Am. Chem. Soc.», 78, 561, 1956.
- Ostwald Z. «J. pract. Chem.», 30, 39, 1884.
- Orr W. L. G., Butler J. A. V. «J. Chem. Soc.», 1273, 1935.
- Owen B. and Miller R. C. «J. Phys. Chem. Ithaca», 65, 2065, 1961.
- Owston P. G. «Adv. Phys.», 7, 171, 1958.
- Palmieri F. et al. «Biochem.», 17, 230, 1970.
- Partington J. R., Hadson R. E. et al., «Nature», 169, 583, 1952.
- Pauling L. «J. Am. Chem. Soc.», 57, 2680, 1935.
- Pauling E. Hydrogen bonding ed. D. Hadzi. Pergamon Press, London, 1959.
- Peterson S. W., Levy H. A. «Acta Crystallogr.», 10, 70, 1957.
- Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
- Полинг Л. Природа химической связи. М., «Мир», 1960.
- Pople J. A. «Proc. R. Soc.», A205, 163, 1951.
- Pople J. A. et al. «J. Chem. Phys.», 47, 2026, 1967.
- Pruppacher H. R. «J. Chem. Phys.», 56, 101, 1972.
- Прохоренко В. К., Фишер И. З. ЖФХ, 33, 1852, 1959.
- Rabideau S. W. and Hecht H. G. «J. Chem. Phys.», 47, 544, 1967.
- Rabideau S. W. and Finch E. D. «Physics of Ice» edited by Riehl. N. Y., 1969, p. 59.
- Рабинович И. Б. Водородная связь. М., «Наука», 1964, стр. 50.
- Ray B. S. «Z. Physik», 78, 74, 1932.
- Rice S. A., Gray P. «Statistical mechanics of simple liquids», N. Y., 1965.

- Roothaan G. J. «Rev. Mod. Phys.», **23**, 69, 1951.
 Roothaan C. J. «Rev. Mod. Phys.», **32**, 179, 1960.
 Rowlinson J. S. Liquids and Liquid Mixtures, London, 1959.
 Rowlinson J. S. «Trans. Farad. Soc.», **47**, 120, 1951.
 Sacadis B. C., Coates J. «AIChE J.», **2**, 1975, 1955.
 Sakamoto M. et al. «J. Phys. Soc. Japan», **17**, Supp. B-11, 370, 1962.
 Самойлов О. Я. ЖФХ, **20**, 1411, 1946.
 Shibata S., Bartell L. S. J. «Chem. Phys.», **42**, 1147, 1965.
 Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М., «Мир», 1971.
 Simpson J. H., Carr H. Y. «Phys. Rev.», **111**, 1201, 1958.
 Скофилд И. В. сб.: «Физика простых жидкостей». М., «Мир», 1971, стр. 193.
 Smith D. W. G., Powles J. G. «Molecular Physics», **10**, 451, 1966.
 Smoluchowsky M. «Ann. Phys.», **25**, 205, 1908.
 Соколов Н. Д. ДАН СССР, **58**, 611, 1947.
 Stewart G. W., Marron R. M. «Phys. Rev.», **30**, 232, 1927.
 Steinmann A. «Helv. Phys. Acta», **30**, 553, 1957.
 Stogrin D. E. and Stogrin A. P. «Mol. Phys.», **38**, 690, 1960.
 Stockmayer W. H. «J. Chem. Phys.», **9**, 398, 1941.
 Stokes R. H., Mills R. «International Encyclopedia of physical chemistry and chemical physics», **3**. Oxford, 1965, p. 74.
 Sutherland W. «Phil. Mag.», **36**, 507, 1893.
 Шахраонов М. И. и др. «Вестн. Моск. ун-та», сер. химия, № 2, 24, 1968.
 Tammann G. «Annln. Phys.», **2**, 1, 1900.
 Томпсон М. УФН, **99**, 297, 1969.
 Траппанiers et al. «Phys. letter.», **18**, 256, 1965.
 Тулинов А. Р. и др. «Phys. Lett.», **18**, 304, 1965.
 Uhlenbeck G. E. et al. «J. Math. Phys.», **4**, 216, 1963.
 Vand V., Senior W. A. «J. Chem. Phys.», **43**, 1878, 1965.
 Verwey E. J. W. «Recl. Trav. Chem.», **60**, 887, 1941.
 Vineyard G. H. «Phys. Rev.», **110**, 999, 1958.
 Wall T. T., Hornig D. F. «J. Chem. Phys.», **43**, 2079, 1965.
 Waldron R. D. «J. Chem. Phys.», **26**, 809, 1957.
 Walrafen G. E. «J. Chem. Phys.», **44**, 1546, 1966.
 Walrafen G. E. «J. Chem. Phys.», **36**, 1035, 1962.
 Wang J. H. «J. Phys. Chem. Ithaca», **69**, 4412, 1965.
 Wang J. H. et al. «J. Am. Chem. Soc.», **75**, 466, 1953.
 Whalley E. et al. «J. Chem. Phys.», **40**, 1637, 1646, 1660, 1964.
 Whalley E. et al. «J. Chem. Phys.», **45**, 3976, 1966.
 Whalley E. et al. «J. Chem. Phys.», **48**, 2362, 1968.
 Whalley E. Physics of Ice edited by N. Riehl. N. Y., 1969, p. 19.
 Weston R. E. «Spectrochim. Acta», **18**, 1257, 1962.
 Worley J. D., Klotz I. M. «J. Chem. Phys.», **45**, 2868, 1966.
 Wilson A. H. Thermodynamics and statistical mechanics, Cambridge, 1957.
 Workman E. J., Reynolds S. E. «Phys. Rev.», **78**, 254, 1950.
 Workman E. J. et al. «Phys. Rev.», **94**, 1073, 1954.
 Зацепина Г. Н. «Биофизика», **12**, 69, 1967.
 Зацепина Г. Н. ЖСХ, **211**, 1969.
 Зацепина Г. Н. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1970.
 Зацепина Г. Н., Степанянц Г. У. ЖСХ, **11**, 215, 1970.
 Зацепина Г. Н. ЖСХ, **12**, 969, 1971.
 Зацепина Л. П., Шахраонов М. И., «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., № 9, 160, 1967.
 Зацепина Г. Н. ЖФХ, **47**, вып. 8, 2005, 1973.
 Zimmermann R., Pimental G. C. Advances molecular spectroscopy. N. Y., 1962.
 Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., «Мир», 1972.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Молекула H_2O	8
§ 1. Формула и изотопный состав	8
§ 2. Энергия	8
§ 3. Размеры и форма	14
§ 4. Электрические свойства	18
§ 5. Колебательные частоты молекулы	19
<i>Заключение</i>	24
Глава 2. Свойства пара	25
§ 1. Силы межмолекулярного взаимодействия	25
§ 2. Уравнения состояния реального газа	35
§ 3. Термодинамические свойства	41
§ 4. Вязкость	46
<i>Заключение</i>	47
Глава 3. Свойства льдов	48
§ 1. Лед I	51
§ 2. Другие льды	68
<i>Заключение</i>	79
Глава 4. Водородная связь	81
§ 1. Условия образования	81
§ 2. Свойства атомов, образующих водородную связь	82
§ 3. Методы вычисления энергии	85
§ 4. Полуэмпирические потенциальные функции	86
§ 5. Температурная зависимость энергетических характеристик водородной связи	90
<i>Заключение</i>	91
Глава 5. Жидкое состояние	94
§ 1. Различные подходы к решению проблемы жидкого состояния	94
§ 2. Структура жидкости	98
§ 3. Плавление	102
<i>Заключение</i>	103
Глава 6. Свойства жидкой воды	104
§ 1. Радиальная функция распределения молекул	104

§ 2. Спектральные данные	106
§ 3. Термодинамические свойства	110
§ 4. Статическая диэлектрическая постоянная	118
§ 5. Явление переноса	122
§ 6. Некоторые экспериментальные методы исследования процессов молекулярного взаимодействия	145
§ 7. Вода D ₂ O	157
<i>Заключение</i>	160
Приложение	161
Литература	161

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
63	8 сверху	в растворе	в веществе
8	4 снизу	(4 14) значения	(4 14) и значения
9	5 сверху	$[r_0^2 + \alpha/2 (r - r_0)^2]/r^3 +$	$[r_0^2 - \alpha/2 (r + r_0)^2]/r^3 +$
89	6 сверху	$\left[r_0^{*2} - \frac{\beta}{2} (r^* + r_0^*)^2/r^* \right] \}$	$[r_0^{*2} + \beta/2 (r^* + r_0^*)^2]/r^{*3} \}$
91	9 сверху	молекул силам	молекул и силам
20	3 сверху	$\langle \cos \gamma \rangle -$	$\langle \cos \gamma \rangle =$
161	{ 6 столбец 4 сверху	8,066	8066

**Галина Николаевна
Зацепина**

**СВОЙСТВА И СТРУКТУРА
ВОДЫ**

Тематический план 1974 г. № 138

Редактор
Ф. И. Горобец

Художественный редактор
В. В. Воронин

Художник
Н. А. Князков

Технический редактор
В. В. Лебедева

Корректоры
Л. С. Клочкова, И. С. Хлыстова

Сдано в набор 18/XII 1973 г	Подписано к печати 12/VI 1974 г
Л 50341 Формат 60×90 ¹ / ₁₆	Физ печ л 10,5 Уч-изд л 9,84
Изд № 2186 Зак 354	Тираж 4220 экз Цена 98 коп.

Издательство
Московского университета
Москва, К-9, ул Герцена, д 5/7
Типография Изд ва МГУ
Москва, Ленинские горы