

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОЄМНОСТІ ВОДИ

Показано, що аномалії теплоємності води зумовлені кооперативними коливаннями молекул і великим числом коливальних лібраційних ступеней свободи її молекул.

Показано, что аномалии теплоемности воды обусловлены кооперативными колебаниями молекул и большим числом колебательных либрационных степеней свободы ее молекул.

It's depicted that the aperiodicities of heat capacity are caused by collectivized librational vibrations of water molecules and their multiple librational degrees of freedom.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Властивості води та її аномалії вже досить добре вивчені [1]. Теплоємність води є однією з її найважливіших характеристик у технологічних процесах і аномальна. Вона найбільша серед усіх рідин та в 2 рази більша, ніж у льоду і пари, що також відмінно порівняно з іншими рідинами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Теплоємність води широко обговорюється в літературі та у різних працях [2-5], але й дотепер її велика величина та природа не має надійних пояснень.

Мета та завдання статті. Визначення причин аномалій теплоємності у воді є й досі актуальним питанням фізики води.

Виклад основного матеріалу дослідження. Температурну залежність теплоємності води за даними [1] в інтервалі температур від 0° С до 200° С, представлено на рис. 1. Бачимо квадратичне зростання її з нагрівом та також швидке зростання під час охолодження від її мінімуму за 37° С. Для даної температурної залежності теплоємності води C було апроксимацією одержане:

$$C = 4,217 + 2,7 \cdot 10^{-7} t^2 + 0,085 \exp(-t/12,5) \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}. \quad (1)$$

Квадратичне зростання теплоємності з нагрівом можна пов'язати з фононним внеском унаслідок зростання числа різних хаотичних теплових коливань, а експоненціальний, як і для в'язкості [3], – з підвищенням частот і енергій коливань молекул унаслідок зростання сил міжмолекулярних зв'язків під час охолодження. Мінімум теплоємності за 37° С обумовлено складанням цих двох

внесків. Екстраполяція теплоємності (1) в область переохолодження дає її зростання до 1,5 разів за -40°C (рис. 2), що задовільно узгоджується з експериментом [4]. Звичайно аномалії за низьких температур у воді пов'язують з її можливою λ – точкою за $T_s = -45^{\circ}\text{C}$, яка описується ступеневою функцією [2]. Проте розрахунки для неї свідчать про наявність експоненціальної залежності (1).

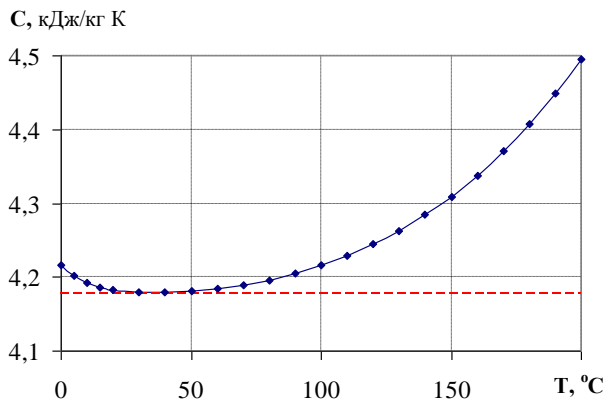


Рисунок 1 – Температурна залежність теплоємності води до 200°C

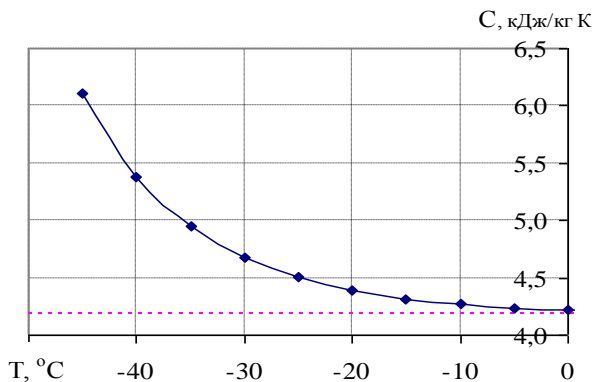


Рисунок 2 – Екстраполяція теплоємності води в область переохолодження

У працях [3; 5] було показано, що аномалії властивостей води обумовлені кооперативними лібраційними коливаннями молекул внаслідок ефекту Яна-Телера. При цьому молекули здійснюють обертальні коливання відносно власних осей молекули x , y , z (рис. 3) [5]. Протони при цьому обертаються навколо осей водневих зв'язків, а

відцентрова сила призводить до їх вигину. На повне збудження цих нових колективних коливань у воді під час плавлення льоду і потрібна додаткова енергія, як теплота плавлення.

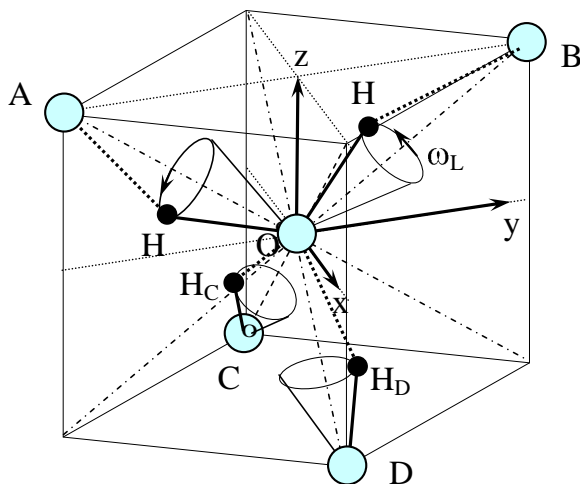


Рисунок 3 – Ідеалізована картина лібрацій молекули води (у центрі куба) та її протонів з частотою ω_L при ідеальному тетраедричному розташуванні сусідніх молекул та їх атомів кисню A, B, C і D [5]

Найважливішим термодинамічним наслідком наявності таких кооперативних коливань (мод) є збільшення числа коливальних ступенів свободи для молекул води і найбільша питома теплоємність для неї порівняно з іншими рідинами ($C_p \approx C_v \approx 9R$, де $R = 8314 / 18 = 462$ Дж/(кг·К) – питома газова стала, число 9 – число коливальних ступенів свободи молекули). Таке велике число ступенів свободи молекули води звичайно пояснюють як коливання кожного атома в молекулі уздовж 3 осей ($C_p \approx 3 \cdot 3R$) [4]. Проте таке трактування закону Дюлонга і Пті хоч і пояснює низку експериментальних результатів, проте фізично неточне і невірне, оскільки молекула не розривається на окремі атоми, що здійснюють незалежні коливання, а також відсутнє пояснення причини такого великого їх числа.

Згідно з класичною теорією теплоємність в твердих тілах і рідинах пропорційна числу коливальних ступенів свободи у воді, як і в інших рідинах, присутні 3 типа коливань. Трансляційні коливання молекули – це лінійні коливання молекул, як цілого, відносно трьох її осей. Під час лібраційних коливань молекули здійснюють обертальні коливання відносно власних осей молекули і свого центру тяжіння.

Внутрішньомолекулярними ступенями свободи молекули мабуть можна нехтувати унаслідок сильних внутрішньомолекулярних зв'язків у молекулі та відсутність явища дисоціації молекул води при її нагріві до високих температур.

Тому найбільш прийнятним поясненням найбільшої питомої теплоємності для води можна вважати розділення ступенів свободи молекул води на 3 трансляційні і 6 лібраційних ступенів свободи, оскільки молекули під час лібрацій здійснюють двовимірні коливання уздовж 3 осей (рис. 3).

Теплоємність води приблизно вдвічі більша ніж у льоду і пари, оскільки в цих фазах відсутні кооперативні лібраційні коливання. У льоду вони відсутні унаслідок наявності дальнього порядку, швидкого загасання коливань унаслідок сильних зв'язків і, відповідно, високих частот коливань, а для пари – через відсутність сусідів у молекули. Проте у льоді є додаткові $4,5 - 3 = 1,5$ ступені свободи, які можуть бути пов'язані з частковим збудженням загасаючих лібраційних коливань біля точки плавлення. Не виключено, що можливо також часткове збудження як у льоді, так й у парі внутрішньомолекулярних коливань.

Висновки. Таким чином, лібраційні коливання молекул обумовлюють не лише аномалії теплового розширення води, а й є причиною найбільшої питомої теплоємності для неї порівняно з іншими рідинами та її аномального зростання під час охолодження.

Список літератури

1. Ривкин, С. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара [Текст] / С. А. Ривкин, А. А. Александров. – 2-е изд. – М. : Энергия, 1980. – 422 с.
2. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина. – 2-е изд. – М. : МГУ, 1987. – 171 с.
3. Малафаев, Н. Т. Аппроксимация динамических свойств воды и эффект Яна–Теллера [Текст] / Н. Т. Малафаев // Весник НТУ ХПИ, Вып. 3, Химия, химич. технология. – 2003. – С. 58–63.
4. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C [Текст] : [пер. с англ.] / К. А. Анджел [и др.]. — К. : Наук. думка, 1985. – 388 с.
5. Малафаев, М. Т. Лібраційні моди коливань молекул води [Текст] / М. Т. Малафаев // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування : зб. наук. праць. – Х. : ХДУХТ. – 2003. – Ч.1 – С. 471–478.

Отримано 01.10.2010. Харків.

© М.Т. Малафаєв, 2010.