

*М.Т. МАЛАФАЄВ, О.О. ГАПОНОВА, Т.В. ШКОЛЬНИКОВА*

### **ОБГОВОРЕННЯ МЕХАНІЗМУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЧИСТОЇ ВОДИ В РАМКАХ МОДЕЛІ Б'ЄРРУМУ**

Розглянуто альтернативний механізм електропровідності та іонізації молекул у чистій воді. Розрахунок температурної залежності енергії активації іонізації молекул води проведено за даними величини його іонного добутку. Розраховані енергії активації для процесів іонізації та течії показують наявність між ними певної пропорційності. Це дозволяє припустити, що іонізація води викликана міжмолекулярними силами, а не внутрішньомолекулярними. Відповідно, електропровідність води пов'язана з появою та переміщенням у ній L і D дефектів водневих зв'язків між молекулами води, які мають значні електричні псевдозаряди та розглянуті у моделі Б'єррума для льоду. У цій роботі запропоновано нову інтерпретацію механізму іонізації (псевдоіонізації) молекул та генерації L і D дефектів у воді. Розглядається обертання не для однієї, а для двох її молекул у протилежних напрямках з частковою компенсацією їх моментів імпульсів, і розривом не трьох зв'язків однієї молекули, а чотирьох зв'язків із сусідами для двох молекул. При цьому в число цих чотирьох сусідів не включаються молекули з водних кластерів, які мають сильніші зв'язки, оскільки для процесу активації обертання можна знайти сусідні молекули з більш слабкими зв'язками. Відповідно, в енергії активації іонізації відсутній або малий експоненційний внесок, який надають молекули з водних кластерів. Цим енергія активації для течії, що відбувається у всьому об'ємі рідини та автоматично включає й молекули з кластерів, відрізняється від енергії активації електропровідності, яка відбувається для окремих молекул у ланцюжках зв'язків, вздовж яких рухаються псевдозаряди. Наявність максимуму іонного добутку води поблизу 250 °C можна пояснити наслідком швидкого зменшення часу життя L і D дефектів з нагріванням, що перешкоджає застосуванню стандартного рівняння для точного розрахунку енергії активації іонізації вище 100...200 °C. Водночас наявність цього максимуму також суперечить загальноприйнятій моделі перескоків протонів між сусідніми молекулами гідроксонію та води в механізмі її електропровідності.

**Ключові слова:** електропровідність, іонний добуток води, енергія активації, модель Б'єррума, L та D дефекти зв'язків

*N.T. MALAFAYEV, O.O. GAPONOVA, T.V. SHKOLNIKOVA*

### **DISCUSSION OF THE MECHANISM OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PURE WATER IN THE FRAMEWORK OF THE BJERRUM MODEL**

An alternative mechanism of electrical conductivity and ionization of molecules in pure water is considered. Calculation of the temperature dependence for the activation energy of ionization of water molecules was carried out using data on the value of its ionic product. The calculated activation energies for the ionization and flow processes show the presence of a certain proportionality between them. This suggests that the ionization of water is caused by intermolecular forces rather than intramolecular forces. Accordingly, the electrical conductivity of water is associated with the appearance and movement in it of L and D defects of hydrogen bonds between water molecules, which have significant electrical pseudo charges and are considered in the Bjerrum model for ice. This work proposes a new interpretation of the mechanism of ionization (pseudoionization) of molecules and generation of L and D defects in water. Rotation is considered not for one, but for two of its molecules in opposite directions with partial compensation of their angular momentum, and the breaking of not three bonds for one molecule, but four bonds with neighbors for two molecules. Moreover, these four neighbors do not include molecules from water clusters that have stronger bonds, since neighboring molecules with weaker bonds can be found for the process of rotation activation. Accordingly, the exponential contribution made by molecules from water clusters is absent or small in the ionization activation energy. In this way, the activation energy for the flow, which occurs throughout the entire volume of the liquid and automatically includes molecules from clusters, differs from the activation energy of electrical conductivity, which occurs for individual molecules in chains of bonds. The presence of a maximum in the ionic product of water near 250 °C can be explained by the rapid decrease in the lifetime of L and D defects with heating, which prevents the use of the standard equation for accurate calculation of the ionization activation energy above 100...200 °C. However, the presence of this maximum contradicts the generally accepted model of proton hopping between neighboring hydronium and water molecules in the mechanism of its electrical conductivity.

**Keywords:** electrical conductivity, ionic product of water, activation energy, Bjerrum model, L and D bond defects

### **ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОПРОВЕДНОСТИ ЧИСТОЙ ВОДЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ БЬЕРРУМА**

*N.T. MALAFAYEV, E.A. GAPONOVA, T.V. SHKOLNIKOVA*

Рассмотрен альтернативный механизм электропроводности в чистой воде вследствие псевдоионизации молекул воды с помощью L и D дефектов водородных связей модели Бьеррума. Расчет энергии активации ионизации молекул воды проведен по ее ионному произведению. Предложена новая интерпретация механизма генерации дефектов вследствие вращения двух соседних молекул в противоположных направлениях и разрывами их четырех связей с соседями. В энергии активации ионизации наблюдается учетверение энергии активации течения, но отсутствует экспоненциальный вклад, который дают молекулы из водных кластеров.

**Ключевые слова:** электропроводность, энергия активации, модель Бьеррума, L и D дефекты связей

**Вступ.** Електропровідність льоду добре пояснюється моделлю Б'єррума [1] та появою структурних  $L$  та  $D$  дефектів водневих зв'язків (ВЗ), які мають значні подвійні локальні заряди. Внаслідок зменшення енергій зв'язку у воді порівняно з льодом цей механізм повинен працювати у воді ще більш ефективно. Однак у літературі майже немає обговорення застосування цієї моделі до чистої води, і вважається, що її електропровідність обумовлена наявністю іонів гідронію та гідроксонію, переміщенням протонів між молекулами води та іонами гідроксонію по ланцюжкам зв'язків [2]. Однак деякі особливості електропровідності чистої дистильованої води свідчать про ймовірність наявності в ній структурних  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ Б'єррума.

У попередній роботі [3] обговорювався даний механізм електропровідності, проте в ній є ряд нестиковок та протиріч і тому є необхідність для нового його обговорення та уточнення можливого механізму електропровідності в чистій воді більш детально.

#### Літературний огляд.

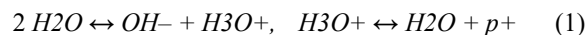
Молекула води є полярною і має чотири значні локальні некомпенсовані заряди в молекули величиною  $\pm(0,3\dots 0,5)e$  (де  $e$  – заряд електрона) у її атомів водню (протонів) та двох електронних орбіталей у кисню [2, 4]. Відсутність електронних оболонок у протонів веде до його найменших міжатомних та міжмолекулярних відстаней. Ці значні локальні заряди та малі міжмолекулярні відстані призводять до сильних спрямованих зв'язків як усередині молекули, так і між молекулами у воді порівняно з іншими рідинами. Спрямованість зв'язків, малі міжмолекулярні відстані та перекриття електронних орбіталей молекул можуть свідчити про наявність не лише великого електростатичного вкладу, а й також значного внеску ковалентності, з її спрямованими силами зв'язків.

Електропровідність льоду згідно з моделлю Б'єррума [1] пов'язана з порушенням правила Полінга про наявність лише одного атома водню на лінії ВЗ. Це веде до появи структурних  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ – (нуль або два протони між атомами кисню двох сусідніх молекул), що веде до появи подвоєних некомпенсованих локальних зарядів на лініях ВЗ молекул величиною  $\pm(0,6\dots 1)e$ , тобто зарядів, близьких за величиною до протонного.

Поява (генерація), рекомбінація та переміщення зарядів дефектів у льоду [1-4] обумовлені проворотом молекули навколо однієї з її осей ВЗ щодо сусідів на приблизно  $120^\circ$ . Для появи таких зарядів не потрібна дисоціація молекули води, тобто тут задіяні не значні внутрішньомолекулярні сили, а більш слабкіші міжмолекулярні. Оскільки ближній порядок для молекул у рідкій воді зберігається, механізм електропровідності Б'єррума повинен працювати і в ній, а ослаблення міжмолекулярних зв'язків у ній має лише полегшувати роботу цього механізму. Він, наприклад, може краще пояснити аномально високу рухливість протонів у воді [4], або те, що ми розуміємо під цим. У воді через її високу

розчинну здатність електропровідність значно зростає внаслідок наявності солей, які у льоді відсутні.

Електропровідність у воді стандартно пояснюють дисоціацією молекул води на іони гідронію і гідроксонію [2, 4], де далі гідроксоній може легко віддавати протон  $p+$  молекулі води:



Далі протон  $p+$  може передаватися естафетою по ланцюжку ВЗ. Але збудження гідроксонію вимагає значного зростання внутрішньомолекулярної енергії. Розроблено моделі таких ланцюжків [2]. Однак у них часто вважається, що ланцюжок є лінійним і задля передачі протона ним досить йому зовнішнього електричного поля, що запускає солітонний чи інший механізм. У воді молекули мають тетрагональну симетрію зв'язків, а також теплові коливання всіх молекул. Тому при кожній взаємодії молекул повинні з'являтися додаткові імпульси в молекул для зміни напрямку руху протона вздовж ланцюжка ВЗ.

Якісно модель передачі заряду протона ланцюжком молекул часто не відрізняється від моделі передачі псевдозарядів  $L$  і  $D$  дефектів ланцюжками ВЗ в рамках солітонних моделей [2]. Проте автори схиляються до моделі руху протона, чи навіть всіх протонів, по одновимірним ланцюжкам – ниткам Бернала–Фаулера з міжмолекулярним перескоком протонів, а не до варіанта переміщення  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ з допомогою обертання молекул. Однак енергетично все ж таки вірогідніша естафетна передача зарядів по ланцюжку дефектами, а не, зокрема, кооперативним одночасним перескоком для всіх протонів у ланцюжку. Кооперативна дальнюдія та перескок всіх протонів у ланцюжку в воді, яка на відміну від льоду, є структурно неупорядкованою у рідкому стані, навряд чи можливі.

Головною особливістю рідкої води, порівняно з льодом, є поява в ній вигинів ВЗ між молекулами [4]. Модель Попла випадкових вигинів ВЗ молекул води не дає пояснення цьому явищу. Фундаментально на це питання відповідає теорія ефекту Яна-Теллера (ЕЯТ) [5]. Згідно з динамічним випадком теорії ЕЯТ, поява вигинів ВЗ при плавленні льоду викликані появою у воді нових кооперативних обертальних («лібраційних») [4] коливань молекул [6], що призводять до появи динамічно вигнутих ВЗ у рідкій фазі води. Це відбувається внаслідок більш слабого загасання амплітуд нових типів коливань молекул у воді та їх стійкості у часі. При цьому відбувається ослаблення спрямованих сил міжмолекулярних взаємодій, обнулення модуля зсуву під час переходу води в рідкий стан. Поява нових типів коливань (мод, ступенів свободи) молекул веде до аномально високої величини теплоємності води та до її подвоєння порівняно з льодом та парою [4].

Середню енергію міжмолекулярної взаємодії у рідчині звичайно визначають за величиною енергії активації її течії з температурної залежності в'язкості згідно з моделлю Арреніуса – Френкеля [7, 8]. У

роботі [6] було обґрунтовано уточнення рівняння Арреніуса - Френкеля для мольної енергії активації течії рідини через мольну, а не динамічну, в'язкість або, що теж можливе, через кінематичну в'язкість (в'язкості для 1 кг рідини та, відповідно, також для постійного числа молекул). Проведено розрахунки енергії активації течії  $E_a$  у воді за температурною залежністю кінематичної в'язкості  $\nu$  на лінії насичення за точними стандартними даними [9]. Апроксимація результатів розрахунків в області температур 0...230 °C показала наявність для енергії активації течії води двох вкладів: лінійного, який зменшується до нуля в критичній точці води (374 °C) та експоненційного поблизу точки плавлення (див. рис. 1, крива 2 для  $3 \cdot E_a$ ) [6]:

$$E_a = E_a(\nu) = 15,25(1 - t/374) + 6,37 \exp(-t/26,4) \quad [\text{кДж/моль}]. \quad (2)$$

Лінійний внесок є обумовленим зменшенням висоти бар'єру у потенційній ямі для молекули [6] внаслідок зростання її енергії в процесі нагрівання, а експоненційний – з руйнуванням під час нагріву води зв'язків у молекул з водних кластерів [10]. У роботі [11] для енергії активації дифузії також спостерігали наявність експоненційного внеску від водних кластерів, навіть дещо більшого.

У роботі [3] було проведено розрахунки енергії активації електропровідності (іонізації)  $EI$  за іонним добутком у воді  $KI$  за даними [12]. Апроксимація енергії активації  $EI$  в області температур 0...200 °C (рис. 1, крива 1) прямою дала вираз:

$$EI = EI(KI) = 63,0(1 - t/273) \quad [\text{кДж/моль}]. \quad (3)$$

Величина енергії активації за іонним добутком  $EI(KI)$  втричі більша за енергію активації течії за в'язкістю  $E_a$  (2) при 0 °C [7], має якісно подібну температурну залежність та менша за енергію іонізації молекули з утворенням іонів гідронію та гідроксонію (1) [4]. Лінійний хід енергії активації до нуля при 273 °C (рис. 1, крива 1) повинен би говорити про можливість масової дисоціації молекул води поблизу цієї температури, тоді як її молекули стабільні та дисоціюють лише близько 2000 °C. Тому це свідчить про наявність інших механізмів для процесів іонізації або псевдоіонізації молекул у воді.

В рамках механізму Б'єрруму для води в роботі [3] припущено, що енергія активації іонізації обумовлена обертанням молекули води на 120° навколо однієї з осей зв'язку та розриву при цьому трьох зв'язків, а тому вона буде пропорційна потрійній енергії активації течії (2), що узгоджується з розрахунками при 0 °C. З цього факту та якісної подібності залежностей енергій активації в області температур 0...200 °C (рис. 1, криві 1 і 2) в [3] було зроблено висновок про те, що тут задіяні міжмолекулярні сили із збудженням  $L$  і  $D$  дефектів  $V_3$ , а не внутрішньомолекулярні. Дані для  $KI$  [12], на відміну від в'язкості [9], експериментальні і, мабуть тому, мають помітніші похибки при вимірюваннях її температурної залежності, які під час розрахунку

енергії активації зростають відносно апроксимуючої прямої ще на 1...2 порядки (рис. 1, крива 1).

Розрахунки енергії активації іонізації  $EI_0$  за міжнародною таблицею нових більш точних розрахункових даних [13] для іонного добутку води на лінії насичення (рис. 1, крива 3) дають більш стабільний хід, ніж по [12]. Бачимо, що нижче 200 °C обидві криві 1 та 3 на рис. 1 досить близькі, а на ділянці 0...150 °C крива 3 лінійно зменшується до нулевого значення за температури 310 °C.

Головною особливістю іонного добутку  $KI$  води на лінії насичення за даними [13] є наявність максимуму його величини поблизу 250 °C і подальше його швидке зменшення вище критичної точки на лінії насичення (майже на 40 порядків для пари при 400 °C). Це говорить про реальні значні сили зв'язків у молекул води. Відповідно, при стандартному розрахунку енергії активації електропровідності на лінії насичення за даними [13] отримуємо, що поблизу 250 °C в неї спостерігається зміна знака її величини (рис. 1, крива 3), що суперечить фізичному сенсу цієї величини. Це вказує на кардинальні зміни у механізмах іонізації (псевдоіонізації) води поблизу та вище 250 °C і, відповідно, на неправомірність застосування при цьому стандартного рівняння для точного розрахунку енергії активації іонізації у воді вище 100...200 °C.

Головне при цьому – у наявності протиріччя для моделі дисоціації молекул води на іони гідроксонію та гідронію (1), кількість яких з нагріванням повинна тільки зростати, а не зменшуватись вище 250 °C. Не можна виключити, що процеси у воді поблизу 250 °C та вище можуть сприяти і швидкому зростанню похибок апроксимації енергій активації для течії (2) [6] та дифузії [11] вище 230 °C.

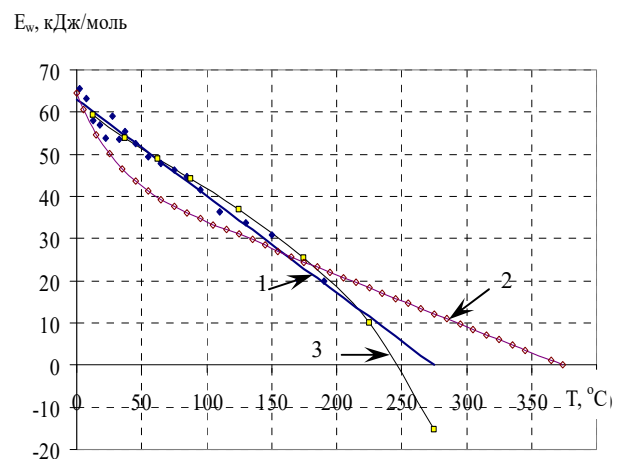


Рис. 1. Температурні залежності енергії активації іонізації у воді та потрійної енергії активації течії [3]. Криві: 1 –  $EI = E_w$  по [12] – крапки та їх лінійна апроксимація (3), 2 –  $3 \cdot E_a$  для течії – (2), [6] та 3 –  $EI_0$  по [13].

Не всі результати роботи [3] та її обговорення добре узгоджуються між собою. Хоча близько 0 °C і 160 °C криві для енергій активації перетинаються (рис. 1), далі бачимо аномально швидке зменшення енергії активації електропровідності до нуля поблизу

250 °С. Також у розрахунках енергії активації електропровідності по даним [12, 13] явно не бачимо наявності експоненційного вкладу, який для течії становить близько 30% при 0 °С. Це веде до розходження розрахункових точок  $EI$  і  $EIO$  з потрібною величиною енергії активації течії в області температур 10... 120 °С (до 23%, рис. 1, криві 1, 2 і 3). Величини цих розходжень помітно перевищують величини похибок апроксимації для розрахункових точок цих енергій активації [0,6% для  $Ea$  (2) та 13,3% для  $EI$  (3)].

Швидке переміщення псевдозарядів дефектів ВЗ у воді можливе лише за їх наявності у системі, а не за їх збудження щоразу. Оскільки  $L$  і  $D$  дефекти ВЗ енергетично не вигідні, їх наявність буде збільшувати енергію молекули і, фактично під час обертання такої молекули треба розірвати лише дві з трьох її зв'язків із сусідами. Поворот лише однієї молекули води веде до збереження в системі молекул великого протидіючого моменту імпульсу, що, мабуть, вимагатиме продовження процесу. Поворот двох молекул у протилежних напрямках обертання може вести до значної компенсації цих моментів імпульсів та завершення процесу активації. Тому необхідно обговорити, як основний варіант, одночасний поворот двох сусідніх молекул, а не однієї, як у [3]. Також треба обговорити, чому не спостерігаємо наявності експоненційних вкладів для енергій активації електропровідності  $EI$  та  $EIO$ , а також чому екстраполяція температурних ходів для енергій активації іонізації для кривих 1 і 3, рис. 1 прямими лініями до нуля дає температури (273 та 310 °С), які помітно менші за величину критичної температури води (374 °С), лише за якої сили міжмолекулярних взаємодій обнуляються.

Зіставлення в обговоренні енергій активації електропровідності та течії разом можливе, оскільки обидва ці процеси відбуваються під дією зовнішніх сил, хоч і різних за своєю природою.

#### Мета та завдання роботи.

Метою роботи є альтернативне пояснення природи електропровідності чистої води як міжмолекулярного механізму та пропозиція нової інтерпретації результатів розрахунків роботи [3], уточнення її деталей. Для досягнення цієї мети було вирішені такі завдання:

1. Зіставлення та обговорення температурних залежностей, їх більш детальних відмінностей для енергій активації для процесів електропровідності в рамках моделі Б'єрруму та для течії води.

2. Обговорення змін для механізму генерації дефектів ВЗ внаслідок одночасного обертання двох молекул води, а не однієї, як в роботі [3].

3. Розгляд температурних особливостей енергій активації за іонним добутком чистої води та зіставлення їх з особливостями для енергій активації течії – для молекул, що входять та що не входять у склад водних кластерів.

#### Аналіз міжмолекулярних взаємодій у воді. Обговорення результатів.

Зміна знака енергії активації  $EIO$  та зменшення

іонного добутку майже на 40 порядків на лінії насичення вище критичної точки води для пари свідчить про те, що даний механізм іонізації спостерігається лише у рідкій фазі води та відсутній у газовій. Також він може свідчити про наявність якогось ефективного механізму нейтралізації зарядів  $L$  і  $D$  дефектів сітки ВЗ у воді при температурах поблизу і вище 250 °С.

Даний висновок вступає в серйозну суперечність з моделлю іонізації молекул води на іони гідронію  $OH^-$  і гідроксонію  $H_3O^+$  (1), добуток величин концентрацій яких зі зростанням температури має тільки зростати, не мати максимуму при 250 °С, а тим більш подальшого зменшення іонності з нагріванням.

Однак цей максимум можна пояснити наявністю у воді структурних  $L$  і  $D$  дефектів, які почнуть швидше рекомбінувати у воді з нагріванням поблизу і вище 250 °С внаслідок зменшення їхнього часу життя, недостатнього для їхнього довгого існування, вільного переміщення цих дефектів та їх псевдозарядів у воді. Температуру, за якій енергія активації  $EI$  (3) лінійно обтулиться (рис. 2, крива 2), за даними [12], мабуть, можна пояснити зменшенням часу життя дефектів в інтервалі температур 0... 200 °С. А для цієї же температури для енергії активації  $EIO$  за даними [13] (рис. 2, крива 4), – з урахуванням, під час осереднення даних експериментів у більш широкому діапазоні температур, факту наявності максимуму іонності поблизу 250 °С та подальшого нелінійного зменшення іонності води з нагріванням. Відзначимо, що у випадку значних внутрішньомолекулярних сил збудження іонізації енергія активації іонізації повинна менше зменшуватися з ростом температури.

Згідно [13] зростання тиску збільшує температуру максимуму іонного добутку. Це можна пояснити зменшенням рухливості молекул із зростанням тиску, що веде до зменшення при цьому ймовірності рекомбінації дефектів. Але лише за тиску 200 МПа, що на порядок більше критичного тиску, максимум зміщується до критичної температури води. Це говорить про великі внутрішні сили, що задіяні у цьому процесі та які додатково зростають із ростом тиску.

Для випадку наявності  $L$  і  $D$  дефектів структури ВЗ, строго кажучи, треба говорити не про іонізацію молекул води, а про явище псевдоіонізації у воді та появу псевдоіонів. Також треба розрізняти явище та час генерації  $L$  і  $D$  дефектів та значно більший час існування (життя) і переміщення цих дефектів у об'ємі води. Відзначимо, що даний механізм електропровідності у воді має деяку якісну схожість з електронно-дірковою провідністю, що спостерігається в напівпровідниках.

Збудження під час такої псевдоіонізації буде передаватися по чергово від однієї молекули до нової, при можливості збереження основної енергії збудження однією з молекул. "Розмазування" заряду на кількох молекулах призведе до зменшення сил взаємодій та енергії переміщення заряду [2], тому збуджений стан, як квазічастинка, солітон може стати більш стійким і з більш довгим часом життя.

Енергія активації електропровідності  $E_I$  при утворенні нових дефектів структури ВЗ повинна кратно зростати порівняно з енергією активації течії у зв'язку з поворотом молекули навколо однієї з її осей ВЗ з одночасним розривом трьох інших зв'язків. У разі наявності  $L$  або  $D$  дефекту для обертання молекули потрібно розірвати лише два її зв'язки. При повороті молекули з'являються або зникають два або нуль структурних дефекта [1-4], та відбувається зміщення наявного дефекту. Для генерації дефектів потрібні значні енергія та час, тоді як для переміщення існуючих дефектів ВЗ, без генерації нових дефектів, необхідна лише наявність зовнішнього електричного поля.

При протилежних обертаннях двох сусідніх молекул відбувається значна компенсація сумарного моменту імпульсу цих молекул. Внаслідок непаралельності напрямків осей обертання молекул повна компенсація сумарного моменту імпульсу неможлива. При цьому з'являються або зникають 0, 2 або 4 структурних  $L$  і  $D$  дефекта ВЗ, а також відбувається переміщення існуючого дефекту та розривається чотири зв'язки. Генерація чотирьох структурних дефектів ВЗ вимагає вдвічі більшої енергії, ніж для двох, і тому такий варіант відпадає. Енергетично найімовірніша анігіляція дефектів, потім – переміщення наявного  $L$  або  $D$  дефекту, який після виникнення може досить довго подорожувати в об'ємі води до своєї анігіляції (рекомбінації). Оскільки після повороту молекули та зміщення дефекту загальна кількість дефектів та загальна енергія нового стану системи майже не зміниться, то дефект легко переміститься далі в об'єм води.

У процесі обертання одна з молекул, для якої умови (енергія, відстані, фази коливань) найбільш сприятливі, є якби лідером. Тому якщо обертання сусідньої молекули для даного дефекту енергетично не вигідно, може відбуватися обертання, будь-якої з трьох, іншої сусідньої молекули лідера, збудження якої вимагатиме меншої енергії. Зокрема, молекулу з водного кластера з більшою енергією на величині експоненційного вкладу (2) повернути буде менш вигідно. Для окремої молекули експоненційний вклад може бути ще більшим, оскільки він осереднений за всіма молекулами. Під час течії рух молекул йде відразу в усьому об'ємі, включаючи кластери, тоді як при русі  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ обертаються окремі молекули. Їх рух йде часто по найслабшим зв'язкам, минаючи кластерні молекули з більш сильнішими зв'язками. Тому в енергії активації іонізації відбувається вклад не всієї величини енергії активації течії, а лише від її лінійного вкладу (2), без експоненційного вкладу, що відповідає додатковому внеску від молекул з водних кластерів.

Спрямовані зустрічні потоки  $L$  і  $D$  дефектів у електричному полі з нагрівом будуть частіше перетинатися та рекомбінувати. Це пов'язано з тим, що з нагріванням від 0 °C до 250 °C найголовнішим є зростання на чотири порядки іонного добутку [13] та, відповідно, зростання на два порядки кількості  $L$  і  $D$  дефектів у воді. Також відбувається зростання амплітуд коливань молекул внаслідок ослаблення зв'язків молекул, зростання їх рухливості при

значних діючих електростатичних силах тяжіння між псевдозарядами  $L$  і  $D$  дефектів.

Ці електричні сили тяжіння між псевдозарядами  $L$  і  $D$  дефектів ведуть до зростання ймовірності рекомбінації дефектів та зменшення часу їхнього життя відносно моделі Арреніуса - Френкеля. У результаті це буде вести до зменшення кількості  $L$  і  $D$  дефектів у воді, що веде при розрахунках до зменшення величини енергії активації іонізації та, у кінцевому результаті цього – до зменшення температури, за якої ця енергія активації повинна лінійно обнулитися. Саме це пояснює причину наявності максимуму іонності у воді при 250 °C. Аналогічна модель рекомбінації можлива також для протону та гідронію (гідроксилу), але в цій моделі буде значно більшою енергія активізації іонізації.

В випадку руху існуючого дефекту ВЗ під дією зовнішнього електричного поля енергія збудження буде малою або нульовою, тому швидкість передачі іонного збудження через ланцюжки ВЗ молекул може бути досить великою. Можна припустити, що неповна компенсація моменту імпульсу при переміщеннях дефектів може навіть іноді сприяти більш легкому переміщенню дефекту та його псевдозаряду під дією зовнішнього електричного поля далі до наступної молекули по ланцюжку ВЗ.

Поверхневий шар води завжди має збільшену енергію молекул [2, 4], в ньому можна очікувати більшої іонізації, а також в ньому активно руйнуються кластери. Електропровідність у цьому шарі води може зрости навіть на декілька порядків із зростанням площі поверхні, що спостерігали на поверхні дрібних зерен кристалів алмазів, пропорційно їх площі поверхні [14]. Тому на електричних контактах є можливим перехід механізму електропровідності через  $L$  і  $D$  дефекти в об'ємі води на механізм внутрішньомолекулярної іонізації молекул в поверхневому шарі. Однак можливість для дії такого механізму зміни іонізації теж потребує обговорення та розрахунків.

Можна припустити наступний механізм електропровідності молекул в поверхневому шарі води. Внаслідок наявності сильних зв'язків у воді, у молекули в поверхневому шарі, швидше за все, буде задіяно три зв'язки і лише один розірваний. Під дією зовнішнього електричного поля молекула може іонізуватися, але вона також може повернутися, що потребує меншої енергії активізації. При цьому повороті вона генерує і переносить  $L$  і  $D$  дефекти з їх псевдозарядами в об'єм води. Її незкомпенсований момент імпульсу змушує обертатися сусідню молекулу, що переносить дефекти ВЗ далі в об'єм води. Усього розривається до чотирьох зв'язків цих молекул. Далі йде передача дефектів та їх псевдозарядів під впливом зовнішнього електричного поля по ланцюжкам зв'язків.

Для випадку генерації  $L$  і  $D$  дефектів в об'ємі води маємо: молекула - лідер розриває 3 зв'язки, друга молекула – ще два зв'язки та разом – п'ять зв'язків. Тому генерація  $L$  і  $D$  дефектів на існуючому дефекті з розривом чотирьох зв'язків є енергетично більш вигідною та більш ймовірною. Таким чином, в нас в енергії активації іонізації буде внесок від

розриву чотирьох зв'язків молекул, що не входять у водні кластери.

Проведення лінійної екстраполяції, типу (3), розрахункових точок енергії активації іонізації води до критичної температури показує, що для найкращого проходження цієї апроксимуючої кривої через точки за даними [12] (рис. 2, крива 1) в інтервалі температур 15...85 °C замість множника  $4 \cdot E_{a.lin} = 61,0$  кДж/моль по (2) [6] отримаємо величину  $4 \cdot E_{a.lin}^* = 58,5$  кДж/моль (рис. 2, крива 5). Це зменшення можна пояснити, зокрема, наявністю надлишку енергії в дефектів. Перевищення перших точок (поблизу 0 °C) над лінією цієї апроксимації та над  $4 \cdot E_{a.lin}$  дає можливість припустити наявність малого за величиною експоненційного вкладу,

величиною 5...10% енергії активації іонізації води. Однак у разі лінійної апроксимації з повним множником  $4 \cdot E_{a.lin}$  (2) похибки розрахунку зростають, аналогічно як для апроксимації (3) (рис. 2, криві 1 і 2), але величину експоненційного вкладу в енергію активації іонізації тоді можна очікувати близької до нуля. Це збігається з тим, що молекули з водних кластерів не дають внесок у енергію активації іонізації. Апроксимація для  $E_{IO}$  (рис. 2, крива 4) дає величину множника близькою за величиною (61,5 кДж/моль). Це дозволяє вважати величину енергії активації іонізації при температурі 0 °C та множника для її лінійної апроксимації  $4 \cdot E_{a.lin} = 61,0$  кДж/моль досить надійною величиною.

$E_l$ , кДж/моль

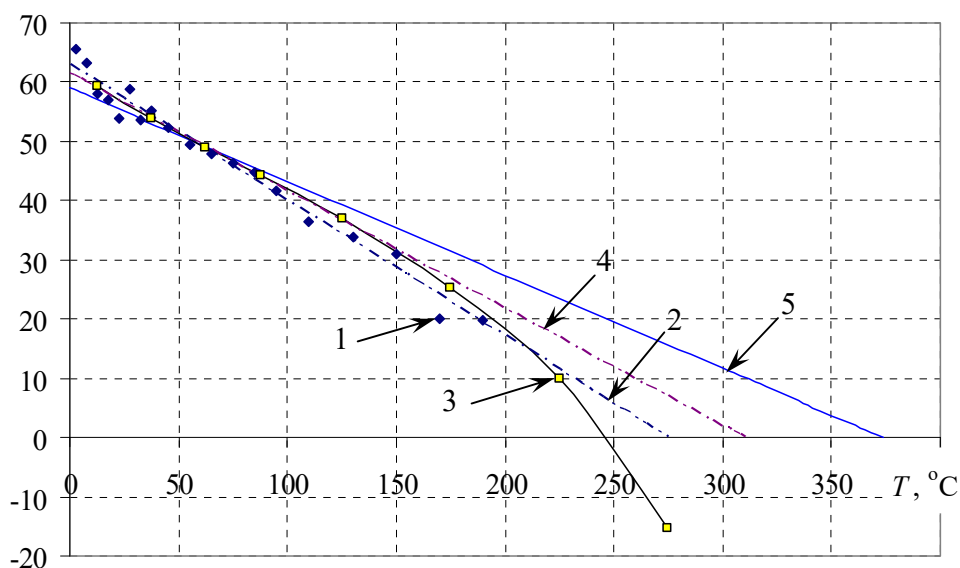


Рис. 2. Температурні залежності енергії активації за іонним добутком у воді та для течії. Криві: 1 –  $E_l$  по [12], 2 – апроксимація  $E_l$  (3) по [12], 3 –  $E_{IO}$  по [13], 4 – апроксимація  $E_{IO}^*$  по [13], 5 – лінійний вклад для течії (2)  $4 \cdot E_{a.lin}^*$ .

Можна вважати доведеним, що в процесі електропровідності та іонізації молекул води задіяні не внутрішньомолекулярні сили іонізації гідроксонію і протону, а міжмолекулярні сили. Даний механізм, відомий для льоду, як модель Б'єррума, у рідкій фазі води замаскований високою електропровідністю через іони солей та, можливо, через більш легшу іонізацією молекул у поверхневому шарі. При цьому в об'ємі води, швидше за все, переміщуються не реальні протони з великою енергією іонізації, а фіктивні псевдозаряди  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ з меншою енергією псевдоіонізації.

Оскільки величина іонного добутку корелює з величиною рН, то може виникнути необхідність уточнення теорії рН-метрії, яка визначається взаємодіями всіх молекул та іонів у водних розчинах, у тому числі й наявністю в них псевдоіонів  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ та їх роллю у всіх фізико-хімічних процесах у воді.

### Висновки.

1. У механізмі псевдоіонізації води задіяні, швидше за все, не великі внутрішньомолекулярні сили із збудженням і рухом протонів, а більш слабкі міжмолекулярні сили. Електропровідність чистої води обумовлена наявністю в ній  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ та переміщенням подвійних локальних псевдозарядів дефектів структури ВЗ води величиною  $\pm(0,6...1)e$  у зовнішньому електричному полі.

2. Для мінімізації сумарного моменту імпульсів молекул при генерації  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ є необхідним поворот на 120° двох молекул води щодо сусідів при їх близько протилежних напрямках обертань навколо власних осей зв'язків з одночасним розривом чотирьох інших ВЗ цих молекул. Тому енергія активації електропровідності дорівнює чотирьом величинам лінійного вкладу енергії активації течії від молекул води, що не входять у водні кластери.

3. Експоненційний внесок в енергію активації електропровідності води відсутній або малий,

оскільки  $L$  і  $D$  дефекти структури ВЗ під час їх генерації не можуть пройти через кластери, не зруйнувавши їх, та маючи можливість реалізувати поворот другої найближчої до них молекули за енергетично більш легшим шляхом.

4. Наявність максимуму іонного добутку води поблизу 250 °С зумовлена швидким зменшенням часу життя  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ внаслідок зростання кількості цих дефектів та їх псевдозарядів з нагріванням та росту ймовірності їх рекомбінації. Це веде до додаткового зменшення для всіх значень енергії активації електропровідності води та, у тому числі й для температури, за якою чекаємо її лінійного обнулення. У випадку внутрішньомолекулярних сил збудження іонів енергія активації іонізації повинна менше зменшуватися з ростом температури.

Таким чином, особливості іонного добутку води – наявність його максимуму, відповідність величини енергії активації іонізації до кратної котирьом величинам лінійних вкладів енергії активації течії – свідчать про високу ймовірність пояснення природи механізму електропровідності чистої води як наслідок наявності в ній структурних  $L$  і  $D$  дефектів ВЗ моделі Б'єррума.

#### Список літератури

1. Bjerrum N.K. Structure and properties of the ice / Science, 1952, V. 115, N 2989, P.385-390.
2. Антонченко В.Я., Булавін Л.А та ін. Моделювання характеристик водних систем / Укр. фіз. журн., Огляди, 2012. Т. 7, №2, С. 100-175.
3. Малафаєв Н.Т. Применение модели Бьеррума к электропроводности чистой воды / ScienceRise", Харьков, 2019. – № 11 (64) – С. 43–48 (DOI: 10.15587/2313-8416.2019.188649).
4. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды – пер. с англ. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975. — 280 с.
5. Берсукер И. Б. Эффект Яна — Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии. — М.: Наука, 1987. — 344 с.
6. Малафаєв Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде //ЕЕJET, Східно- європейський журнал передових технологій, Харків, 2011. №4/8(52). С.48-58. (<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>).
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.. Теория абсолютных скоростей реакций — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. — 584 с.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей – Изд-во АН СССР, М.-Л.: 1959. – 253 с.
9. Ривкин С. А., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара — 2-е изд., М.: Энергия, 1980. — 422 с.
10. Малафаєв М.Т., Воронцова Ж.В. Кластери у воді // Вісник НТУ «ХП», 36. наук. праць. Тематичний вип. «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХП»– 2011. – № 43. – С. 3-7.

11. Малафаєв М.Т., Гапонова О. О., Школьнікова Т.В. Порівняння температурних залежностей енергії активації для течії та дифузії у чистій воді // Вісник НТУ «ХП», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків: НТУ «ХП» – №1(7), 2022. – С. 14-21. (DOI: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2022.02>).
12. Гоноровский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика – Киев: Наук. Думка, 1987,– 830 с.
13. Revised Release on the Ionization Constant of H2O, 2019. <http://www.iapws.org/relguide/Ionization.pdf>
14. V. G. Artemov, E. Uykur et al. Anomalously high proton conduction of interfacial water // J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 9, 3623–3628. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00910>

#### References (transliterated)

1. Bjerrum N.K. Structure and properties of the ice / Science, 1952, V. 115, N 2989, P.385-390.
2. Antonchenko V.Ya., Bulavin L.A., et al. Modelyuvannya kharakterystyk vodnykh sistem [Model of characteristics of water systems] / Ukr. fiz. Zh., Ogladi, 2012. V. 7, No. 2, S. 100-175.
3. N. Malafayev Primeniye modeli B'yerruma k elektroprovodnosti chistoy vody [Application of the Bjerrum model to pure water electric conductivity] / ScienceRise", Kharkiv, 2019. - No. 11 (64) - P. 43–48 (DOI: 10.15587/2313-8416.2019.188649).
4. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005). The structure and properties of water. Oxford University press, 308.
5. Bersuker, I. (1984). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. Plenum. New York, 319.
6. Malafayev, N. T. (2011). O vzaimodeistviyakh i dinamike molekul v chistoy vode. Vostochno – evropeyskiy zhurnal peredovyh tehnologiy. 52, №4/8, 48–58. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>
7. Glaeston S. Theory of absolute reaction rates / S. Glaeston, K. Leidler, G. Eyring. - M.: Publishing house of foreign countries. literature, 1948. -- 584 p.
8. Frenkel Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids] - Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, M.-L. : 1959. - 253 p.
9. Rivkin S. A., Alexandrov A. A. Teplofizicheskiye svoystva vody i vodyanogo para [Thermophysical properties of water and water vapor] - 2nd ed., M.: Energy, 1980. -- 422 p.
10. Malafayev M.T., Vorontsova Zh.V. Klasteri u vodi [Clusters near the water] // Bulletin of NTU "KhPI", Zb. Sciences. prats. Thematic issue. "New solutions in modern technologies". - Kharkiv: NTU "KhPI" - 2011. - No. 43. - P. 3-7.
11. Malafayev M.T., Gaponova O. O., Shkolnikova T.V. Porivnyannya temperaturnykh zalezhnostey enerhiy aktyvatsiyi dlya techiyi ta dyfuziyi u chystiy vodi [Balance of temperature deposits of energy activation for flow and diffusion in clean water] // Bulletin of NTU "KhPI", Series: Chemistry, chemical technology and ecology - Kharkiv: NTU "KhPI" - No. 1 (7), 2022. - P. 14-21 . (DOI: 10.20998/2079-0821.2022.02).
12. Gonorovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. Kratkiy spravochnik khimika [Quick reference chemist] - Kiev: Nauk. Dumka., 1987, - 830 s.
13. Revised Release on the Ionization Constant of H2O. 2019. <http://www.iapws.org/relguide/Ionization.pdf>
14. V. G. Artemov, E. Uykur et al. Anomalously high proton conduction of interfacial water J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 9, 3623–3628. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00910>

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Малафаєв Микола Тимофійович (Malafayev Nikolay)** – кандидат фізико-математичних наук – доцент кафедри енергетики і фізики, Харківський державний університет харчування та торгівлі – м. Харків – Україна – Телефон: (050) 967-03-94 – ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-089X> – e-mail: [mn949@gmail.com](mailto:mn949@gmail.com)

**Гапонова Олена Олександрівна (Gaponova Olena)** – кандидат технічних наук, доцент. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів,, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8695-251X>; e-mail: [gaponova.czn@gmail.com](mailto:gaponova.czn@gmail.com)

**Школьнікова Тетяна Василівна (Shkolnikova Tetiana)** – кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3803-4156>; e-mail: [shkvtv192@gmail.com](mailto:shkvtv192@gmail.com)

Надійшла (received) 10.09.2023