

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

ПОРІВНЯННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕНЕРГІЙ АКТИВАЦІЇ ДЛЯ ТЕЧІЇ ТА ДИФУЗІЇ У ЧИСТІЙ ВОДІ

Розглядаються проблеми розрахунків та природи сил міжмолекулярних взаємодій у рідинах, як їхньої енергії активації, у широкому інтервалі температур існування рідкої фази на прикладі чистої води. Головною методичною проблемою у стандартних розрахунках енергії активації є відсутність збереження числа молекул у системі під час зміни температури та тиску. Проблема вирішується записом співвідношення Ареніуса та розрахунком енергії активації через кінематичну в'язкість, для якої число молекул у системі зберігається. При розрахунках енергії активації для процесу дифузії запропоновано альтернативний метод розрахунку за даними про в'язкість даної рідини, яка визначається значно точніше, ніж дифузія. Проведено розрахунки величин енергії активації у чистой воді на лінії насичення для процесів течії та дифузії у області існування її рідкої фази – від точки плавлення до критичної температури. Отримано для них апроксимуючі формули, що містять ступеневі та експонентні вклади. Спостерігається гарна згода апроксимацій з розрахунками для температур від 0 °C до 230 °C. Показано, що різниця між енергіями активації процесів обумовлена відмінностями їх фізичних механізмів. Величина енергії активації для процесу дифузії більша за величиною і повільніше зменшується з нагріванням, ніж для процесу течії, оскільки для дифузії всі зв'язки молекул тривимірні та ізотропні у просторі. Процес течії зумовлено зовнішніми силами, що стимулюють розриви міжмолекулярних зв'язків між шарами течії рідини, і ці зв'язки стають квазидвовимірними. В результаті енергія активації для процесу дифузії зменшується у бік критичної температури повільніше, як корінь другого ступеня, тоді як для течії – лінійно. Для обох енергій активації поблизу точки плавлення (0...90 °C) спостерігаються експонентні вклади. Вони зумовлені руйнуванням залишків кристалічної структури льоду у воді у вигляді водних кластерів. Для них і в рідкій фазі води зберігаються сильніші і стійкіші міжмолекулярні зв'язки молекул, що спостерігаються у замкнутих гексагональних кільцях структури води, та які експонентно руйнуються з нагрівом.

Ключові слова: течія, дифузія, енергія активації, температурні залежності, кінематична в'язкість, апроксимація, водні кластери

Н. Т. МАЛАФАЄВ, Е. А. ГАПОНОВА, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА

СРАВНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ТЕЧЕНИЯ И ДИФфуЗИИ В ЧИСТОЙ ВОДЕ

Рассматриваются проблемы расчетов и природы сил межмолекулярных взаимодействий в жидкостях, как их энергии активации, в широком интервале температур существования жидкой фазы на примере чистой воды. Главной методической проблемой в стандартных расчетах энергии активации является отсутствие сохранения числа молекул в системе при изменениях температуры и давления. Проблема решается записью соотношения Аррениуса и расчетом энергии активации через кинематическую вязкость, для которой число молекул в системе сохраняется. При расчетах энергии активации для процесса диффузии предложен альтернативный метод расчета по данным о вязкости данной жидкости, которая определяется значительно точнее, чем диффузия. Проведены расчеты величин энергий активации в чистой воде на линии насыщения для процессов течения и диффузии в области существования ее жидкой фазы – от точки плавления до критической температуры. Получены для них аппроксимирующие формулы, содержащие степенные и экспоненциальные вклады. Наблюдается хорошее согласие аппроксимаций с расчетами для температур от 0 °C до 230 °C. Показано, что различие между энергиями активации процессов обусловлено отличиями их физических механизмов. Величина энергии активации для процесса диффузии больше по величине и медленнее убывает с нагревом, чем для процесса течения, поскольку для диффузии все связи молекул трехмерные и изотропны в пространстве. Процесс течения обусловлен внешними силами, стимулирующими разрывы межмолекулярных связей между слоями течения жидкости, и эти взаимодействия становятся квазидвумерными. В результате энергия активации для процесса диффузии убывает к критической температуре более медленно, как корень второй степени, тогда как для течения – линейно. Для обеих энергий активации вблизи точки плавления (0...90 °C) наблюдаются экспоненциальные вклады. Они обусловлены разрушением остатков кристаллической структуры льда в воде в виде водных кластеров. Для них и в жидкой фазе воды сохраняются более сильные и устойчивые во времени межмолекулярные связи молекул, наблюдаемые в замкнутых гексагональных кольцах структуры воды, и которые экспоненциально разрушаются с ростом температуры.

Ключевые слова: течение, диффузия, энергия активации, температурные зависимости, кинематическая вязкость, апроксимация, водные кластеры

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

COMPARISON OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF ACTIVATION ENERGIES FOR FLOW AND DIFFUSION IN PURE WATER

The problems of calculations and the nature of intermolecular interactions forces in liquids, as their activation energies, in a wide range of temperatures of the existence of the liquid phase are considered by example of pure water. The main methodological problem in standard calculations of the activation energy is the lack of conservation of the number of molecules in the system where temperature and pressure changes. The problem is solved by writing down the Arrhenius correlation and calculating the activation energy through the kinematic viscosity, for which the number of molecules in the system is conserved. When calculating the activation energy for the diffusion process, an alternative calculation method is proposed. It's based on the viscosity of a given liquid, which is determined much more accurately than diffusion. The calculations of the activation energies in pure water are carried out on the saturation line for the processes of flow and diffusion in the region of existence of its liquid phase, from the melting point till the critical temperature. Approximating formulas containing power and exponential contributions are obtained for them. Good correlation of the approximations with the calculations for temperatures from 0 °C to 230 °C is observed. It is shown that the difference between the activation energies of the processes is due to the differences in their physical mechanisms. The activation energy for the diffusion process is larger and decreases more slowly with heating than for the flow process, since all the bonds of molecules for diffusion are three-dimensional and isotropic in space. The flow process is caused by external forces that stimulate the rupture of intermolecular bonds between the layers of the fluid flow, and these interactions become quasi-two-dimensional. As a result, the activation energy for the diffusion process decreases to the critical temperature more slowly, like a root of the second degree, while for a flow it decreases linearly. For both activation energies, exponential contributions are observed near the melting point (0 ... 90 °C). They are caused by the destruction of the remains of the crystal structure of ice in water in the form of water clusters. In the liquid

phase of water, stronger and more stable in time intermolecular bonds of molecules, observed in closed hexagonal rings of water structure, which exponentially decay with increasing temperature, are retained for them.

Key words: flow, diffusion, activation energy, temperature dependence, kinematic viscosity, approximation, water clusters

© М. Т. Малафаєв, 2022

Вступ. Міжмолекулярні сили визначають рухливість молекул у рідині. Рухливість молекул визначається як плинність (в'язкість) для процесу їх течії та як дифузія молекул для процесів їх переміщення в інших випадках. Течія рідини під дією зовнішніх сил йде пошарово, рух молекул є колективізованим. Дифузія йде для кожної молекули окремо, тому слід чекати, що величини міжмолекулярних сил у цих процесах можуть бути різними.

Проблема визначення величин сил міжмолекулярних взаємодій у рідинах та розчинах залишається завжди актуальною для їхнього взаємного порівняння. Теоретично ці сили визначаються як енергія активації течії за температурною залежністю в'язкості із співвідношення Ареніуса – Ейрінга – Френкеля [1, 2]. Однак на практиці при цьому спостерігається чимало проблем. Під час розрахунків, особливо у широкому інтервалі температур, виникає головна методична проблема – відсутності збереження числа молекул під час змін температури і тиску. Оскільки енергія активації визначається диференціюванням, похибки розрахунку її величини значно зростають унаслідок похибок визначення вихідних величин в'язкості та температури.

Найбільш повно сили міжмолекулярних взаємодій у рідинах проявляються під час дифузії, коли відсутні зовнішні сили. Оскільки в багатьох хімічних процесах звичайно працює дифузія, визначення її енергії активації теж має великий практичний інтерес. На жаль, дифузія експериментально визначається для окремих температур та зі значною похибкою, що, мабуть, звичайно виключає її енергію активації з розгляду. Тому для підвищення точності її визначення бажано зіставити її з в'язкістю, що визначається із значно вищою точністю. Це дозволить більш точно визначити величину дифузії та порівняти її енергію активації з енергією активації для процесу течії.

Сили зв'язків молекул у воді. Вода є для нас найбільш важливою і дослідженою рідиною [3]. Для практично чистої та знегаженої води, що застосовується в теплоенергетиці, досить добре вивчені її теплофізичні властивості [4], які можна розглядати як "ідеальні", порівнюючи їх із реальною водою або її розчинами. Ці узгоджені міжнародні дані про властивості води [4] (похибка менше 0,1 % величини) дозволяють якнайточніше розрахувати та проаналізувати для неї величини її енергії міжмолекулярних взаємодій.

Молекули речовини в рідкій фазі знаходяться в конденсованому стані і число найближчих сусідів для них аналогічне їх твердій фазі до плавлення, хоча сили міжмолекулярних зв'язків ослаблені. Молекули здійснюють широкий спектр різних коливань поблизу тимчасових положень рівноваги. Вплив коливань атомів і молекул на їхню рухливість і фазовий стан речовин розглядається у теорії ефекту Яна-Телера [5]. У ній із хаосу всіх коливань виділяють ті колективізовані моди (типи) коливань, поява яких відповідає за переходи речовини у новий фазовий стан, який супроводжується зміною всіх сил міжмолекулярних взаємодій.

У роботі [6] показано, що найбільш важливими з мод коливань для води під час плавлення льоду і переходу його в рідкий стан є оберतालні моди коливань молекул (лібраційні, «заморожені обертання» [3]). Вони призводять до появи в рідкій фазі води незатухаючих колективізованих обертальних коливань молекул, наявність яких зумовлює появу динамічно вигнутих водневих зв'язків. Якщо раніше [7] вважалося, що вигини водневих зв'язків у воді є випадковими, то в [6] показано, що це результат появи в ній нових колективізованих обертальних коливань молекул. У льоді ці моди коливань не є колективізованими – вони більш високочастотні і швидко загасають. Наявність великої кількості мод коливань молекул у воді (і відповідних ступенів свободи молекул), включаючи нові лібраційні, сприяє їх високій рухливості та аномально високій теплоємності води [3, 4, 6]. Наявність динамічних вигинів водневих зв'язків, зростання вигинів з нагріванням, веде до зближення сусідніх молекул, зростання густини води порівняно з льодом та появі максимуму густини води при 4 °С.

У фізичних процесах течії та дифузії, на відміну від хімічних, діють більш слабкі сили міжмолекулярних взаємодій, тому їх зменшення з нагрівом більш значне. Під час зміщення молекул у нові положення їм треба подолати потенціальні бар'єри, що утворені цими силами. У критичній точці рідини, коли молекули стають вільними, потенціальні бар'єри для руху молекул повинні зменшитися до нуля. Це відбувається як за рахунок росту теплової енергії молекул, так і за рахунок теплового розширення, яке веде до зменшення сил зв'язків. Значний вклад у це зменшення біля точки плавлення у воді відбувається внаслідок зростання вигинів водневих зв'язків. Зазначимо, що для енергій активації течії рідини або дифузії молекул не потрібно розривати всіх зв'язків молекул, і тому вона менша від повної енергії зв'язків молекул, що дорівнює теплоті пароутворення [6].

Значні похибки розрахунків, спостереження зростання енергії активації, а не його зменшення з нагріванням, призвели до того що, що енергія активації не вважається надійною, а лише якісною характеристикою рідини. Якщо похибки вимірів можна зменшити із допомогою математичної обробки, то методичні проблеми розрахунків необхідно обговорити. Було запропоновано ряд більш складніших моделей опису енергії активації в'язкості [8, 9]. Однак вони не дозволили вирішити проблему розрахунків цієї енергії, яка у різних рідинах також обумовлена взаємодіями різної фізичної природи та їх величинами. На жаль, панує думка, що енергія активації в рідинах одна (за в'язкістю), постійна і не залежить від температури [10, 11]. Тому назріла необхідність розгляду та вирішення наявних проблем з визначенням величин енергій активації та їх температурних залежностей для процесів течії та дифузії у рідинах на прикладі води, дані для якої найбільш точніші серед рідин [4].

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є вирішення проблеми фізично несуперечливого розрахунку енергії активації для процесів течії рідини і дифузії її молекул та їх взаємне порівняння.

Для досягнення цієї мети були поставлені такі завдання:

- аналіз та вирішення методичних проблем з розрахунків енергії активації у рідинах на прикладі води;
- розрахунок енергії активації для процесів течії та дифузії у воді у всьому інтервалі температур існування її рідкої фази (на лінії насичення);
- порівняння енергії активації для процесів течії та дифузії, відмінностей та особливостей їх механізмів.

Основна частина. Розрахунок енергії активації для течії. Розчинені у рідині речовини можуть зміцнювати чи послаблювати її структуру, посилюючи чи послаблюючи середні енергії зв'язків між молекулами. Ці енергії пов'язують з величиною енергії активації E_a рідини (енергії розриву зв'язків молекули для переміщення її в сусідню вільну позицію). Величину середньої для даної рідини мольної енергії активації E_a в'язкої течії можна визначити з температурної залежності динамічної в'язкості рідини η , як активаційного процесу, із співвідношення Арреніуса – Ейрінга – Френкеля [1, 2]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

де T – абсолютна температура, R – універсальна (мольна) газова стала.

Однак дана формула спочатку має методичні проблеми: енергія активації в ній мольна, а динамічна в'язкість – об'ємна. Оскільки в'язкість пропорційна числу взаємодіючих молекул у системі, треба пам'ятати та враховувати, що у 1 м^3 їх кількість не постійна, а залежить як від температури, так і від тиску.

Хоча коефіцієнт A в (1) має різний вигляд у різних моделях, було показано, що він пропорційний густині ρ [1, 2]. Але тільки в [6] запропоноване формулу (1) переписати пропорційною кінематичної в'язкості $\nu = \eta / \rho$. Це узгоджується з фізичним змістом кінематичної в'язкості: з формули Пуазейля для процесу витікання рідини через капіляр випливає, що витікання одиниці її об'єму обернено пропорційно до динамічної в'язкості η , а одиниці маси – кінематичної ν . Таким чином, динамічна в'язкість описує в'язкість для молекул в об'ємі (1 м^3), а кінематична – в'язкість для 1 кг рідини, тобто для постійного числа молекул даного розчину. Це узгоджується за фізичним змістом, зі збереженням числа молекул в рідині у процесу течії та з її енергією активації E_a (мольної). Про непорозуміння цієї проблеми свідчить і те, що в довідкових таблицях, включаючи і міжнародні дані для води [4], найчастіше не наводяться окремо величини кінематичної в'язкості рідини і тому її треба розраховувати.

Таким чином, за умови збереження постійного числа молекул у рідині при змінах температури і тиску в ній, для проведення розрахунків енергії активації течії необхідно проведення модифікації формули Арреніуса – Ейрінга – Френкеля (1), записавши її через кінематичну в'язкість [6]:

$$\nu = \eta / \rho = A' \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1,a)$$

Звідси розраховуємо середню ефективну енергію зв'язку (активації) молекул за формулою дискретного диференціювання для двох близьких абсолютних температур T_i та відповідних величин їх кінематичних в'язкостей ν_i (за умови $A' = A/\rho = \text{const}$):

$$E_a = R \frac{d \ln \nu}{d(1/T)} \approx R \frac{\ln \nu_2 - \ln \nu_1}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (2)$$

Абсолютно правильно проводити розрахунок енергії активації за мольною в'язкістю $\eta_\mu = \mu \nu$ (де μ – молекулярна маса), коли кількість молекул розчину, що витікає, дорівнює числу Авогадро. Однак розрахунок енергії активації течії можна вести і за кінематичною в'язкістю (2), оскільки для двох температур T_i відношення величин їх в'язкостей – мольних та кінематичних: $\eta_{\mu 2} / \eta_{\mu 1} = \nu_2 / \nu_1$ співпадає.

Результати розрахунку величини енергії активації течії E_a за найбільш точними стандартними даними для в'язкості води на лінії насичення від точки плавлення до критичної [4] (крок температур $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$) представлені на рис. 1, крива 1 [6]. На даному графіку простежується досить лінійне зменшення енергії E_a в області $80 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$ у бік критичної температури, а поблизу точки плавлення – наявність суттєвої експонентної добавки. Проведено апроксимацію енергії активації E_a у припущенні, що енергія активації лінійно прагне до нуля у критичній точці води $t_{кр} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$, аналогічно поверхневому натягу в рідинах [4] та існує експонентна температурна добавка. Для інтервалу температур $0 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$ отримана апроксимуюча залежність:

$$E_{ao}(\nu) = 15,36 (1 - t/374) + 6,16 \exp(-t/25,4) \text{ [кДж/моль]}, \quad (3)$$

де t – температура води [$^\circ\text{C}$]. Середньоквадратичне відхилення даної лінії апроксимації (3) від розрахункових точок на інтервалі температур до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ становить менше $0,6 \%$ від розрахованих значень енергії активації E_a , що вказує на надійність отриманого результату.

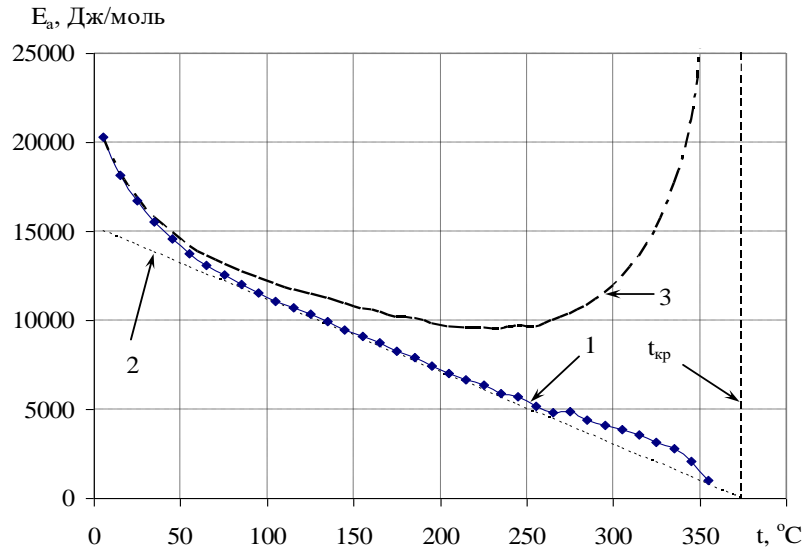


Рис. 1. Температурні залежності енергії активації течії води на лінії насичення: крива 1 – енергія активації $E_a(v)$, 2 – лінія апроксимації лінійним членом, 3 – енергія активації $E_a(\eta)$ за динамічною в'язкістю η .

Розрахунок енергії активації течії $E_a(\eta)$ за динамічною в'язкістю η веде до зростання її величини вище температури 250 °C (Рис. 1, крива 3). Це пов'язано з тим, що кількість взаємодіючих молекул в заданому об'ємі, та пропорційні їм густина і динамічна в'язкість рідини, починають зменшуватися при наближенні до критичної температури. Це призводить до помилкового висновку про зростання енергії активації течії $E_a(\eta)$. Цей факт суперечить фізичним уявленням про зменшення середніх сил міжмолекулярних зв'язків до нуля для критичної температури. Кінематична же в'язкість при цьому монотонно зменшується з нагріванням до постійної величини, а розрахована по ній енергія активації $E_a(v)$ – до малих значень. Слабка залежність енергії активації $E_a(\eta)$ в інтервалі температур 50...300 °C (Рис. 1, крива 3) сприяє помилковій думці, що енергія активації в рідинах не залежить від температури. Цьому може сприяти й похибки під час визначення в'язкості і температур у вимірах.

У [6] вказувалося, що експонентний ("ентропійний") член в енергії активації (3), згідно з теорією ефекту Яна-Теллера (ЯТ) [5], є обумовленим руйнуванням залишків кристалічної гексагональної структури льоду, у вигляді водних кластерів. Найбільш сильні зв'язки у льоду мають кільця з шістьох молекул води зі структурою типу «крісло» у гексагональних шарах [3]. У рідкій фазі води поблизу точки плавлення ці замкнені гексагональні кільця з молекул також зберігають більш сильні зв'язки, ніж інші молекули, і утворюють більш стійкіші за часом існування комплекси – водні кластери [3, 12]. У процесі замерзання ці кластери будуть швидко зростати і тому, можна чекати, що вони є основою появи гексагональної, а не кубічної структури у льоду.

Альтернативний розрахунок енергії активації для дифузії. Для багатьох хімічних процесів їх активність залежить від величини коефіцієнта дифузії D молекул води. Для розрахунку енергії активації дифузії E_D та порівняння сил зв'язків у різних рідинах та розчинах треба застосувати формулу, що аналогічна співвідношенню Арреніуса – Ейрінга – Френкеля для в'язкості [1, 2]:

$$D = A \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1,6)$$

Але для підвищення точності визначення енергії активації дифузії E_D бажано зіставити дифузію з в'язкістю, яка визначається на один-два порядку точніше та досліджена у значно більшому інтервалі температур. Такий альтернативний розрахунок енергії активації за даними в'язкості дозволить також визначити з кращою точністю величини середньої енергії зв'язків між молекулами води як їх енергію активації дифузії. Для визначення коефіцієнта дифузії використаємо зв'язок дифузії з в'язкістю в рідинах за формулою Стокса-Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{k}{6\pi r} \cdot \left(\frac{T}{\eta}\right) \quad (4)$$

де k – стала Больцмана, r – середній радіус (розмір) молекули.

Із співвідношення (4) бачимо, що температурна залежність для дифузії пропорційна температурі і обернено пропорційна в'язкості, тобто, відношенню T/η . В [3] зазначається, що величина добутку $D\eta/T$ для води залишається практично постійною в значному інтервалі температур, що узгоджується з цим висновком.

Однак, як і у формулах (1,а) і (2) для збереження постійного числа молекул у рідині під час змін тиску та температури в ній, також необхідно замість динамічної в'язкості використати кінематичну в'язкість ν . Однак для дифузії є й інші причини для цього. Коефіцієнт дифузії D згідно із законом Фіка представляє відношення потоку маси за секунду до градієнта концентрації. Оскільки розмірності концентрації та густини однакові, то наявність концентрації веде до компенсації впливу густини на перенос маси та коефіцієнт дифузії. В результаті маємо, що розмірності коефіцієнтів дифузії D та кінематичної в'язкості ν також є однаковими – $[m^2/c]$.

Для розрахунку енергії активації дифузії E_D використано температурну залежність зведеної кінематичної в'язкості (ν/T) для води на лінії насичення за даними [4]. За формулою (2) та залежністю (ν/T) , підставленою у неї замість в'язкості ν , було розраховано ефективну величину енергії активації дифузії E_D (рис.2, крива 1) [13].

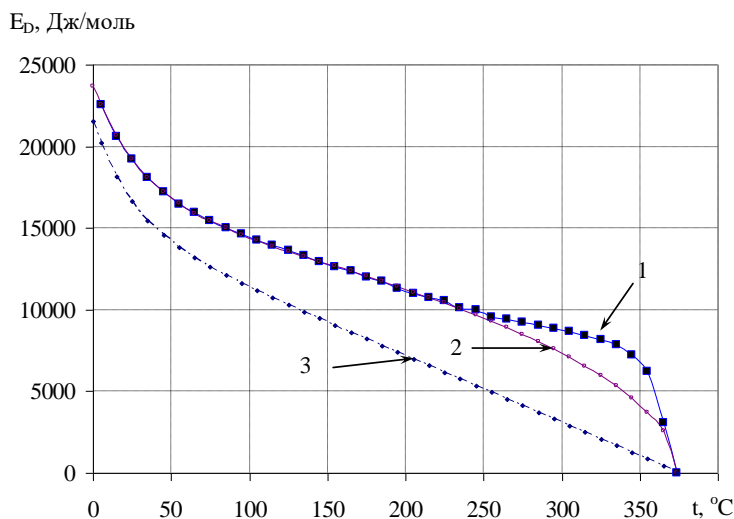


Рис 2. Температурні залежності енергії активації дифузії у воді на лінії насичення: крива 1 – розрахунок енергії активації E_D (ν/T), 2 – лінія апроксимації енергії активації для дифузії (5), 3 – лінія апроксимації енергії активації для течії (3).

Бачимо, що так само, як і для енергії активації в'язкості, вище за точку плавлення спостерігається експонентний внесок, а загальна температурна залежність стала нелінійною і близька до кореня квадратного. Апроксимація даних розрахунку для того ж інтервалу температур $0 \dots 200$ °C дала співвідношення [13]:

$$E_{D_0}(\nu/T, t) = 16,50 (1 - t/374)^{0,5} + 7,20 \exp(-t/32,0) \text{ [кДж/моль]} \quad (5)$$

Величина похибки апроксимації між (5) та даними розрахунку по [4] у даному інтервалі температур апроксимації дає менше 0,3 % від величини E_D , що вдвічі менше, ніж спостерігалось для течії (3).

Розрахунок енергії активації дифузії E_D (η/T) за динамічною в'язкістю η , аналогічно залежності E_a (η) для течії (рис. 1, крива 3), також веде до швидкого зростання її величини вище 250 °C, що вказує на методичну помилку такого розрахунку. На кривій 3 рис. 2 наведено, для порівняння, лінія апроксимації енергії активації для процесу течії (3), яка завжди менша та швидше зменшується за величиною до нуля у критичній точці води.

Обговорення результатів. У таблиці 1 наведено величини змін параметрів апроксимації енергії активації дифузії (5) порівняно з енергією активації в'язкої течії (3) для параметрів апроксимації в загальному вигляді:

$$E_a = A(1 - t/t_{кр})^n + B \exp(-t/t_{ЯТ}). \quad (6)$$

Таблиця 1 – Відносна зміна (в %) величин параметрів апроксимації (6) енергії активації дифузії (5) порівняно з течією (3).

Параметр	A	$t_{кр}$	n	B	$t_{ЯТ}$	A+B
Зміна, %	7,2 %	0,0 %	-50,0 %	16,8 %	26,3 %	10,0 %

Основна відмінність величин вкладів у (3) і (5) полягає у показнику n при основному ступеневому члені, що призводить до відносно повільнішого зменшення енергії активації дифузії з температурою, ніж для в'язкості (рис.2, криві 2 і 3). Зазначимо, що розрахунки за експериментальними даними мають хорошу згоду для обох апроксимацій (3) і (5) енергій активації. Це може свідчити про сталість величини коефіцієнта A' в модифікованій формулі (1,а) для даного інтервалу температур для течії і дифузії та про надійність отриманих результатів.

Найбільшу величину збільшення серед параметрів для дифузії має температура $t_{ЯТ}$ експонентного члена (на 26,3 %, табл. 1). Це збільшення свідчить про більшу силу та стабільність міжмолекулярних зв'язків молекул в

водних кластерах, які у процесі течії постійно рвуться зовнішніми силами [1, 2]. При цьому течія рідини йде не тільки вимушено, а й по найслабшим зв'язкам і шарам рідини, що виникають внаслідок як процесу течії, так і теплового руху молекул.

Експонентний член свідчить про наявність додаткової енергії зв'язку в водних кластерах. Даний член є відповідним за аномально швидке зменшення в'язкості у воді поблизу температури плавлення. Оскільки енергія активації усереднена за всіма молекулами, цей внесок для молекул у водних кластерах може бути ще більшим. Мала величина внеску вище 100 °C свідчить про термічне руйнування водних кластерів. Можна припустити, що у водних розчинах, де структура більш складніша і неупорядкована, внесок цього члена буде зменшуватися.

Слід зазначити, що вода, як особливий універсальний розчинник із підвищеною розчинністю різних речовин, застосовується в хімії та технології до температур 60–70 °C. Саме на цієї межі внесок експонентного члена ще великий, хоча й зменшується майже на порядок. Тому можна вважати про важливість цього експонентного внеску для властивостей води як універсального розчинника. Ймовірно, що цей ефект зв'язаний як наявністю локальних зарядів її молекул, так і з спектром лібраційних коливань молекул у водних кластерах.

Розрахунки показують, що значний вплив на величину енергії активації у багатьох рідинах та у воді вище 230 °C надає не тільки їхня густина, а й їх стисливість і залежність в'язкості від тиску. Роль цих вкладів зростає як з нагріванням, так і з одночасним швидким зростанням при цьому тиску насичення. Це не дозволяє визначити їх енергію активації за формулою (2) з достатньою точністю. У воді стисливість найменша серед рідин і помітне зростання енергії активації, яка нам здається, спостерігається лише вище температури 230 °C (рис. 1–2, криві 1). Тому можна вважати, що надійний інтервал температур, у якому добре узгоджуються результати розрахунків енергії активації у воді та їх апроксимації (3) і (5), складає до 230 °C (до 0,6 $t_{кр}$).

Порівнюємо температурні ходи енергій активації. Крива 1 на рис. 3 показує у скільки разів енергія активації для процесу дифузії більша за енергію активації течії за однакових температур для розрахованих точок цих енергій $\varepsilon = E_D / E_a$, а крива 2 – відношення апроксимацій (3) і (5) цих енергій $\varepsilon_o = E_{Do} / E_{ao} = "(3)"/"(5)"$. Бачимо, що величина енергії активації дифузії зростає порівняно з течією – при 0 °C у 1,1 рази (A+B, табл. 1), а вище 270 °C – більше ніж у 2 рази (рис. 3). В інтервалі температур 120...345 °C для величин відношень цих енергій маємо $\varepsilon < \varepsilon_o$. Поблизу і вище 345 °C величина відношення енергій ε починає швидко зростати (рис. 3, крива 1) і відношення для цих параметрів вище 345 °C змінюється на протилежне: $\varepsilon > \varepsilon_o$.

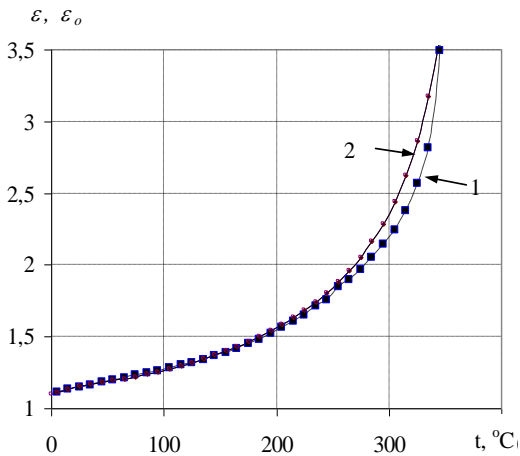


Рис 3. Температурні залежності відношень енергії активації дифузії та течії на лінії насичення води: крива 1 – відношення розрахованих енергій активації $\varepsilon = E_D / E_a$, 2 – відношення їх апроксимацій $\varepsilon_o = E_{Do} / E_{ao}$.

Відмінність між рухом кривих 1 і 2 на рис. 3 можна пояснити так. Насправді при проведенні апроксимації величину критичної температури води $t_{кр} = 374$ °C ми задали постійною. Це пов'язано з тим, що при проведенні апроксимації за умови мінімальної загальної похибки ми отримуємо, що для течії $t_{крV}^* > 374$ °C, а для дифузії $t_{крD}^* < 374$ °C. Зменшення величини температури $t_{крD}^*$ можна пояснити тим, що зі зростанням температури та відповідного тиску насичення водневі зв'язки у воді будуть все більше викривлятися. Це веде до додаткового зменшення енергії зв'язку для дифузії, а для процесу апроксимації – до зменшення величини температури $t_{крD}^*$.

Під час течії напрями зв'язків молекул постійно змінюються, вони постійно рвуться та знов відновлюються. Розірвані зв'язки можуть потрапляти в порожнечі структури (у воді ці порожнини складають до 40...50 % об'єму – так лід VII представляє дві вкладені зі зміщенням структури льоду I_c). Це буде призводити до більшого зближення молекул під час течії і, відповідно, до більш сильнішої взаємодії молекул води. Розташування розірваних зв'язків у порожнечах структури є невідгідним, і вони прагнуть швидкого переключення на нові молекули, сприяючи процесу течії. Можна чекати, що це зближення молекул й призводить до зростання розрахованої енергії активації течії, а для апроксимації – до зростання величини критичної температури $t_{крV}^*$.

Для температур вище 100 °С, коли вкладами експонентних членів у (3) і (5) можна знехтувати, отримуємо апроксимуючу формулу для відношення енергій активації течії та дифузії ε_o :

$$\varepsilon_o = \frac{E_{Do}}{E_{ao}} \approx 1,072 \frac{\left(1 - \left(t/t_{kpD}^*\right)\right)^{0.5}}{1 - \left(t/t_{kpV}^*\right)}. \quad (7)$$

Зменшення відношення енергій активації ε в інтервалі температур вище 120 °С порівняно з апроксимацією (7) для ε_o на рис. 3, крива 2 пов'язане як із зменшенням температури t_{kpD}^* , так й із зростанням t_{kpV} . Але точність розрахунків енергій активації вище 230 °С стає недостатньою для обговорення подальшого ходу цих кривих.

Розглянемо фізичну відмінність енергій активації для процесів дифузії та в'язкої течії (рис. 2). Для процесу дифузії всі зв'язки у всіх напрямках простору ізотропні, однаково сильні і додатково не послаблюються. Течія шарів рідини йде вздовж площин течії та зв'язки, що перпендикулярні до них, легко рвуться (локальний модуль зсуву завжди менший модуля пружності, тим більше, що середній модуль зсуву в рідинах нульовий). Порівняно мале зменшення енергій активації в'язкої течії щодо дифузії поблизу 0 °С можна зв'язати із посиленням сил зв'язків усередині шарів під час течії, зокрема, з можливим вкладом від водних кластерів, що мають структуру подібну до льоду з більш міцними зв'язками, та з можливою орієнтацією їх площин у шарах площин течії води.

Лінійне зменшення енергій активації в'язкої течії до критичної температури свідчить про те, що під час течії шарів рідини діючі сили в ній за структурою ближче до сил поверхневого натягу, які теж лінійно зменшуються до критичної температури [4]. Для поверхневого натягу відсутні зв'язки з одного боку поверхні рідини, а для течії спостерігаються постійні розриви зв'язків із двох сторін щодо площини течії. Оскільки у процесі течії число розривів зв'язків велике, можлива часткова передача пружної енергії між молекулами при розривах і відновленнях зв'язків. Це, мабуть, може бути причиною зменшення до нуля модуля зсуву у рідинах, зменшення релаксаційних втрат енергії зв'язків під час течії, що не веде до додаткових втрат енергій зв'язків молекул, але веде до зменшення середньої величини енергії міжмолекулярних взаємодій під час течії порівняно з дифузією.

Для основного ступеневого температурного члена апроксимації енергій активації для процесу дифузії (5) маємо ступінь $n = 0,5$. Тому напрошується його порівняння з температурним ходом теплоти пароутворення води. Однак для неї апроксимація температурної залежності дає меншу величину ступеня – $n_n \approx 1/3$, а для внутрішньої теплоти пароутворення (без роботи розширення пари) – $n_{ne} \approx 0,4$. Тобто, енергія активації дифузії змінюється з температурою більш швидко. Дана відмінність ступеня у енергії зв'язку між молекулами при дифузії може бути пов'язана з тим, що до неї вносять вклади як трансляційні зсуви, так і обертальні. Під час переміщення молекули води в сусідню позицію вона повертається щодо початкового положення та сусідів на кут близький до тетраедричного $\theta \approx 109,5^\circ$, що, видимо, потребує додаткової локальної обертальної енергії. Під час випаровування молекул із зовнішньої поверхні рідини такої додаткової обертальної енергії не потрібно. Сили зв'язків на поверхні рідини будуть відносно слабкішими, ніж в її об'ємі для процесу дифузії та, відповідно, для них ступінь буде більшою. Можливим внеском у ступінь n може бути зміна розміру молекул r у формулі (4), яким ми знехтували. Але оцінка його вкладу у ступінь з температурного ходу густини ($n_e \approx 0,2$) для енергії активації дифузії мабуть не перевищує $\Delta n = n_e/3 \approx 0,07$. Тому є можливим варіант, що $n_{ne} = n - \Delta n \approx 0,4$.

Постає питання: чому для теплоти пароутворення ми не бачимо експонентного внеску? Насправді, з даних [4] він є, але досить малий (близько 0,5%). Причиною цього, мабуть, є те, що молекули на межі зовнішньої поверхні води мають розірвані зв'язки з одного боку і тому мають більшу середню теплову енергію, а отже, і більш високу ефективну температуру, ніж молекули в об'ємі. Тому структура поверхні води більш сильно термічно хаотизована і на ній практично не залишається замкнених гексагональних кілець водних кластерів.

Показник ступеневого члена в (5) відповідає ступеню для параметра порядку ($n = 0,5$) феноменологічної теорії фазових переходів другого роду моделі Ландау [14]. Роль параметра порядку у даному випадку грає енергія міжмолекулярних взаємодій – енергія активації дифузії. Таким чином, поблизу критичної точки води поведінка сил зв'язків для дифузії добре узгоджується з теорією Ландау. Це може говорити як про можливість застосування теорії фазових переходів другого роду до фазового перетворення рідкої фази води в газоподібну в критичній точці, так і про її можливу застосовність до процесів дифузії у воді для високих температур.

Висновки. Аналіз проблеми розрахунків енергій активації у воді дозволяє зробити наступні висновки:

- під час розрахунків енергій активації у рідинах необхідно стежити за збереженням числа молекул (маси) у системі. Це веде до необхідності модифікації формули Ареніуса – Ейрінга – Френкеля та розрахунків енергій активації для процесів течії та дифузії за мольною або кінематичною в'язкістю, а не за динамічною;

- запропоновано альтернативну методику розрахунку енергій активації дифузії води за більш точними даними про її в'язкість. Розраховано температурні залежності величин енергій активації для процесів дифузії та течії на лінії насичення у воді, визначено параметри їх апроксимацій. Спостерігається добра згода розрахунків та апроксимацій енергій активації у воді до температури 230 °С (до 0,6 t_{kp});

- головною відмінністю процесів дифузії і течії становить те, що під час дифузії взаємодії молекул є об'ємними – тривимірними, тоді як під час течії постійно рвуться зв'язки між шарами рідини та взаємодії стають квазидвовимірними і тому більш слабкішими. Таким чином, сили міжмолекулярних взаємодій під час дифузії

більші за величиною і зменшуються зі зростанням температури у бік критичної точки води повільніше – як корінь другого ступеня, тоді як під час течії – лінійно;

– наявність експонентних членів в енергіях активації свідчить про наявність та руйнування залишків кристалічної гексагональної структури льоду у вигляді водних кластерів, що зберігають більш сильніші міжмолекулярні зв'язки у замкнутих гексагональних кільцях навіть у рідкій фазі води (до 90 °C);

– застосування перемішування в хімічних процесах дозволяє не тільки збільшити ймовірність зустрічі молекул, а й зменшити при цьому величину енергії активації – з процесу дифузії на процес течії, причому з нагріванням виграш у енергії активації зростає.

Оскільки вода є аномальною рідиною, тому, мабуть, не всі ці висновки можна застосувати до інших рідин. Вірогідно, що аномальність властивостей води значною мірою пов'язана з наявністю в спектру коливань її молекул високочастотних лібраційних мод.

Список літератури

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 584 с.
2. Френкель Я. И. *Кинетическая теория жидкостей*. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 253 с.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. *Структура и свойства воды* – пер. с англ. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
4. Ривкин С. А., Александров А. А. *Термофизические свойства воды и водяного пара*, 2-е изд., М.: Энергия, 1980. 422 с.
5. Берсукер И. Б. *Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии* – пер. с англ. М.: Наука, 1987. 344 с.
6. Малафаев Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011, Т. 52, №4/8. С. 48–58. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>.
7. Popl J. A. Proc. Roy. Soc. London, 1951, V. A 205, 163
8. Панченков Г. М. *Теория вязкости жидкостей* М.–Л., Гостехиздат, 1947, 158 с.
9. Фогельсон Р. П., Лихачев Е. Р. Температурные зависимости вязкости ЖТФ, 2001, 71, №8, с. 128–131.
10. Kholmansky A. Synergism of the dynamics of tetrahedral hydrogen bonds of liquid water Physics of Fluids 33,067120 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0052566>
11. В.В.Калінчик *Хімічна кінетика та масообмін*. Навчальний посібник, Одеса, ОНУ, 2017.
12. Воронцова, Ж. В., Малафаев М. Т. Кластеры в воде Вісник НТУ «ХПІ», 36. наук. праць. Тематичний вип. «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. № 43. С. 3–7.
13. Малафаев М. Т. Розрахунок температурної залежності енергії активації самодифузії у воді Наука та виробництво, 36. наук. праць, ДВНЗ «ПДТУ» – Маріуполь, 2021, вип. 24, с. 252–260.
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц *Статистическая физика*, Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. с. 508–528.

References (transliterated)

1. Glesston S., Leidler K. J., Eyring H. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1941. 557 p.
2. Frenkel' YA. I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey* [Kinetic theory of liquids]. Izd-vo AN SSSR, 1959. 253 p.
3. Eisenberg, D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford University press, 2005. 308 p.
4. Rivkin S. A., Aleksandrov A. A. *Termofizicheskiye svoystva vody i vodyanogo para* [Thermophysical properties of water and steam] 2-е изд., Moscow: Energiya, 1980. 422 p.
5. Bersuker I. *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*. New York: Plenum Press, 1984. 319 p.
6. Malafayev N. T. O vzaimodeystviyakh i dinamike molekul v chistoy vode [Interactions and dynamics of molecules in pure water] Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. 2011, V. 52, №4/8. pp. 48–58. Access mode: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>.
7. Popl J. A. Proc. Roy. Soc. London, 1951, V. A 205, 163 p.
8. Panchenkov G. M. *Teoriya вязкости жидкостей* [The theory of the viscosity of liquids] Moscow, Gostekhizdat, 1947, 158 p.
9. Fogelson RP, Likhachev ER Temperature dependences of viscosity ZhTF, 2001, 71, No. 8, p. 128-131.
10. Kholmansky A. Synergism of the dynamics of tetrahedral hydrogen bonds of liquid water Physics of Fluids 33,067120 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0052566>.
11. V.V.Kalynchuk *Khimichna kinetyka ta masoobmin*. Navchal'nyy posibnyk, Odessa, ONU, 2017.
12. Vorontsova, Zh. V., Malafayev M. T. Klasteriy u vodi [Clusters in water] Visnyk NTU «KHPI», Zb. nauk. prats'. Tematychnyy vyp. «Novi rishennya v suchasnykh tekhnolohiyakh». Kharkiv: NTU «KHPI» 2011, № 43. pp. 3–7.
13. Malafayev M. T. Rozrakhunok temperaturnoyi zalezhnosti enerhiyi aktyvatsiyi samodifuziyi u vodi [Calculation of the temperature dependence of the activation energy of self-diffusion in water] Nauka ta vyrobnytstvo, Zb. nauk. prats', DVNZ «PDTU», Mariupol, 2021, vyp. 24, pp. 252–260.
14. Landau L. D. , Lyfshyts E. M. *Statysticheskaya fizyka* [Statistical physics], Ch. 1, Moscow: Fyzmatlyt, 2002. pp.508-528.

Поступила (received) 29.11.2021

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Малафаєв Микола Тимофійович (Малафаєв Николай Тимофеевич, Malafayev Nikolay Timofeevich) – 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: mnt949@gmail.com

Гапонова Олена Олександрівна (Гапонова Елена Александровна, 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/0000-0002-9959-355X>; e-mail: gaponova.czn@gmail.com

Школьнікова Тетяна Василівна (Школьнікова Татьяна Васильевна, 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: shktv192@gmail.com