

## ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОДЫ\*

*Аннотация.* Вероятностный подход заключается в том, что для расчета потенциальной энергии ( $U$ ) молекул необходимо энергию связи ( $\varepsilon_w$ ) умножить на среднее число связей, приходящееся на молекулу, скорректированное с помощью вероятности ( $P_w$ ).

*Ключевые слова:* колебательная теплоемкость, конфигурационная теплоемкость, термодинамические свойства воды.

Теплоемкость льда при постоянном давлении  $C_p$  измерена калориметрически от 2 градусов Кельвина до точки плавления [1,2]. При очень низких температурах теплоемкость стремится к 0: например, при 2,144 °К она равна  $4,2 \cdot 10^{-4}$  кал/моль·град. По мере того как температура возрастает, теплоемкость льда постепенно увеличивается, пока не достигнет около 9 кал / моль град в точке плавления. За время плавления величина  $C_p$  удваивается и в интервале температур 0–100 °С приблизительно постоянна, хотя и обнаруживает небольшой максимум при 35 °С. Теплоемкость воды при постоянном объеме  $C_v = 18,2$  кал/моль·град рассчитана в [3] по термодинамическому уравнению:

$$C_v = C_p - TV\beta^2/\gamma_t \quad (1)$$

здесь  $V$  – мольный объем,  $\beta$  - коэффициент объемного расширения воды,  $\gamma_t$  - коэффициент термической сжимаемости воды при давлении 1 атмосфера. Как можно видеть из рис.1, взятого из работы [3],  $C_v$  для воды с ростом температуры убывает.

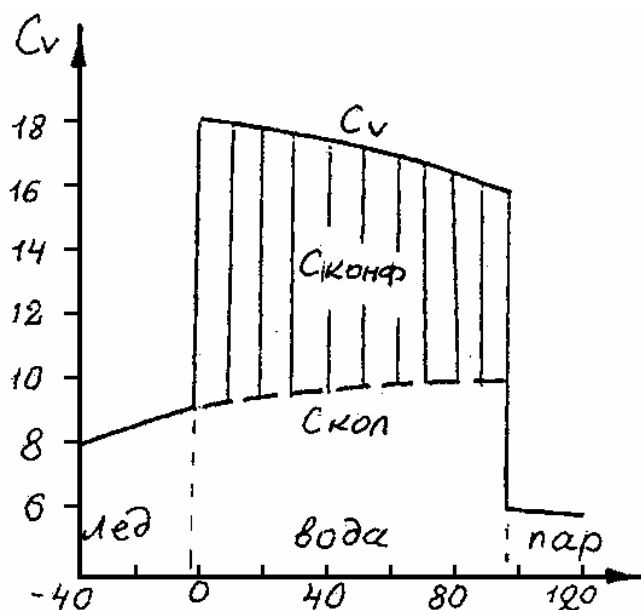


Рис. 1. Разделение экспериментальной теплоемкости воды ( $C_v$ ) на колебательную ( $C_{кол}$ ) и конфигурационную ( $C_{конф}$ ) теплоемкости.

Наличие в воде водородных связей позволяет качественно объяснить необычные значения других термодинамических величин, включая температуры кипения и плавления.

\* © Яшкичев В.И.

Статья выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №000332386).

ния, но сильный рост теплоемкости при плавлении не был объяснен. Некоторый прогресс в направлении количественного объяснения термодинамических свойств воды, в частности теплоемкости, наметился в связи с концепцией конфигурационных вкладов [3]. Эти вклады появляются, когда структура воды изменяется в зависимости от изменения температуры или давления. Это означает, что потенциальная энергия ( $U$ ) молекул, связанная с их взаимодействием, зависит от температуры. Вклад в теплоемкость, обусловленный этим процессом, называется конфигурационной теплоемкостью  $C_{\text{конф}}$ . Если вклад, происходящий от возбуждения осцилляций (трансляций) и поворотов (либраций) считать колебательной теплоемкостью  $C_{\text{кол}}$ , то экспериментальную теплоемкость  $C_v$  можно представить в виде:

$$C_v = C_{\text{кол}} + C_{\text{конф}} \quad (2)$$

Значение  $C_{\text{конф}}$  оценивалась в [3] как разность  $C_v$  и  $C_{\text{кол}}$ . Как указывалось, в настоящей работе предлагается рассмотреть теплоемкость воды на основе вероятностного подхода к изучению ее свойств, в котором важную роль играет вероятность ( $P_w$ ) [4]. По определению:

$$P_w = \tau_1 / (\tau_1 + \tau_2) \quad (3),$$

где  $\tau_1$  – среднее время, в течение которого связь существует;  $\tau_2$  – среднее время, в течение которого связь разорвана. Можно сказать, что вероятность  $P_w$  является относительным временем существования связи. Для оценки энергии ( $U$ ) необходимо знать энергию образования связи и приходящееся на молекулу среднее число связей. В случае льда молекула делит четыре связи с четырьмя другими молекулами. Это означает, что на молекулу в среднем приходится две связи. Но для льда временем  $\tau_2$  можно пренебречь и, следовательно, вероятность  $P_1 = 1$ . Для воды положение другое:  $\tau_2$  соизмеримо со временем  $\tau_1$  и вероятность  $P_w$  не может быть приравнена 1. Поэтому будем считать, что в структуре воды, сохраняющей тетраэдричность структуры льда, среднее число связей, приходящихся на молекулу, не 2 (как для льда), а  $2P_w$  и, следовательно, потенциальная энергия для воды равна:

$$U = 2\varepsilon_w P_w, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_w$  – энергия образования связи между молекулами в воде ( $\varepsilon_w < 0$ ). Это уравнение показывает, что  $U$  является более сложной функцией от температуры, чем это представлялось ранее, поскольку и  $P_w$  и  $\varepsilon_w$  зависят от температуры.

Сравнивая с этих позиций лед и воду, отметим, что для льда  $U = 2\varepsilon$ , а для воды  $U = 2P_w \varepsilon_w$ . Для теплоемкости воды это имеет фундаментальное значение, поскольку, как указывалось, обе величины  $\varepsilon_w$  и  $P_w$  зависят от температуры, а теплоемкость по определению равна производной энергии  $U$  по температуре  $T$  (рис. 2).

Дифференцируя уравнение (4) по температуре, получим для теплоемкости воды принципиально новое уравнение:

$$C_v = 2(P_w \cdot d\varepsilon_w/dT + \varepsilon_w \cdot dP_w/dT) \quad (5)$$

Действительно, согласно уравнению (5), теплоемкость воды  $C_v$  складывается из двух составляющих:

$$2P_w \cdot d\varepsilon_w/dT = C_{\text{кол}} \text{ – колебательная теплоемкость} \quad (6)$$

$$\text{и } 2\varepsilon_w \cdot dP_w/dT = C_{\text{конф}} \text{ – конфигурационная теплоемкость} \quad (7)$$

Отметим, что  $d\varepsilon_w/dT$  больше нуля (модуль отрицательных значений  $\varepsilon_w$  уменьшается с ростом температуры), а  $dP_w/dT$  – меньше нуля. Уравнение (5) показывает, что теплоемкость воды является функцией не только энергии образования связи  $\varepsilon_w$  и ее производной  $d\varepsilon_w/dT$ , но также функцией вероятности существования связи и производной этой вероятности по температуре. Для льда конфигурационная теплоемкость обращается в 0, так как при  $P_1=1$  производная  $dP_1/dT = 0$ .

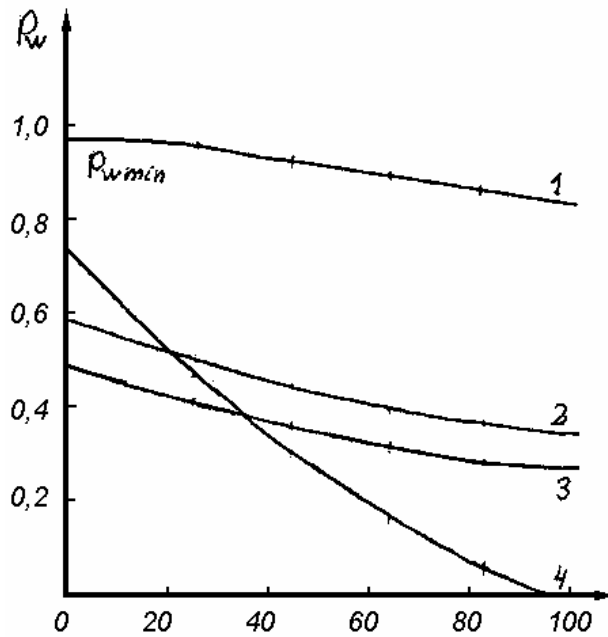


Рис. 2. Температурные зависимости  $P_w$  по данным работ: 1—[5], 2 — [6], 3 — [7], 4 — [8].

Для получения количественных оценок необходимо знать значения  $\varepsilon_w$  и  $P_w$ . На рис. 2 представлены температурные зависимости вероятности  $P_w$ , полученные в работах [5-8]. Эти результаты сильно разнятся. Можно предложить независимый критерий для выбора  $P_w$ . Найдем нижний предел значений  $P_w$  при  $0^\circ\text{C}$ . Для скрытой теплоты плавления ( $L$ ) из закона Гесса следует:

$$L = 2(P_w \cdot \varepsilon_w - P_1 \cdot \varepsilon_1) \quad (8)$$

Здесь  $P_1$  – вероятность существования связи, а  $\varepsilon_1$  – энергия образования связи для льда.

Поскольку  $P_1 = 1$ , то выражение (8) запишем в виде:

$$P_w \varepsilon_w = \varepsilon_1 + 0,5L \quad (9)$$

Правая сторона этого уравнения является величиной постоянной. Следовательно, произведение  $P_w \varepsilon_w$  также величина постоянная. Предположим, что энергии связей для льда и воды равны ( $\varepsilon_w = \varepsilon_1$ ). Этому случаю отвечает  $P_{wmin}$  - нижний предел значений  $P_w$ , равный:

$$P_{wmin} = (\varepsilon_1 + 0,5L)/\varepsilon_1 \quad (10)$$

На самом деле значения  $P_w$  для воды должны быть больше этого предела, поскольку связи в воде слабее связей между молекулами во льду. Для количественной оценки нижнего предела значений  $P_{wmin}$  необходимо оценить значение  $\varepsilon_1$ . Для этого использовано изменение внутренней энергии при сублимации льда при  $0^\circ\text{C}$ , равное 11.66 ккал/моль [3, стр.102]. Принимая, что в случае льда на молекулу приходится две связи, получим:

$$\varepsilon_l = -11,66/2 = -5,83 \text{ ккал/моль связей.}$$

Этому значению  $\varepsilon_l$ , а также величине  $L = 1.44$  ккал/моль [3], отвечает рассчитанный по (10) искомый нижний предел:

$$P_{wmin} = (-5,83 + 0,5 \cdot 1,44)/-5,83 = 0,87$$

Значения  $P_w > 0.87$  получены в работе [5]. По данным этой работы,  $P_w$  для воды при  $0^\circ\text{C}$  равно 0,910 и уменьшается с ростом температуры до 0,893 при  $20^\circ\text{C}$ . Эти значения  $P_w$  использованы в настоящей работе для определения  $dP_w/dT$ . В этом диапазоне зависимость  $P_w$  от температуры прямолинейна, что позволяет производную  $dP_w/dT$  приравнять

$\Delta P_w/\Delta T$ , которая равна  $(0.893-0.910)/20 = -0,85 \cdot 10^{-3}$ . Кроме того, зная величину  $P_w$ , можно оценить по (9) энергию образования связи в воде при  $0^\circ\text{C}$ :

$$\varepsilon_w = (-5,83 + 0,72)/0,91 = -5,62 \text{ ккал/моль связей.}$$

Эта величина  $\varepsilon_w$  укладывается в диапазон значений энергии водородной связи в воде при  $0^\circ\text{C}$  [9]. Теперь, зная  $\varepsilon_w$  и  $dP_w/dT$ , можно рассчитать  $C_{\text{конф}}$  по (7) для  $0^\circ\text{C}$ :  $C_{\text{конф}} = 2(-5620) \cdot (-0,85 \cdot 10^{-3}) = 9,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Представляло интерес сопоставить это значение со значением  $C_{\text{конф}}$ , полученным по (2). Для этого из  $C_v$  следует вычесть  $C_{\text{кол}}$ . Для  $0^\circ\text{C}$  в [3] приведено значения  $C_{\text{кол}}$ , равное  $9,2 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Отсюда  $C_{\text{конф}} = 18,2 - 9,2 = 9,0 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Хорошее согласие этого значения и значения, полученного по (7) – важный аргумент в пользу предлагаемого вероятностного подхода к изучению теплоемкости воды.

### Выводы

Получено принципиально новое уравнение для теплоемкости воды. Показано, что термодинамические свойства воды зависят от энергии связи и от относительного времени существования связи между молекулами в воде, а также от производных этих величин по температуре.

Вероятность существования связи и производная энергии связи по температуре определяют колебательный вклад в теплоемкость и в другие термодинамические свойства воды.

Энергия связи и производная вероятности существования связи по температуре определяют конфигурационные вклады в термодинамические свойства, в том числе в теплоемкость.

Оценка конфигурационного вклада в теплоемкость, полученная в настоящей работе, согласуется с оценкой, рассчитанной по разности между экспериментальной теплоемкостью и колебательным вкладом в нее.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Flubacher P., Leadbetter A., Morrison J. // J. Chem. Phys. – 1960. – V.33. – P.1751.
2. Long E.A., Kemp J.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – V. 58. – P. 1829.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
4. Яшкичев В.И. Вода. Движение молекул, структура, межфазные процессы, отклик на внешнее воздействие. – М.: Агар, 1998.
5. Haggis G.H., Hasted J.B., Buchanan T.J. // J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – P.1452.
6. Nemethy G. Scheraga H.A. // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36. – P.3382.
7. Grjothheim K. Krogh-Moe // J. Acta Chem, Scand. – 1954. – V.8. – P.1193.
8. Walrafen G.E. // J.Chem.Pys. – 1966. – V.44. – P.1546
9. Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.:Мир, 1964.

V. Yashkichev

### PROBABILISTIC APPROACH TO WATER HEAT CAPACITY

*Abstract.* Received a new equation for the heat capacity of water. Shown that the thermodynamic properties of water depend on the binding energy and relative time of the connection between the molecules in water, as well as derivatives of these quantities on temperature. Grade configuration contribution to heat capacity obtained in this work is consistent with the assessment, calculated from the difference between the experimental heat capacity and vibrational contribution to it.

*Key words:* vibrational heat capacity, configurational heat capacity, thermodynamic properties of water.