

УДК: 539.196: 544.354.3: 539.184.3
DOI: 10.15587/2313-8416.2019.188649

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ БЬЕРРУМА К ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЧИСТОЙ ВОДЫ

Н. Т. Малафаев

Рассмотрен альтернативный механизм электропроводности в воде. Расчеты энергий активации для течения и ионизации показывают их пропорциональность. Поэтому предполагается, что при ионизации воды задействованы не внутримолекулярные силы, а межмолекулярные и электропроводность воды связана с появлением в ней L и D дефектов водородных связей между молекулами воды, рассмотренных в модели Бьеррума для льда

Ключевые слова: электропроводность воды, ионное производство воды, модель Бьеррума, энергия активации, рН-метрия

Copyright © 2019, N. Malafayev.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

1. Введение

Электропроводность льда объясняется моделью Бьеррума [1] и появлением структурных L и D дефектов водородных связей (H - связей), имеющих локальные заряды. Однако в литературе нет серьезного обсуждения применения этой модели к воде, и считается, что ее электропроводность обусловлена наличием ионов гидрония и гидроксония [1, 2], а также ионами растворенных веществ. Однако некоторые особенности воды, особенно дистиллированной, говорят о возможности наличия в ней структурных L и D дефектов Бьеррума H – связей. Поэтому возникает необходимость обсуждения данного механизма в воде и его следствий.

2. Литературный обзор

Электропроводность в воде стандартно объясняют диссоциацией молекул воды на ионы гидрония и гидроксония [2, 3]:



Считается, что протон p^+ в гидроксонии ($H_3O^+ \leftrightarrow H_2O + p^+$) может легко передаваться по эстафете в цепочке H-связей, хотя возбуждение самого протона p^+ требует значительной энергии. Разработаны модели таких цепочек [2]. Однако в них часто предполагается, что цепочки являются линейными и для передачи протона по ней достаточно для него импульса, запускающего солитонный или другой механизм. Однако в воде нет линейных цепочек, поскольку связи имеют тетрагональную симметрию. Поэтому при каждом взаимодействии молекул должен появиться дополнительный импульс или момент импульса для изменения направления движения избыточного протона молекул гидроксония в новом направлении. Хотя такие модели поступательного и вращательного движения существуют [4], они требуют еще большей энергии возбуждения.

Главной особенностью жидкой воды, сравнительно со льдом, является появление в ней изги-

бов водородных связей между молекулами при их тетраэдрической ориентации [3]. Модель Попла случайных изгибов водородных связей молекул воды не дает объяснения этому явлению. Фундаментально на этот вопрос отвечает теория эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ) [5]. Согласно ей появление изгибов H – связей при плавлении льда вызваны появлением в ней новых коллективизированных вращательных (либрационных) колебаний молекул [6], приводящих к динамически изогнутым H – связям в жидкой фазе воды. Вследствие роста амплитуд колебаний молекул, появления новых коллективизированных колебаний, приводящих к изгибам H – связей, происходит ослабление направленных сил межмолекулярных взаимодействий и переход воды в жидкое состояние. Появление новых типов колебаний молекул ведет к аномально высокой теплоемкости воды, ее удвоению сравнительно со льдом и паром [3].

Молекула воды является полярной и имеет локальные нескомпенсированные заряды молекулы величиной $\pm (0,3 \dots 0,5)e$ (где e – заряд электрона) у ее атомов водорода (протона) и орбиталей кислорода [2, 3]. Отсутствие внутренних электронных оболочек у протонов ведет к самым малым межмолекулярным и межмолекулярным расстояниям. Эти значительные локальные заряды и малые межмолекулярные расстояния приводят к сильным направленным связям между молекулами в воде, сравнительно с другими жидкостями. Направленность связей и перекрытие электронных орбиталей молекул могут свидетельствовать о наличии значительного вклада ковалентности в эти межмолекулярные связи.

Электропроводность льда согласно модели Бьеррума [1] связана с нарушением правила Полинга о наличии лишь одного атома водорода на линии H – связи. Это ведет к появлению структурных L и D дефектов H-связи – (0 или 2 протона между атомами кислорода двух соседних молекул), что ведет к появлению удвоенных нескомпенсированных зарядов на линиях H-связей молекул вели-

чиной $\pm (0,6 \dots 1)e$. Появление и перемещение зарядов дефектов во льду [1–3] обусловлено поворотом молекул вокруг одной из ее H -связей относительно соседей на 120° . Для появления таких зарядов не требуется диссоциация молекулы воды, то есть, здесь задействованы не внутримолекулярные силы, а более слабые межмолекулярные.

Поскольку ближний порядок для молекул в жидкой воде сохраняется, механизм электропроводности Бьеррума должен работать и для нее. Ослабление связей в ней должно лишь облегчать работу этого механизма. Он, например, может лучше объяснить аномально высокую подвижность протонов в воде. В воде из-за ее высокой растворяющей способности электропроводность также сильно возрастает вследствие наличия солей, которые во льду отсутствуют [3]. Поскольку ионные произведения K_w во льду и в воде при 0°C близки ($-\lg K_w \approx 15$) [3], можно считать, что эта модель также коррелирует и с моделью pH -метрии в воде.

3. Цель и задача работы

Целью работы является альтернативное объяснение электропроводности для чистой воды как межмолекулярного механизма, а не внутримолекулярного.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Сопоставление величин энергий взаимодействий (активации) при течении воды и для ее ионного произведения.
2. Обсуждение применения модели Бьеррума для объяснения температурных особенностей величины ионного произведения воды и механизма ее электропроводности.

4. Анализ межмолекулярных взаимодействий в воде

Среднюю энергию межмолекулярных взаимодействий в жидкости можно определить по величине энергии активации ее течения. Расчет энергии активации течения жидкости производится из температурной зависимости вязкости согласно модели Аррениуса [7]:

$$\eta = A \exp(E_a / RT), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации течения жидкости, средняя энергия связей между молекулами в жидкости, η – коэффициент динамической вязкости (вязкости для 1 м³ жидкости).

В работе [6] была обоснована модификация уравнения Аррениуса:

$$v = \eta / \rho = A' \exp(E_a / kT). \quad (3)$$

Откуда получаем величину мольной энергии активации вязкости

$$E_a(v) = R \frac{d \ln v}{d(1/T)} \approx -R \frac{\ln v_2 - \ln v_1}{1/T_2 - 1/T_1}, \quad (4)$$

где v – коэффициент кинематической вязкости (вязкости для 1 кг и, соответственно, для постоянного числа молекул, $A = A' \rho$).

В монографии [7] обсуждался вариант (3), но не указывалось на сохранение при этом постоянного числа молекул в жидкости. В [8] указывалось на лучшую корреляцию результатов для систем растворов при сопоставлении их мольных вязкостей – тоже для постоянного числа молекул.

Расчеты величины энергии активации E_a в [6] по (4) для температурной зависимости кинематической вязкости на линии насыщения в воде [9], приведены на рис. 1, кривая 1. Видим, что кривая 1 линейно уменьшается к критической точке воды и имеет экспоненциальный вклад вблизи точки плавления. Аппроксимация энергии активации E_a для области температур $0 \dots 230^\circ\text{C}$ дает [6]:

$$E_a(v) = 15,25(1 - t/374) + 6,37 \exp(-t/26,4) \text{ [кДж/моль]} \quad (5)$$

Расчет энергии активации по динамической вязкости (2), когда с ростом температуры меняются не только расстояния между молекулами и силы их взаимодействия, но и число молекул в объеме, показан на рис. 1, кривая 3. Это ведет к завышению значений энергии активации, особенно вблизи критической температуры воды $t_{кр} = 374^\circ\text{C}$, где плотность и число молекул быстро убывают. Выше 220°C взаимодействия в воде видимо становятся нелинейными (рис. 1, кривые 1 и 4) из-за быстрого роста давления насыщения.

К завышению значений энергии активации для многих жидкостей ведут сильные зависимости сжимаемости и вязкости от давления, которые сравнительно малы для воды с ее сильными связями при температурах меньших 220°C (рис. 1, кривая 4).

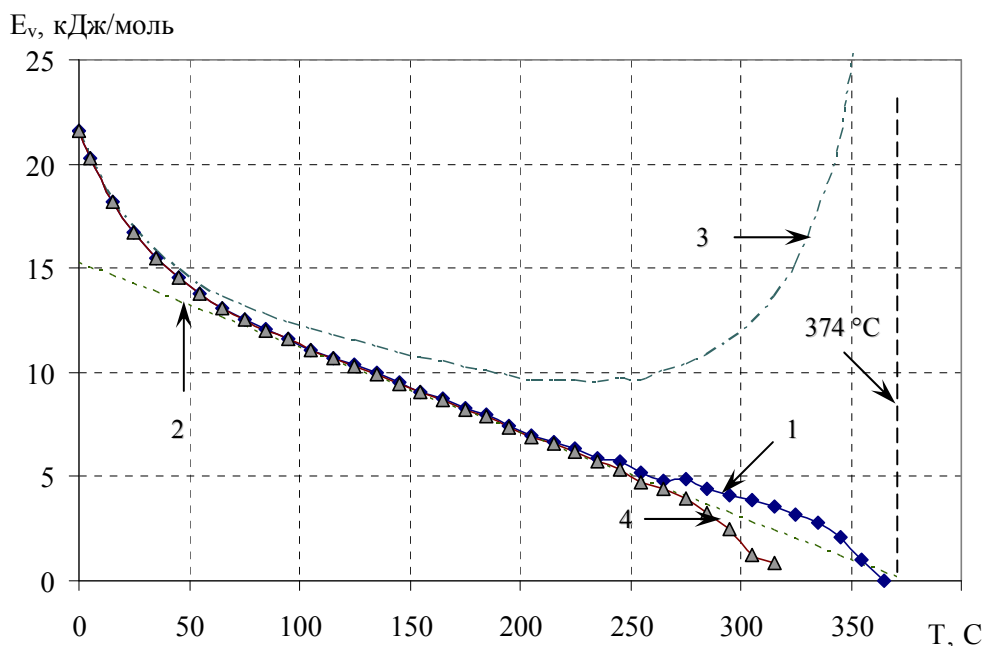


Рис. 1. Температурная зависимость энергии активации течения в воде [6]: Кривые: 1 – $E_a(v)$, 2 – линейный член, 3 – $E_a(\eta)$, 4 – $E_a(v)$ – линейная коррекция вязкости по давлению насыщения к нулевому давлению

Линейный (энтальпийный) член в энергии активации воды (5) (рис. 1, кривая 2), стремящийся к нулю при критической температуре, можно связать с ростом полной энергии молекулы (энтальпии) в потенциальной яме (уменьшением энергии межмолекулярной связи) до нуля с ростом температуры до критической, когда все молекулы становятся несвязанными – паром. Экспоненциальный (энтропийный) член в энергии активации велик вблизи точки плавления. Согласно теории ЭЯТ [5], он связан с быстрым разрушением связей между молекулами около точки плавления и разрушением остатков кристаллического дальнего порядка структуры льда. Такими остатками структуры являются кластеры – остатки гексагональных плоскостей структуры льда, имеющих самые сильные связи в нем [3, 10]. Наличие кластеров в воде подтверждается результатами рентгеновской спектроскопии [11].

Сопоставим результаты расчета энергии активации по вязкости на линии насыщения с расчетами энергии активации по ионному произведению в воде K_w [12] (рис. 2, кривая 1). Данные [12], в отличие от [9], экспериментальные и, видимо, имеют заметные погрешности измерений, которые при расчете энергии активации возрастают на порядок. Видим, что в области температур 0...200 °C ход кривых 1 и 2 качественно совпадает. Из качественного подобия данных зависимостей энергий активации напрашивается вывод о том, что здесь могут быть задействованы не внутримолекулярные, а межмолекулярные силы.

Аппроксимация энергии активации E_w по данным [12] экспонентой и прямой для области температур 0...200 °C дают:

$$E_{wc}(K_w)=f(t)=64,4 \exp(-t/208) \text{ [кДж/моль]}, \quad (6)$$

$$E_{wi}(K_w)=f(t)=63,0 (1-t/273) \text{ [кДж/моль]}. \quad (7)$$

Величина энергии активации по ионному произведению $E_w(K_w)$ втрое больше энергии активации по вязкости $E_a(v)$ при 0 °C (5) ($64,4 \approx 21,6 \cdot 3$ кДж/моль), имеет качественно сходную температурную зависимость и которая меньше, чем энергия ионизации молекулы с образованием ионов гидрония и гидроксония [3].

Видим близость точек кривых 1 и 2 при 12,5 °C и 175 °C. На интервале температур 25...150 °C возможно включение других механизмов, например, изменение времени жизни ионов, влияние растворения воздуха и солей в воде. Линейный ход энергии активации к нулю при 273 °C (7) должен бы говорить о массовой диссоциации молекул воды вблизи этой температуры, тогда как ее молекулы перестают быть стабильными и диссоциируют лишь вблизи 2000 °C. Это также может говорить о возможности наличия других механизмов ионизации.

В работе [13] приведена международная таблица данных для ионного произведения воды в зависимости от температуры и давления (до 800 °C и 1000 МПа), а также на линии насыщения. Расчеты энергии активации ионизации E_{w0} на линии насыщения (рис. 2, кривая 3) дают более плавный ход, чем для расчетов по [12]. К сожалению, таблица выше 100 °C имеет большой шаг по температуре – 50 °C, что не позволяет более точно определить изменения величин K_w и E_{w0} около критической точки воды. Видим, что в интервале температур 0...200 °C кривые 1 и 3 на рис. 2 в пределах ошибки близки.

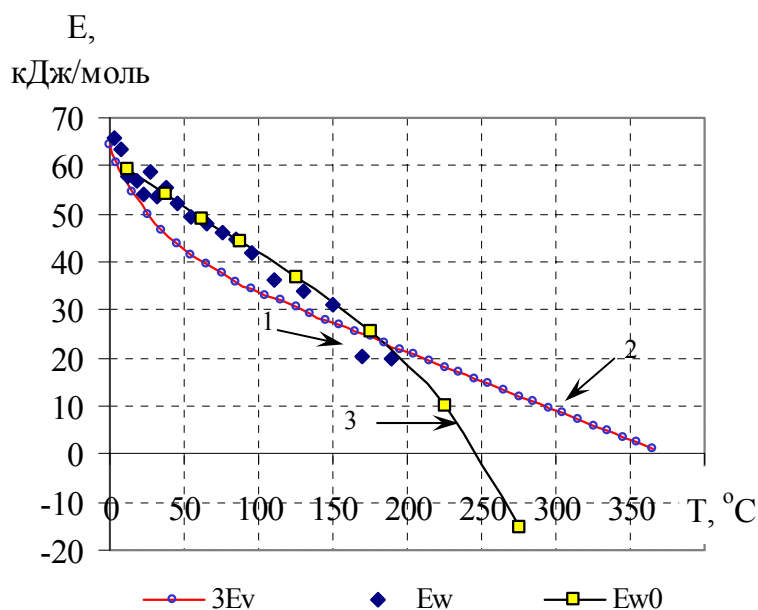


Рис. 2. Температурные зависимости энергии активации по ионному произведению в воде и утроенной энергии активации по вязкости. Кривые: 1 – E_w по [12], 2 – $3 \cdot E_a(v)$ по (5) [5] и 3 – E_{w0} по [13]

Главной особенностью ионного произведения K_w воды на линии насыщения [13] является наличие у него максимума величины вблизи 250 °C и, последующее его уменьшение до критической точки почти на 40 порядков (с 11-го при 250 °C до 48-го порядка при 400 °C). Соответственно, при расчете энергии активации ионизации на линии насыщения E_{w0} по [13] получаем, что вблизи 250 °C для нее наблюдается изменение знака величины (рис. 2, кривая 3). Это указывает на кардинальные изменения в механизмах ионизации воды вблизи и выше 250 °C и невозможности применения стандартного уравнения, аналогичного (4), для расчета энергии активации ионизации в воде.

5. Результаты исследования и их обсуждение

Изменение знака энергии активации E_{w0} и уменьшение ионного произведения примерно на 40 порядков на линии насыщения вблизи критической точки воды свидетельствует о том, что данный механизм ионизации наблюдается только в жидкой фазе и отсутствует в газовой. Также он может свидетельствовать о наличии эффективного механизма по нейтрализации зарядов ионов в воде при температурах выше 250 °C и приближении к критической точке.

Данный вывод вступает в серьезное противоречие с моделью ионизации молекул воды на ионы гидрония OH^- и гидроксония H_3O^+ , произведение величин которых с ростом температуры в этой модели должно только расти.

Однако этот результат можно объяснить наличием в воде структурных L и D дефектов – возбужденного состояния H-связей соседних молекул, которые начнут исчезать в воде выше 250 °C вследствие их малого времени жизни, недостаточного для перемещения заряда L и D дефектов в пространстве.

Для появления возбужденного состояния H-связей молекулы необходимо наличие дополнительных момента импульса для поворота молекулы на 120° и импульса для удлинения тех H-связей, которые будут возбуждены. В результате молекула имеет дополнительные потенциальную энергию возбужденных H-связей и момент импульса. При этом оставшиеся H-связи молекулы достаточно сильны и позволяют сохранить тетраэдрическую конфигурацию связей с ее соседями.

Энергия активации для ионизации E_w может утраиваться сравнительно с энергией активации течения в связи с поворотом молекулы вокруг одной из осей ее H-связей относительно соседей на 120° с одновременным разрывом трех других ее H-связей. При этом появляются два структурных дефекта H-связей [1–3].

Для нового поворота молекулы на 120° необходим также импульс, для удлинения новых H-связей, что будет легче осуществляться при более высоких температурах. Поэтому при более низких температурах более вероятна передача момента импульса соседним молекулам, у которых H-связи (энергия и расстояния) благоприятствуют такому повороту. В этом случае L и D дефекты могут независимо перемещаться в объеме воды и время их жизни и средняя концентрация ионов в воде возрастут. Этим можно объяснить повышенную энергию активации ионизации воды ниже 180 °C (рис. 2, кривая 3) сравнительно с утроенной энергией активации для вязкости (рис. 2, кривая 2). Поскольку при возбуждении молекулы образуется 2 дефекта, а при передаче его соседней молекуле их число может не меняться, энергия нового дефекта не изменится или даже уменьшится, и потому он более легко переместится в объеме воды, уменьшая тем вероятность рекомбинации дефектов.

С ростом температуры растут энергии и амплитуды колебаний молекул и, потому последовательный поворот молекулы вокруг одной из осей H -связи становится более вероятным. В случае трех таких поворотов одной и той же молекулы на 120° L и D дефекты рекомбинируют – исчезнут. Избыточный момент импульса при этом может рассеяться либо привести к новому повороту данной молекулы или соседней. Поэтому с ростом температуры время жизни и средняя концентрация L и D дефектов уменьшатся, что может вести к уменьшению величины ионного произведения воды и формально «отрицательным» величинам энергии активации ионизации выше 250°C (рис. 2, кривая 3).

В моделях ионизации молекул воды рассмотрена передача протонов либо движение солитонов с L и D дефектами H -связи по линейной цепочке H -связей [2]. Однако в воде с ее тетраэдрическими связями отсутствуют линейные цепочки и потому необходим момент импульса молекулы для поворота протона или дефекта к соседней молекуле. Несмотря на уменьшение сил связи в воде сравнительно со льдом, передача импульса по цепочке в воде может быть более затруднена сравнительно со льдом, поскольку цепочки H -связей постоянно деформированы колебаниями, а также есть разрывы связей. Даже при релаксации момент импульса должен постоянно возбуждаться при переходе ионного дефекта или дефекта связи к следующей молекуле. Наличие коллективизированных вращательных колебаний молекул может вести к более легкому возбуждению момента импульса молекулы. Нахождение молекулы в возбужденном состоянии может вести к уменьшению необходимой энергии активации для перемещения этого возбуждения, а также вращения молекулы, или одной из соседних молекул, в наиболее энергетически «слабом» направлении для данной конфигурации соседних молекул.

Поверхностный слой воды всегда обладает избыточной энергией [2]. Поэтому на электрических контактах возможен переход механизма электропроводности через L и D дефекты в объеме воды на механизм внутримолекулярной ионизации молекул в поверхностном слое, имеющем большую среднюю энергию колебаний. Это может вести к абсолютизации объяснений механизма электропроводности эффектами в поверхностном слое.

Вследствие утروения энергии активации при ионизации следует, что при вязком течении должна разрываться лишь одна связь молекулы, либо несколько, но последовательно и независимо во времени друг от друга. Однако, согласно [6], в точке плавления энергия активации составляет половину от внутренней теплоты парообразования, т. е., при течении воды должны рваться половина связей молекулы – 2 связи. Тогда утروение энергии активации

должно приводить к разрыву 6 связей и, следовательно, к вращениям двух молекул воды. Возбуждение тогда будет передаваться поочередно новой молекуле при возможности сохранения основной энергии возбуждения на одной из молекул. «Размазывание» заряда на нескольких молекулах ведет к уменьшению сил взаимодействий и энергии перемещения заряда [4]. В этом случае скорость передачи ионного возбуждения через две молекулы может возрасти, и возбужденное состояние, как квазичастица, может стать более устойчивым. Вращения двух молекул в противоположных направлениях приведет к малому их суммарному моменту вращения, и который может стать более близким к величине средних флуктуаций. Также при этом решается проблема с изменением направления осей вращения для соседних молекул, поскольку эти оси в воде вследствие структуры осей связей и больших амплитуд вращательных колебаний молекул не параллельны.

Можно считать доказанным, что в процессе электропроводности у молекул воды могут быть задействованы не внутримолекулярные силы ионизации, а межмолекулярные. Данный механизм, известный для льда, как модель Бьеррума, в жидкой фазе воды замаскирован высокой электропроводностью через ионы солей и возможной ионизацией молекул в поверхностном слое.

Поскольку величина ионного произведения коррелирует с величиной pH, может возникнуть необходимость уточнить также и теорию pH-метрии, которая определяется взаимодействиями всех молекул и ионов в водных растворах, в том числе и динамикой H -связей в воде и наличием в них L и D дефектов.

6. Выводы

1. При механизме ионизации воды задействованы, скорее всего, не внутримолекулярные силы, а межмолекулярные. Тогда электропроводность воды обусловлена наличием L и D дефектов H -связей, что соответствует появлению и перемещению двойных нескомпенсированных зарядов у H -связей соседних молекул воды величиной $\pm (0,6 \dots 1)e$.

2. Энергия активации для ионизации утраивается сравнительно с вязким течением в связи с поворотом молекулы относительно соседей вокруг одной из связей на 120° с одновременным разрывом 3 других H -связей у одной или, что более вероятно, 6 связей у двух молекул при их противоположных направлениях вращений.

Таким образом, особенности ионного произведения воды – наличие его максимума, утروение энергии активации – свидетельствуют о большой вероятности объяснения механизма электропроводности воды с помощью наличия в ней структурных L и D дефектов межмолекулярных связей.

Литература

1. Bjerrum, N. (1952). Structure and Properties of Ice. *Science*, 115 (2989), 385–390. doi: <http://doi.org/10.1126/science.115.2989.385>
2. Антонченко, В. Я., Давыдов, А. С., Ильин, В. В. (1991). Основы физики воды. Киев: Наук. Думка, 672.
3. Эйзенберг, Д., Кауцман, В. (1975). Структура и свойства воды. Ленинград: Гидрометеоздат, 280.
4. Антонченко, В. Я., Булавін, Л. А., Ільїн, В. В. та ін. (2012). Моделювання характеристик водних систем. Український фізичний журнал, 2, 100–175.
5. Берсукер, И. Б. (1987). Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Москва: Наука, 344.
6. Малафаєв, Н. Т. (2011). О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде. Східно-європейський журнал передових технологій, 4 (8 (52)). С. 48–58. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>
7. Глестон, С., Лейдлер, К., Эйринг, Г. (1948). Теория абсолютных скоростей реакций. Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 584.
8. Афанасьев, В. Н., Мерщикова, Е. Ю. (1987). Взаимосвязь между характеристиками вязкого течения и объемными свойствами жидких систем. Журнал структурной химии, 61 (1), 232–235.
9. Ривкин, С. А., Александров, А. А. (1980). Теплофизические свойства воды и водяного пара. Москва: Энергия, 422.
10. Малафаєв, М. Т., Воронцова, Ж. В. (2011). Кластери у воді. Вісник НТУ «ХП». Нові рішення в сучасних технологіях, 43, 3–7.
11. Tokushima, T., Harada, Y., Takahashi, O., Senba, Y., Ohashi, H., Pettersson, L. G. M. et. al. (2008). High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs. *Chemical Physics Letters*, 460 (4-6), 387–400. doi: <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.077>
12. Гоноровский, И. Т., Назаренко, Ю. П., Некряч, Е. Ф. (1987). Краткий справочник химика. Киев: Наук. Думка, 830.
13. Revised Release on the Ionization Constant of H₂O. Available at: <http://www.iapws.org/relguide/Ionization.pdf>

Received date 11.09.2019

Accepted date 03.10.2019

Published date 30.11.2019

Малафаєв Микола Тимофійович, кандидат фізико-математичних наук, доцент, кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі, вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051
E-mail: mnt949@gmail.com