



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

S. S. Bagdasaryan, Structure and molecular-thermal  
properties of water,  
*TVT*, 1970, Volume 8, Issue 1, 66–71

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt7582>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you  
have read and agreed to these terms of use  
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.175

May 14, 2025, 01:53:48



УДК 536.632

## К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВАХ ВОДЫ

*С. С. Багдасарян*

На основании модельного рассмотрения жидкости [1—4] выведены расчетные формулы, выражающие температурное изменение координационного числа, степени ассоциации, теплоемкости, теплоты парообразования, поверхностного натяжения и теплопроводности воды на линии насыщения, справедливость которых подтверждается соответствующими экспериментальными данными [5], приведенными в таблице.

Известно, что вода является сильно ассоциированной жидкостью. Она изучена значительно лучше, чем другие аналогичные вещества [6]. Теория структуры воды обстоятельно изложена в работе [7]. Ее авторы утверждают, что имеются три формы воды (1, 2 и 3), причем с изменением температуры эти формы переходят друг в друга. В соответствии с [7], переход от воды 1 к 2 и 3 сопровождается повышением вращательного и поступательного движения молекул и соответствующим понижением дипольных сил сцепления, а также относительным ростом дисперсионных сил, что, в свою очередь, является результатом повышения текучести воды, но не увеличения ее объема.

В работе [8] сформулирован иной подход к вопросу о структуре воды. Анализируя температурную зависимость теплоемкости и объема воды, автор [8] пришел к заключению, что в воде имеются устойчивые циклические агрегаты, структура которых сходна со структурой льда. Ближняя упорядоченность молекул обуславливает рыхлую (ажурную) структуру воды. Этим обстоятельством объясняются аномалии плотности, вязкости и теплопроводности этой жидкости.

Существование молекулярных агрегатов (комплексов) в воде соответствует представлению об ее ассоциированности. По [9] в процессе ассоциации имеет место одновременное образование агрегатов молекул всевозможной величины. Можно предполагать, что вода представляет собой смесь разного сорта ассоциированных молекул, например  $(\text{H}_2\text{O})_8$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$  и простых молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Исследование рассеяния рентгеновских лучей в воде [10] показывает, что лишь 25—50% молекул воды и 10—20% молекул льда могут рассматриваться как свободные диполи, в то время как остальные молекулы воды или льда должны быть признаны не способными к свободному вращению. На возможность существования крупных молекулярных агрегатов в воде указывается также в работе [11]. На сильное межмолекулярное взаимодействие указывает и тот факт, что в «полярных жидкостях тепловое движение и межмолекулярные силы препятствуют полярным молекулам ориентироваться по полю» [12]. Причиной ассоциации является притяжение молекул вещества в жидкой и газообразной фазах. Для образования молекулярных комплексов необходимо, чтобы энергия притяжения отдельных молекул была больше или, во всяком случае, сравнима с энергией теплового движения молекул [13]. Ясно, что с изменением температуры меняются количество молекулярных комплексов и степень ассоциации жидкости.

Перечисленные взгляды на механизм ассоциации молекул лишь качественно объясняют некоторые тепловые явления в жидкостях и, в частности, в воде. Недостаточность данных о природе жидкостей и о межмолекулярном взаимодействии затрудняет развитие количественной теории жидкостей, которая бы базировалась на учете коллективного (группового) взаимодействия молекул. Однако такой подход к изучению теплофизических свойств жидкостей позволяет определить температурную зависимость этих свойств [1—4].

Исходя из теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля [14], в работе [3] была развита модельная теория жидкостей. В настоящей работе она применяется к исследованию структуры и теплофизических свойств воды.

Допустим, что вода состоит из молекулярных групп, соответствующих наличию в ней ближнего порядка, и мигрирующих между этими группами индивидуальных молекул — зародышей пара в воде. Молекулярные группы можно назвать твердоподобными, а индивидуальные молекулы — газоподобными [15]. Количество молекул в единице объема воды, в соответствии с этой моделью, можно представить в виде

$$N = vg + n, \quad (1)$$

где  $g$  — количество молекулярных групп, содержащих по  $v$  молекул;  $n$  — число индивидуальных молекул.

Покажем, что молекулярно-тепловые свойства воды можно объяснить изменением с температурой соотношения между количествами молекул, объединенных в молекулярные группы, и одиночных молекул. Определим приведенную температуру следующим образом:

$$\alpha = \frac{T - T_e}{2T_h - T} = \frac{\theta - \theta_e}{2 - \theta} \quad \left( \theta = \frac{T}{T_h}, \quad \theta_e = \frac{T_e}{T_h} \right), \quad (2)$$

где  $T_e$  — температура отвердевания жидкости;  $T_h$  — ее критическая температура.

Убыль количества молекул в каждой молекулярной группе воды равна

$$-dv = vda.$$

Интегрируя, получим

$$v = v_e e^{-\alpha}, \quad (3)$$

где  $v_e$  — число молекул в молекулярной группе при  $T = T_e$ . Убыль молекул в молекулярных группах соответствует образованию одиночных молекул, количество которых найдется из разности

$$n' = v_e - v = v_e(1 - e^{-\alpha}). \quad (4)$$

Формула (3) отражает наличие упорядоченной структуры в воде, а (4) — отклонение от ближнего порядка, отвечающее образованию зародышей газа в жидкой фазе. Физический смысл приведенной температуры (2) следует из формул (3) и (4). При  $T = 2T_h$ , т. е. при  $\alpha = \infty$ , получим  $v = 0$  и  $n' = v_e$ . Это соответствует гомогенной газообразной фазе, в которой нет групповых взаимодействий молекул.

Очевидно, координационное число можно определить выражением

$$v' = c(v - n') = cv_e[2e^{-\alpha} - 1], \quad (5)$$

где  $c$  — коэффициент пропорциональности. Расчет координационного числа по формуле (5) для некоторых жидкостей [1] совпадает с результатами соответствующих экспериментов [16].

Степень ассоциации воды, характеризующая уплотненность молекул воды в молекулярных группах, должна быть, очевидно, пропорциональна  $v$

$$x = av = av_e e^{-\alpha} = x_e e^{-\alpha}, \quad (6)$$

где  $x_e$  — степень ассоциации воды при  $T = T_e$ .

В работе [17] показано, что степень ассоциации воды с температурой изменяется по формуле

$$x = 2,56 \exp(-1,26 \cdot 10^{-3} T). \quad (7)$$

Результаты вычисления  $x$  по формулам (6) и (7) приведены в работе [2].

Рассмотрим температурное изменение теплоемкости, теплоты парообразования и поверхностного натяжения воды на линии насыщения.

Тепло, сообщаемое единице массы воды при  $p = \text{const}$ , расходуется на ослабление связи между молекулами, образующими в ней ближний порядок, и на образовании одиночных молекул — зародышей пара в воде:

$$dQ_p = q_1 dT + q_2 dT. \quad (8)$$

Отсюда

$$c_p = q_1 + q_2. \quad (8a)$$

Пусть энергия одной молекулярной группы равна  $w$ , а ее изменение с температурой определяется выражением

$$dw = w da, \quad \text{или} \quad w = w_e e^a, \quad (9)$$

где  $w_e$  — энергия молекулярной группы при  $a = 0$ . Энергия  $g$  молекулярных групп равна

$$q = gw = gw_e e^a. \quad (10)$$

Тепло, пошедшее на ослабление связи между молекулами  $g$  молекулярных групп, будет, очевидно, пропорционально величине  $q$ :

$$q_1 = c_1 q = c_1 gw_e e^a = a e^a \quad (a = c_1 gw_e). \quad (10a)$$

Тепло, идущее на образование  $n$  одиночных молекул, в соответствии с (4), равно

$$q_2 = c_2 gn' = c_2 gv_e (1 - e^{-a}) = b(1 - e^{-a}) \quad (b = c_2 gv_e). \quad (11)$$

Подставляя (10a) и (11) в (8a), получим

$$c_p = a e^a + b(1 - e^{-a}). \quad (8b)$$

Определив эмпирически постоянные  $a$  и  $b$  для воды, получим

$$\text{при } 273 \leq T \leq 513^\circ \text{ K}$$

$$c_p = 0,987 e^a - 0,909(1 - e^{-a}); \quad (8b)$$

$$\text{при } 523 \leq T \leq 623^\circ \text{ K}$$

$$c_p = 0,987 e^a - 0,267(1 - e^{-a}). \quad (8b)$$

Среднее отклонение от экспериментальных данных значений  $c_p$ , вычисленных по формуле (8b), составляет менее 1%, а для формулы (8b) — не превышает 4%.

Явление парообразования и поверхностного натяжения жидкостей связано с поверхностной энергией молекулярной группы, температурное изменение которой можно представить в виде

$$dE = cdT, \quad \text{или} \quad E = c(T_k - T) = c'(1 - \theta). \quad (12)$$

Но избыток поверхностной энергии  $g$  молекулярных групп зависит от объемной плотности энергии этих групп, величина которой определяется формулой (10). Поэтому температурное изменение избыточной поверхностной энергии  $g$  молекулярных групп, согласно (9) и (12), можно определить выражением

$$\mathcal{E} = w_e e^a c'(1 - \theta) = l(1 - \theta) e^a \quad (l = w_e c'). \quad (13)$$

Если энергия теплового движения одиночной молекулы есть  $E_0$ , то энергия трансляционного движения  $n$  одиночных молекул будет  $nE_0$  или, согласно (4),

$$\mathcal{E}_n = E_0 n = E_0 g v_e (1 - e^{-\alpha}). \quad (14)$$

Общая энергия единицы массы жидкости, в соответствии с (13) и (14), может быть определена формулой

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = l(1 - \theta)e^{\alpha} + l_1(1 - e^{-\alpha}) \quad (l_1 = E_0 g v_e). \quad (15)$$

Выражение (15) иллюстрирует связь между теориями твердо-жидкого и газо-жидкого состояний. Оно показывает, что при  $T = T_e$  и в окрестности  $T_e$  структура жидкостей сходна со структурой твердых тел, а при температурах, близких к критической, жидкость можно рассматривать как реальный газ, сжатый до малого объема. В самом деле, первое слагаемое в правой части (15) отражает наличие ближнего порядка, а второе — переход от упорядоченной структуры жидкости к неупорядоченной, т. е. к образованию одиночных молекул, которые отождествляются с зародышами пара в воде. Механизм парообразования жидкости сводится, следовательно, к разрушению в ней ближнего порядка и образованию беспорядка. Поэтому удельная теплота парообразования складывается из двух частей: внутренней, связанной с разрушением молекулярных групп, и внешней, обусловленной переходом одиночных молекул в парообразную фазу.

Таким образом, удельная теплота парообразования жидкостей, в соответствии с (15), может быть определена формулой

$$r = c\mathcal{E}_{\text{общ}} = A(1 - \theta)e^{\alpha} + B(1 - e^{-\alpha}) \quad (A = cl, B = cl_1). \quad (16)$$

Вычисляя эмпирические постоянные  $A$  и  $B$  для двух температур (273 и 373° К), получим

$$r = 1033,4(1 - \theta)e^{\alpha} + 502,9(1 - e^{-\alpha}). \quad (16a)$$

При  $273 \leq T \leq 513^\circ \text{ К}$  погрешность расчета по этой формуле меньше 1%, а при  $523 \leq T \leq 573^\circ \text{ К}$  среднее отклонение от экспериментальных данных составляет 1,9%.

Для определения температурного изменения поверхностного натяжения жидкостей допускаем, что поверхностное натяжение является результатом взаимодействия двух классов молекул — молекулярных групп и одиночных молекул, образующих две равновесные микрофазы. Это означает, что поверхностное натяжение определяется работой, необходимой для изменения величины поверхностной энергии молекулярных групп и частичного распада последних — образования одиночных молекул, мигрирующих между молекулярными группами. Поэтому поверхностное натяжение жидкостей можно определить выражением

$$\sigma = \delta\mathcal{E}_{\text{общ}}. \quad (17)$$

Подставляя (15) в (17), найдем

$$\sigma = \sigma_1(1 - \theta)e^{\alpha} + \sigma_2(1 - e^{-\alpha}) \quad (\sigma_1 = \delta l, \sigma_2 = \delta l_1). \quad (17a)$$

Определив эмпирические постоянные  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , получим температурное изменение поверхностного натяжения воды в виде

$$\sigma = 130,7(1 - \theta)e^{\alpha} - 28,44(1 - e^{-\alpha}). \quad (17b)$$

При  $273 \leq T \leq 563^\circ \text{ К}$  среднее отклонение значений  $\sigma$ , вычисленных по формуле (17b), от экспериментальных данных меньше 1,5%.

Анализ формул (8в), (16a) и (17b) показывает, что выше 563° К упаковка молекул в молекулярных группах воды меняется, а из одиночных молекул образуются микромолекулярные группы.

Теплофизические свойства воды на линии насыщения

Т, °К	с <sub>p</sub> , ккал/кг·град		σ, эрг/см <sup>2</sup>		λ, ккал/м·час·град		τ, ккал/кг	
	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.
273,16	1,007	0,987	75,60	75,60	0,481	0,481	597,4	597,3
283,16	1,001	0,988	74,22	74,00	0,498	0,491	591,7	591,2
293,16	0,999	0,989	72,75	72,43	0,514	0,503	586,0	587,8
303,16	0,998	0,990	71,18	70,77	0,527	0,512	580,4	581,0
313,16	0,998	0,992	69,56	69,15	0,539	0,523	574,7	575,9
323,16	0,999	0,994	67,91	67,50	0,550	0,534	569,0	570,6
333,16	0,999	0,996	66,18	65,77	0,559	0,543	563,2	563,8
343,16	1,001	0,998	64,42	64,07	0,568	0,554	557,3	557,7
353,16	1,002	1,001	62,61	62,34	0,575	0,565	551,3	552,2
363,16	1,004	1,003	60,75	60,59	0,582	0,578	545,2	546,3
373,16	1,007	1,007	58,85	58,74	0,587	0,587	539,0	539,0
383,16	1,010	1,010	56,89	56,91	0,589	0,598	532,6	532,4
393,16	1,014	1,014	54,89	55,06	0,590	0,590	526,1	526,1
403,16	1,019	1,019	52,84	53,19	0,590	0,582	519,4	519,4
413,16	1,024	1,023	50,70	51,24	0,589	0,575	512,3	512,1
423,16	1,030	1,029	48,63	49,26	0,588	0,567	505,0	504,5
433,16	1,037	1,035	46,55	47,14	0,585	0,560	497,4	496,0
443,16	1,044	1,040	44,45	45,18	0,582	0,552	489,5	488,5
453,16	1,053	1,047	42,25	43,09	0,577	0,544	481,3	480,1
463,16	1,063	1,055	40,00	40,93	0,571	0,536	472,6	471,4
473,16	1,074	1,062	37,73	38,77	0,565	0,529	463,5	463,1
483,16	1,087	1,072	35,40	36,46	0,558	0,520	453,9	454,3
493,16	1,102	1,091	33,20	34,10	0,550	0,512	443,7	444,1
503,16	1,119	1,120	30,97	31,75	0,540	0,504	433,0	434,8
513,16	1,139	1,145	28,57	29,31	0,531	0,493	421,7	424,2
523,16	1,162	1,171	26,20	26,79	0,520	0,487	409,6	413,1
533,16	1,190	1,198	23,85	24,20	0,509	0,479	396,8	401,8
543,16	1,224	1,226	21,46	21,53	0,497	0,471	383,2	389,7
553,16	1,263	1,255	19,13	18,79	0,485	0,462	368,5	377,2
563,16	1,313	1,287	16,86	15,95	0,471	0,454	352,6	364,0
573,16	1,375	1,320	14,40	13,02	0,457	0,445	335,4	350,6

В заключение рассмотрим температурное изменение теплопроводности воды. Из закона Фурье следует, что тепловая мощность единицы поверхности изотермического слоя жидкости определяется выражением

$$q = dQ / S d\tau = -\lambda dT / dx. \quad (18)$$

С другой стороны, учитывая, что теплопроводность жидкости передается от одного изотермического слоя к другому посредством колебаний и трансляционных движений молекул этого слоя, можно принять, что тепловая мощность, определяемая выражением (18), пропорциональна количеству молекул этого слоя и градиенту температуры, т. е.

$$q = -cN dT / dx. \quad (19)$$

Из (18) и (19) имеем

$$\lambda = cN, \quad (20)$$

где  $N$  — количество молекул в единице объема данного изотермического слоя. На основании (1), (3) и (4) получим

$$N = v_e g e^{-\alpha} + c_1 v_e (1 - e^{-\alpha}), \quad (20a)$$

$$\lambda = \beta N = \lambda_1 e^{-\alpha} + \lambda_2 \quad (\lambda_1 = \beta(v_e g - c_1 v_e), \lambda_2 = \beta c_1 v_e).$$

Вычисление эмпирических постоянных  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  для воды дает

$$\lambda = 1,516 - 1,035 e^{-\alpha}. \quad (20б)$$

В температурном интервале  $273 \leq T \leq 393^\circ \text{K}$  теплопроводность воды с температурой возрастает, и среднее отклонение от расчетных данных оказывается порядка 1,8%. В температурном интервале  $393 \leq T \leq 613^\circ \text{K}$  величину теплопроводности воды можно вычислить по формуле

$$\lambda = 0,674 e^{-\alpha}; \quad (20\text{в})$$

при этом средняя погрешность расчета составляет 4,4%. Это означает, что выше  $393^\circ \text{K}$  теплопроводность воды передается посредством молекул, объединенных в молекулярные и микромолекулярные группы. По мере приближения к критической области структура воды сильно меняется — в ней образуется значительное количество микромолекулярных групп, которые приводят к дисперсному состоянию воды.

Отклонение значений теплофизических величин воды при высоких температурах от расчетных данных, приведенных в таблице, объясняется тем, что в выведенных расчетных формулах не учтено температурное изменение количества молекулярных групп — образование микромолекулярных групп, последнее можно считать предметом особого исследования, так как вопрос сводится к изучению теплофизических свойств жидкостей в критической области.

Азербайджанский педагогический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
15 IV 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Багдасарян. Ж. физ. химии, **37**, 1816, 1964.
2. С. С. Багдасарян. Ж. физ. химии, **39**, 1685, 1965.
3. С. С. Багдасарян. Изв. АН Азерб. ССР, **2**, 116, 1966.
4. С. С. Багдасарян. Докл. АН Азерб. ССР, Серия Физ. мат. и техн. наук, № 2, 1967.
5. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Физматгиз, 1963.
6. Э. Х. Фридман. Природа воды и тяжелая вода. ОНТИ, 1935.
7. Д. Бернал, Р. Фаулер. Успехи физ. наук, **14**, 586, 1934.
8. А. Еускен. Z. Elektrochem., **52**, 255, 1948.
9. J. Meisenheimer, O. Dognier. Lieb. Ann., **482**, 130, 1930.
10. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкостей. Изд. АН УССР. Киев, 1956.
11. Н. В. Вакер. J. Chem. Soc., 949, 1927; 1061, 1928.
12. М. И. Шахпаронов. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. Изд. МГУ, 1963.
13. М. П. Вукалович, И. И. Новиков. Уравнения состояния реальных газов. Госэнергоиздат, 1948.
14. Я. И. Френкель. Избр. соч., Изд-во АН СССР, 1959.
15. R. Thomson, H. Eyring. J. Chem. Phys., **67**, 2701, 1963.
16. Г. М. Панченков, В. В. Ерченков. Ж. физ. химии, **36**, 869, 1962.
17. Л. Д. Воляк. Докл. АН СССР, **74**, 307, 1950.