

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. E. Lyusternik, Features of the viscosity diagram of water, *TVT*, 1990, Volume 28, Issue 4, 686–695

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

Download details:

IP: 18.97.14.86

February 7, 2025, 01:48:30



УДК 532.74 © 1990 г.

*В. Е. Люстерник***ОСОБЕННОСТИ ДИАГРАММЫ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ**

Различие в диаграммах вязкость – температура – плотность воды и простых жидкостей объяснено и описано во всей области текучего состояния с позиции теории Энскога и с учетом особенностей структуры, вызываемых водородными связями. Предложена универсальная аналитическая зависимость вязкости вещества от температуры и плотности, использующая в качестве физического параметра исключенный объем $V_{\text{и}}$, который может быть выражен через плотность твердой фазы, состоящей в случае воды из ряда аллотропических модификаций – льдов I–VII. На этой основе получено количественное описание экспериментальных данных и проведена далекая экстраполяция диаграммы вязкости воды.

Вязкость воды изучена подробнее многих других технически важных веществ [1–4] в десятках экспериментальных работ, охватывающих широкий диапазон (рис. 1) как газообразного, так и жидкого состояния. Однако полное представление о диаграмме вязкости этого вещества не сформировалось, что объясняется необычностью физических свойств воды, вследствие чего и вязкость проявляет ряд парадоксальных, на первый взгляд, особенностей, не подчиняющихся найденным для других веществ корреляциям. В то же время воде иногда незаслуженно приписывают в качестве «особенностей» типичную для любого вещества немонотонность и расслоение изотерм избыточной вязкости в области первой плотностной поправки и в окрестностях критической точки.

На рис. 2 для сравнения представлена зависимость избыточной вязкости $\Delta\eta$ от плотности ρ как для вещества с практически изотропным межмолекулярным потенциалом – аргона (а), так и для воды (б) в диапазоне состояний от разреженного газа до затвердевающей жидкости. Прежде всего можно отметить ряд сходных моментов. Многочисленные экспериментальные данные по вязкости самых различных веществ, а также ход теоретических кривых [5] определенно указывают на то, что существовавшее до недавнего времени представление о совпадении всех изотерм избыточной вязкости было неточным. Первые признаки расслоения изотерм, как уже отмечалось, наблюдаются при малых плотностях для всех температур ниже критической. В парах любого вещества при таких температурах наряду с мономерами образуется некоторое количество димеров, присутствие которых немного уменьшает вязкость получающейся смеси по сравнению с исходным разреженным газом чистых мономеров [1, 6]. С приближением к критической точке, где у всех веществ возникают крупномасштабные и медленно затухающие флуктуации плотности [7], у воды также наблюдается типичное для этой области небольшое (до 10%) повышение вязкости на критической и близких к ней изотермах при $\rho \rightarrow \rho_c$ [2, 8]. По мере дальнейшего роста плотности расслоение изотерм усиливается.

Отличие в поведении вязкости воды наиболее резко проявляется (рис. 2, б), начиная с плотности, соответствующей примерно состоянию льда I [3, 9]. Здесь хорошо виден аномальный подъем низкотемпературных изотерм вязкости воды. Можно указать следующие наиболее характерные особенности поведения вязкости воды. 1) Вязкость жидкости на линии насыщения необычно резко (практически вертикально, даже с небольшим отрицательным наклоном в области инверсии плотности при $+4^\circ\text{C}$) возрастает с приближением к тройной точке лед – вода – пар. 2) Дальнейший, еще более резкий рост вязкости наблюдается на линии

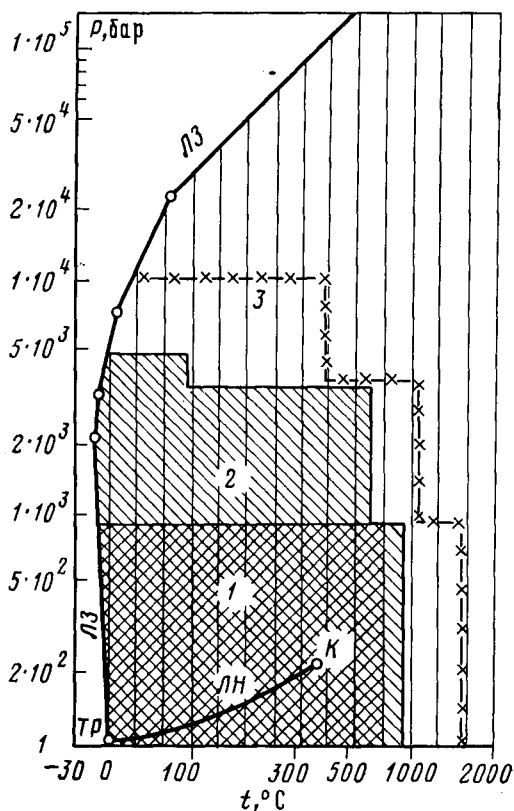


Рис. 1

Рис. 1. Границы области описания вязкости воды и пара: 1 – Международные таблицы вязкости воды и пара (1975 г.) [1]; 2 – ныне действующие таблицы (1980 г.) и интерполяционная формула [2]; 3 – интерполяционная формула [1] и верхняя граница опытных данных; 4 – область, описанная (8); TP – тройная точка лед – вода – пар; LN – линия насыщения; K – критическая точка; LZ – линия затвердевания

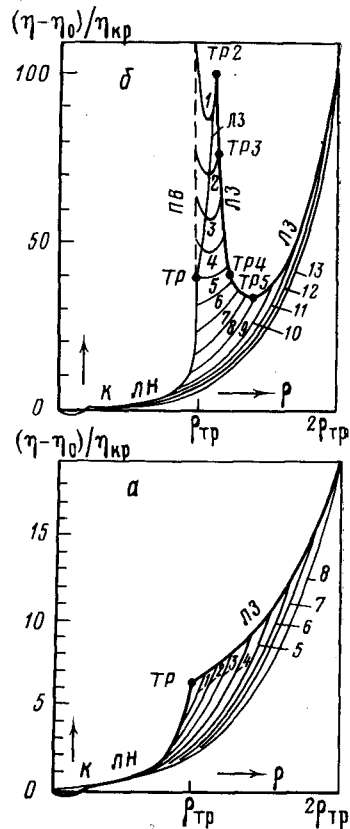


Рис. 2

Рис. 2. Сравнение в приведенных координатах диаграмм избыточной вязкости аргона (а) и воды (б): LN – линия насыщения (пар и жидкость); K – критическая точка; TP – тройная точка твердое тело – жидкость – пар; LZ – линия затвердевания; а – 1–8 – изотермы избыточной вязкости аргона при $T/T_k=0,6; 0,8; 1; 2; 3; 5; 7; 10$; б – PB – линия переохлажденной воды при $P=1$ бар; $TP2-TP5$ – тройные точки лед – вода – лед (см. № 2–5 в таблице); 1–13 – изотермы избыточной вязкости воды при $T/T_k: 0,38; 0,39; 0,40; 0,41; 0,42; 0,44; 0,46; 0,5; 0,75; 1; 2; 4$

переохлажденной воды, где продолжается аномальное понижение плотности по мере охлаждения воды. 3) На линии затвердевания, в отличие от простой жидкости (рис. 2, а), вязкость воды не возрастает монотонно с ростом плотности, а имеет вид сложных кривых, разделенных тройными точками № 2–5 (см. таблицу) и образующих пик в одной из них – в точке лед I – вода – лед III. 4) Температуре каждой из 5 тройных точек, в которых вода сосуществует с другими фазами (рис. 3 и таблица), соответствует не единственное, как в обычной тройной точке, значение вязкости жидкости, а протяженная изотерма. 5) Изотермы вязкости воды при температуре ниже $+10^\circ\text{C}$ вместо типичной, монотонно возрастающей с плотностью зависимости имеют минимум. На каждой из этих изотерм (кривые 1–5 на рис. 2, б) вода дважды – при низкой и высокой плотности – подходит к состоянию затвердевания, а также заходит в метастабильную область переохлажденной жидкости, существующей вплоть до низких давлений. Более подробная диаграмма вязкости воды будет представлена далее. Совершенно очевидно, что между аномалиями в поведении плотности и вязкости воды существует корреляция. Именно при тех плотностях $0,9-1,5\text{ г/см}^3$, где наблюдаются осо-

Параметры тройных точек воды

Номер тройной точки		1	2	3	4	5
Фазы в тройной точке	1	Пар	Лед I	Лед III	Лед V	Лед VI
	2	Вода	Вода	Вода	Вода	Вода
	3	Лед I	Лед III	Лед V	Лед VI	Лед VII
Плотность фаз ρ , г/см ³	1	$5 \cdot 10^{-6}$	0,94	1,16	1,26	1,39
	2	1,00	1,08	1,12	1,18	1,33
	3	0,927	1,14	1,23	1,32	1,52
Температура, °C		+0,01	-22	-17	+0,16	+81,6
Давление, МПа		$6 \cdot 10^{-4}$	208	340	626	2200
Длина Н-связи r_{O-O} , Å		2,74	2,76	2,76	2,85	2,96
Вязкость воды, мкПа·с		1792	4650	2450	2210	1400 *

* Оценка по формуле (8).

бенности, вода и сосуществующие с ней многочисленные твердые фазы (лед I–VII) имеют своеобразную ρ – T -диаграмму (рис. 3). При плотностях выше 1,5 г/см³, где фазовая диаграмма воды опять приобретает вид, сходный с классической жидкостью (на рис. 3 – с аргонем), поведение вязкости воды снова аналогично нормальной жидкости.

Прежде чем попытаться объяснить и описать диаграмму вязкости воды со всеми ее аномалиями, напомним, как описывается вязкость простой жидкости с позиций молекулярно-кинетической теории. Наиболее последовательная микроскопическая теория вязкости плотной среды предложена Д. Энскогом как обобщение строгой теории Больцмана – Чепмена – Энскога разреженного газа на простейшую модель жидкости из твердых сфер [10]. Согласно этим представлениям, вязкость в среде любой плотности возникает вследствие совместного действия двух механизмов переноса импульса: 1) кинетического, связанного с перемещением самих молекул, и 2) столкновительного – вследствие несовпадения центров масс двух обменивающихся импульсами реальных частиц, всегда имеющих из-за жесткости сил отталкивания эффективное непропицаемое ядро диаметром σ_c . На формирование же кинетического сечения молекулы $\sigma_{кин}$ в равной степени влияют как силы отталкивания, так и притяжения. В итоге

$$\eta = \eta_{кин} + \eta_c + \eta_{перекр.} \quad (1)$$

Все составляющие выражения (1) зависят от плотности и температуры. Наибольшую величину $\eta_{кин}$ имеет в разреженном газе, где $\eta_{кин} = \eta_0$, но с ростом плотности (и частоты столкновений) $\eta_{кин}$ уменьшается. Величина столкновительной составляющей η_c , напротив, в разреженном газе исчезающе мала, но интенсивно возрастает с ростом плотности и частоты столкновений¹. В выражении (1) учтены факторы, которые были несущественны в первоначальной теории Больцмана для разреженного газа – это уже упоминавшаяся в связи с целокальностью столкновений дистанция столкновительного переноса σ_c и фактор столкновений χ , являющийся поправкой к частоте парных столкновений z из-за неравномерности распределения частиц в зоне ближнего порядка. Для реального вещества обе эти характеристики могут быть определены через координату r_1 и величину первого пика радиальной функции распределения $g_2(r)$

$$\sigma_c \simeq r_1, \quad \chi(\rho) \simeq g_2(r_1). \quad (2)$$

¹ Строгое решение, полученное Энскогом [10], показывает, что наличие двух параллельных механизмов переноса импульса вызывает перекрестный эффект, вследствие чего в формуле (1) имеется составляющая $\eta_{перекр.}$, не зависящая от частоты столкновений и линейно возрастающая с плотностью.

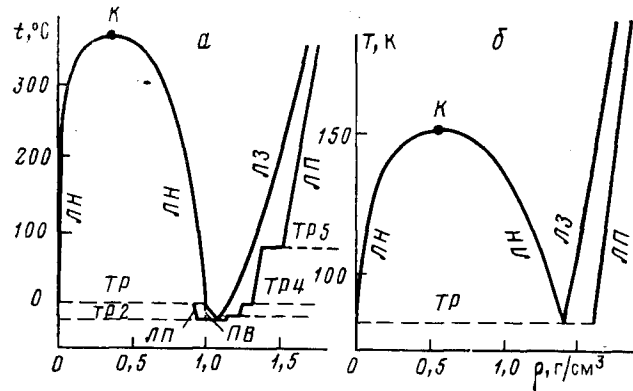


Рис. 3. Фазовая ρ - T -диаграмма воды (а) и аргона (б) (ЛП — линия плавления; остальные обозначения см. на рис. 2)

Во избежание распространенной ошибки следует иметь в виду, что величина σ_c есть, как уже отмечалось, не кинетическое сечение $\sigma_{кин}$, а контактный диаметр молекулы [11] (например, проявляющийся в структуре твердого тела), который обусловлен силами отталкивания, причем для реальной молекулы всегда

$$\sigma_c < \sigma_{кин} \quad (3)$$

(в случае воды при $t=100^\circ\text{C}$ $\sigma_c=2,96$ и $\sigma_{кин}$ (из вязкости)= $4,3 \text{ \AA}$). Физическая обоснованность исходной формулы Энского для вязкости жидкости из твердых сфер

$$\eta = \eta_0 / \chi + 2,67 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma_c^2} [0,8b\rho + 0,761(b\rho)^2\chi], \quad (4)$$

где $b=2/3\pi N\sigma_c^3$, неоднократно обсуждалась в литературе [6, 12–15]. На примере хорошо изученных веществ (H_2 , Ar , N_2 , O_2 , CO_2) показано [5], что количественное описание диаграммы вязкости во всей области текучего состояния — от разреженного газа до линии затвердевания жидкости (рис. 2, а) — осуществимо на основе уравнения (4) без применения подгоночных параметров. Имеющие физический смысл оба параметра уравнения (4) σ_c и χ определены в [5] из макроскопических свойств твердой фазы. Для этого оказалось достаточным принять, что в реальном текучем веществе — газе и жидкости структура исключенного объема $V_{\text{и}}$ примерно соответствует твердому состоянию этого вещества при данной температуре [11]

$$V_{\text{и}} \approx V_s(T). \quad (5)$$

Такое представление, согласующееся с идеями Ван-дер-Ваальса и использованное для описания вязкости жидкости еще в [16], справедливо, если исключенный объем формируется в окрестности каждой молекулы из-за наличия ближнего порядка, структура которого близка к твердому телу. При этом оказывается существенным вклад как собственных объемов — непроницаемых ядер частиц, образуемых силами отталкивания, так и пространства между частицами в зоне ближнего порядка каждой молекулы. Расстояние между центрами сталкивающихся молекул (контактный диаметр эффективной жесткой сферы) σ_c можно вычислить из соотношения, связывающего его с объемом моля затвердевшего вещества V_s и объемной концентрацией этих сфер ξ_s .

$$\sigma_c^2 = \xi_s V_s \frac{6}{\pi N}. \quad (6)$$

Для изотропных веществ на линии плавления ξ_s близка к величине $\pi/6$, что соответствует упаковке простой кубической решетки. Зависи-

мость фактора столкновения от плотности (или мольного объема V) $\chi(V)$ выражена, согласно [10], через тот же исключенный объем в форме, аналогичной уравнению состояния Ван-дер-Ваальса¹

$$\chi = V / (V - V_{\text{и}}). \quad (7)$$

С учетом (4)–(7) модельное уравнение Энскога для вязкости (1) приобретает вид расчетного соотношения, применимого для описания диаграмм простых реальных веществ [5]

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{V_{\text{и}}}{V} - \frac{b_{\text{дм}}}{V} \right) + 3,95 \xi_s^{1/3} \frac{V_{\text{и}}}{V} \frac{1 + (3,8 \xi_s - 1) \sqrt{MT}}{1 - V_{\text{и}}/V} \frac{1}{V_{\text{и}}^{2/3}}. \quad (8)$$

Кроме физических свойств реального вещества η_0 , V_s , ξ_s и M в (8) используется коэффициент $b_{\text{дм}}$, который учитывает наличие в любом умеренно-плотном газе димерных молекул и их вклад в кинетическую составляющую вязкости [1, 6, 19].

Как отмечалось выше, уравнение вязкости в окончательном виде (8) удовлетворяет условиям предельных переходов как к разреженному газу, так и к жидкости на линии затвердевания.

Попробуем использовать это уравнение, полученное на достаточно универсальной основе идей Энскога, для истолкования особенностей поведения диаграммы вязкости воды и одновременно для проверки применимости к сильно анизотропным молекулам допущений, справедливых в случае простых жидкостей.

На первый взгляд, возникает трудность с интерпретацией исключенного объема $V_{\text{и}}$ воды. В отличие от простых жидкостей, где структуру (и плотность) исключенного объема можно отождествлять со структурой твердой фазы при той же температуре (5), для воды и льда такое допущение, казалось бы, теряет смысл. Действительно, исключенный объем молекул (т. е. область ближнего порядка) воды занимал бы большее пространство, чем сама вмещающая его жидкость, если в качестве $V_{\text{и}}$ служил бы мольный объем сопредельного с водой льда I, имеющего, как известно, меньшую плотность (таблица). Такая «рыхлая» структура льда I обусловлена жестко ориентированными по углу тетрагональными водородными (H) связями, образуемыми анизотропными молекулами H_2O . Решетка стационарных H-связей разрушается с образованием жидкой воды не только при подводе тепла к льду I, но и при его изотермическом сжатии [19–22]. Эту жидкость после дальнейшего очень сильного сжатия можно перевести в другую, уже более плотную, чем вода, модификацию льда (рис. 3 и таблица). Структура плотного льда, как показывает дифракционный анализ, имеет более четырех соседей в первой координатной сфере и соответственно значительно искаженные по углам и ослабленные H-связи.

О том, каково строение ближнего порядка воды, до настоящего времени имеются весьма противоречивые представления, что выразилось в многообразии предлагавшихся моделей [19–23]. Большинство авторов, однако, сходятся в том, что эта структура занимает какое-то промежуточное положение между структурами льда низкого и высокого давления, зависящее, возможно, от самой плотности жидкости.

Учитывая это, оказалось полезным определить с помощью уравнения (8) значения исключенного объема $V_{\text{и}}$ воды при разных плотностях и температурах, используя опубликованные данные по вязкости в изученной области параметров состояния. На рис. 4 построена зависимость от плотности величины $\rho_{\text{и}} = 1/V_{\text{и}}$, основой для которой явились данные о вязкости воды, представленные на рис. 5. Все величины, необходимые для расчетов $\rho_{\text{и}}$ с помощью формулы (8), известны с достаточной точностью, включая и

¹ Уравнение состояния жестких сфер с использованием $g(\sigma_c, V)$ в форме (7), по современным представлениям [17, 18], значительно точнее аппроксимационной формулы Карнагана – Старлинга.

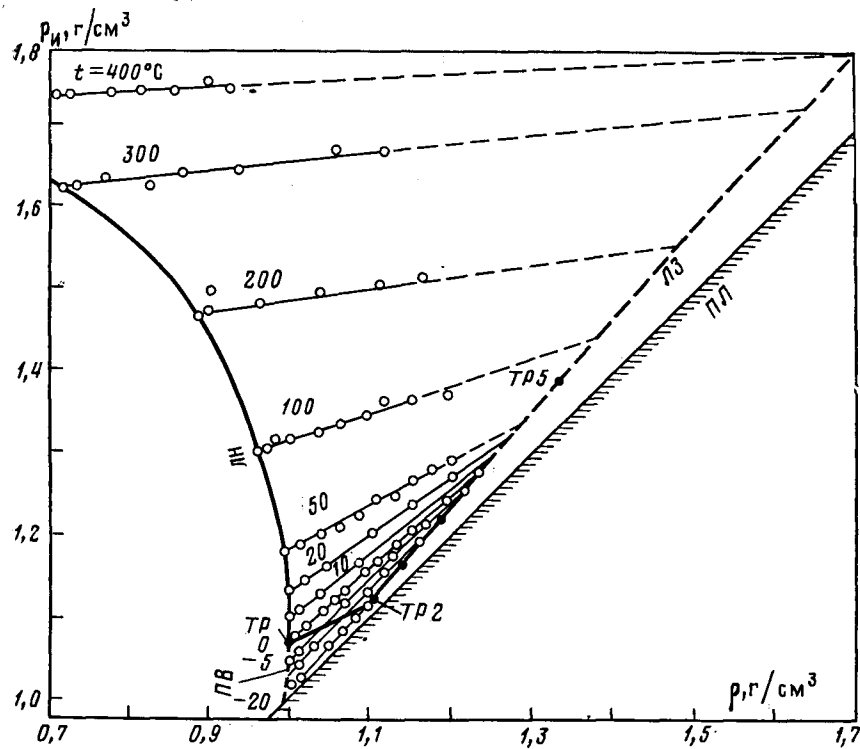


Рис. 4. Плотность исключенного объема воды $\rho_{и}=1/V_{и}$, вычисленная по (8) из данных по вязкости: *ПЛ* – линия предельных значений плотности на изотерме, соответствующих $\rho_{и}=\rho$. Остальные обозначения см. на рис. 2

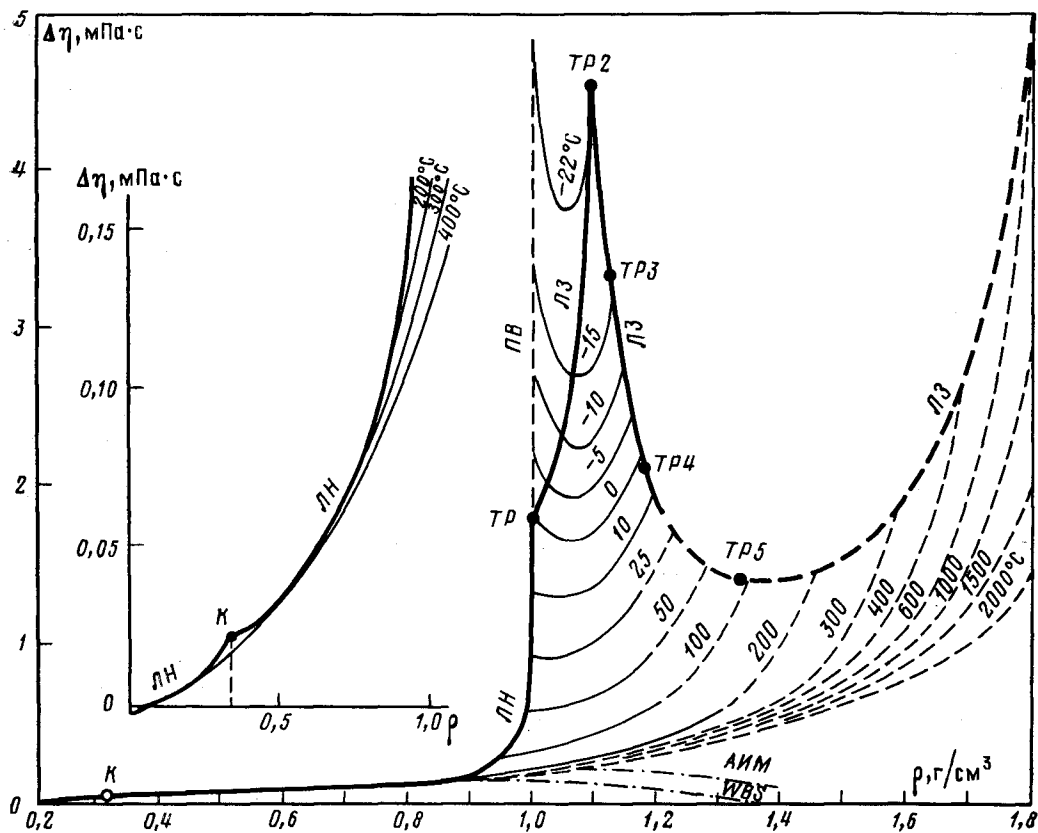


Рис. 5. Диаграмма избыточной вязкости воды: штриховые линии – значения вязкости, экстраполированные по (8); *АИМ* и *WBS* – интерполяционные формулы таблиц вязкости [1] и [2] соответственно; остальные обозначения см. на рис. 2; на вставке – начальный участок диаграммы

$b_{\text{дм}}$ [6], а вариации ξ_s в различных льдах оказались несущественными из-за особенности строения воды¹.

При анализе рис. 4 видна четко выраженная зависимость ρ_n от плотности, чего не наблюдается у простых жидкостей [5]. По мере роста температуры такая особенность исключенного объема проявляется все слабее (как и роль Н-связей [25]) и при $t > 400^\circ \text{C}$ практически сходит на нет. Поскольку плотность исключенного объема ρ_n однозначно связана с η соотношением (8), все особенности диаграммы вязкости проявляются и на рис. 4, однако из сравнения с рис. 5 видно, что ρ_n меняется гораздо слабее, чем η , — всегда имеет порядок плотности твердой фазы, т. е. 1 г/см^3 . Не менее важно отметить монотонный характер изменения ρ_n в отличие от самой вязкости, которая меняется очень резко и во многих случаях образует экстремумы. Например, вязкость воды возрастает вдвое в пике на линии затвердевания в тройной точке вода — лед I — лед III, но это сопровождается лишь слабым изломом ρ_n на этой линии. На рис. 4 среди характерных линий переохлажденной жидкости, затвердевания, насыщения и т. д. имеется линия предельных значений плотности: $\rho_n = \rho$, которая разграничивает области текучего и затвердевшего состояний вещества ($\eta \rightarrow \infty$). Продолжение каждой изотермы, построенной на основе опытных данных, пересекает эту линию в точке, достаточно близкой к значению плотности твердой фазы при той же температуре. Изотермы, на которых вода сосуществует с двумя типами льда (при $t \leq 0^\circ \text{C}$), имеют тенденцию дважды пересекать эту предельную линию. Изотерма $t = 0^\circ \text{C}$, например, пересекает своими продолжениями эту линию при значениях $\rho_1 \approx 0,90$ и $\rho_2 \approx 1,29 \text{ г/см}^3$ (для сравнения: $\rho_{\text{лI}} = 0,92$ и $\rho_{\text{лV}} = 1,26 \text{ г/см}^3$). Там, где ρ_n приближается к этой линии, вязкость интенсивно возрастает. В этом смысле характерно поведение воды на линии насыщения вблизи тройной точки и в переохлажденном состоянии — там наблюдается резкий рост вязкости при практически неизменной плотности. Физическое состояние переохлажденной воды с понижением температуры становится экстремальным: наблюдается среда с вязкостью густого меда (порядка $10^9 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Непредсказуемое на первый взгляд поведение экспериментальных данных по вязкости воды (рис. 2, 5) более логично может быть представлено в координатах $\rho_n - \rho$ (рис. 4), при этом наблюдается корреляция с особенностями фазовой $\rho - T$ -диаграммы воды (рис. 3).

Полезным следствием закономерного и монотонного поведения изотерм ρ_n воды является возможность их экстраполяции по плотности от области хорошо изученных умеренных давлений до высоких давлений, характерных для воды на линии затвердевания льдов V—VII (таблица). Подтверждение такой возможности дает анализ изотерм при $t \leq 10^\circ \text{C}$, для которых опытные данные по вязкости [27] и вычисленные из них значения ρ_n известны вплоть до состояния затвердевания. Участки этих низкотемпературных изотерм, которые соответствуют жидкости в равновесном состоянии, монотонно сопрягаются с областью метастабильного состояния — переохлажденной водой (левые части кривых на рис. 4). Те изотермы, которые необходимо экстраполировать до высоких давлений и плотностей, расположены при $t > 10^\circ \text{C}$. Они имеют более простой и монотонный характер, и на каждой из них существует упомянутый ранее естественный ориентир для экстраполяции — значение плотности льда ρ_s при той же температуре. Например, на изотерме $t = 100^\circ \text{C}$ (рис. 4, 5) экстраполированные описанным методом значения ρ_n и η (штриховая часть изотермы) расположены на участке от $1,18 \text{ г/см}^3$ (9 кбар), где кончаются опытные данные [27], до $1,35 \text{ г/см}^3$ (25 кбар) на линии затвердевания [28]. Погрешность полученных оценок вязкости воды лежит в пределах 10–30% и включает неточность определения параметров линии плавления [28].

Сравнение результатов вычисления вязкости в неисследованной об-

¹ Объемная концентрация ξ_n частиц H_2O может заметно меняться в зависимости от структуры льда (т. е. от P и T) — в пределах 0,34–0,7, однако произведение $\xi_n V_n$, входящее в (8), остается практически постоянным для всех структур в соответствии с (2) и (6), так как длина Н-связи для всех льдов почти неизменна: $g_c = r_{\text{O-O}} = 2,74\text{--}2,96 \text{ \AA}$ (таблица) [21, 24, 25].

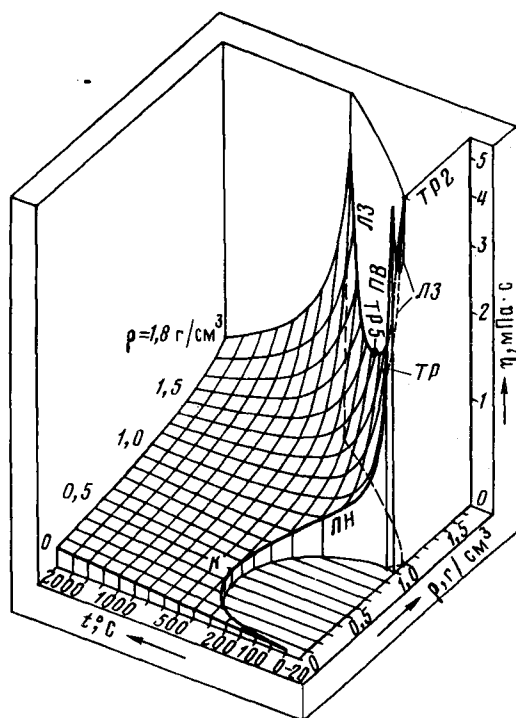


Рис. 6. Схематическая η - ρ - T -поверхность воды и пара. Условные обозначения см. на рис. 2

ласти по уравнению (8) и по лучшим эмпирическим формулам [1, 2] свидетельствует о непригодности таких формул для далекой экстраполяции. Эти формулы в виде двойных полиномов по ρ и t приняты в настоящее время как стандарт для статистически точной аппроксимации опытных данных, при этом они содержат до 30–40 коэффициентов. Однако вне области определения этих коэффициентов погрешность расчетов вязкости воды может достигать нескольких порядков. На рис. 5 видно, что формула, предложенная в [2] для передачи ныне действующих Международных таблиц вязкости, не может описать зависимость $\eta(\rho, t)$ уже при $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$: на изотерме $t = 400^\circ \text{С}$ расчетные значения η занижены в 30 раз. Аналогичная формула, предложенная в [1], дает несколько лучшие результаты (рис. 5), однако и она не гарантирует надежной экстраполяции. Проведенный анализ показал, что форма уравнения (8) позволит разработать аналитическую зависимость $\eta(\rho, t)$ с небольшим числом свободных параметров, пригодную как для точного описания справочных данных, так и для далекой экстраполяции.

Использование описанной теоретической модели предоставляет возможность построить трехмерную диаграмму вязкости η - ρ - t (рис. 6) практически во всей области текучего состояния воды. Там, где отсутствуют опытные данные, построение этой поверхности сводится к интерполяции по плотности с помощью уравнения (8) между состоянием разреженного газа и твердыми фазами на линии плавления [1, 2, 23, 24, 28, 29]. Кроме проекций η - ρ , η - t диаграмма позволяет анализировать и другие сечения, включая $\eta = \text{const}$. Поверхность демонстрирует, каким образом сочетаются закономерности, типичные для вязкости любого вещества (включая минимумы на изохорах плотной жидкости) с особенностями, характерными только для воды и перечисленными в начале статьи. Диапазон параметров состояния на диаграмме рис. 6 значительно шире, чем на опубликованных к настоящему времени других вариантах этой поверхности [30, 31].

Универсальность теории [10], на основе которой получено уравнение (8), проявляется в том, что она позволяет проще и в более широком

диапазоне параметров состояния, чем известное соотношение Стокса — Эйнштейна, установить связь вязкости с другим важным свойством переноса — коэффициентом самодиффузии $D_{11}(T, \rho)$ и дать объяснение особенностям поведения и этого свойства воды. Из теории следует:

$$\rho D_{11} \chi = (\rho D_{11} \chi)_0 = F(t). \quad (9)$$

Индекс «0» относится к предельному значению произведения ρD_{11} , соответствующему частному случаю разреженного газа, для которого

$$\chi_0 = 1 \text{ и } F(t) \simeq {}^6/5 A^* \eta_0, \quad (10)$$

причем $A^* \simeq 1,1$ для практически любого типа межмолекулярного взаимодействия [10]. Таким образом, на каждой изотерме

$$\rho D_{11} = \text{const}/\chi. \quad (11)$$

Использование модельных представлений, приводящих к соотношениям (5) — (11), дает возможность построить зависимость ρD_{11} от ρ для любого вещества, если известны данные о его вязкости. У рассчитанных с помощью этих соотношений низкотемпературных изотерм воды наблюдается немонотонность (максимум), которая обусловлена влиянием на χ , получаемое по соотношению (7), тех же особенностей поведения исключенного объема V_x , которые рассмотрены при анализе диаграммы вязкости и вызваны изменениями структуры Н-связей в воде с ростом плотности. Высокотемпературные же изотермы ρD_{11} воды и пара монотонно (практически прямолинейно) снижаются по мере роста плотности. Такая монотонность типична для простых веществ [32, 33]. Экспериментальные исследования самодиффузии воды [20, 34] количественно подтверждают расчеты, выполненные с помощью соотношений (5) — (11), в том числе и в области максимумов ρD_{11} .

Таким образом, диаграмма вязкости воды со всеми ее особенностями количественно описывается классической теорией Энскога, предназначенной для простых жидкостей.

Для аналитического описания опытных данных по воде с помощью аппарата этой теории оказалось достаточным использовать, как и в случае простых молекул, единственный индивидуальный параметр — исключенный мольный объем, который может быть выражен через структуру твердой фазы на линии плавления. Отличие воды от других веществ как раз и обусловлено большим числом форм твердой воды: льдов I—VII, различающихся состоянием водородных связей.

Полученное единое описание данных по вязкости воды позволило экстраполировать диаграмму вязкости за пределы исследованной области.

Количественное описание аномального поведения еще одного свойства воды — коэффициента самодиффузии — достигается при использовании того же значения исключенного объема, который был получен в процессе описания вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. А., Иванов А. И., Марсеев А. Б. // Теплоэнергетика. 1975. № 2. С. 59.
2. Watson J. T. R., Basu R. S., Sengers J. V. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 4. P. 1255.
3. Water: A comprehensive treatise. V. 1/Ed. F. Franks. N. Y.: Plenum, 1972.
4. Nagashima A. // Proc. VIII Sympos. Thermophys. Prop./Properties of fluids. ASME. USA. 1981. V. 1. P. 211.
5. Люстерник В. Е., Воронин М. П. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 3. С. 464.
6. Кузнецов В. М. // ТВТ. 1978. Т. 16. № 6. С. 1178.
7. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
8. Bhattacharie J. K., Ferrell R. A., Basu R. S., Sengers J. V. // Phys. Rev. A. 1981. V. 21. № 3. P. 1469.
9. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987.
10. Гиришфельдер Дж., Кергисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
11. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1979.

12. Alder B. J., Gass D. M., Wainwright T. F. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 10. P. 3813.
13. Hanley H. J. M., McCarty R. D., Cohen E. J. D. // Physica. 1972. V. 60. № 2. P. 322.
14. Лагарьков А. Н. // УФН. 1978. Т. 125. № 3. С. 434.
15. Karkherk J., Stell G., Xu J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 9. P. 5829.
16. Бачинский А. И. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
17. Song Y., Stratt R. M., Mason E. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1126.
18. Tobochnik J., Chapin P. M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 9. P. 5824.
19. Eisenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Oxford, 1969.
20. Water: A comprehensive treatise/Ed. F. Franks. N. Y.: Plenum. 1982. V. 7. P. 46.
21. Water and aqueous solutions/Ed. G. W. Nelson. Colston papers. № 37. Bristol, 1985.
22. Байбуз В. Ф., Цицерман В. Ю. Методы термодинамического расчета ассоциированных соединений. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, Вып. 1(23). 1977.
23. Stillinger F. H., Root J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 8. P. 5081.
24. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
25. Ree F. H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6268.
26. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
27. Jonas J., De Fries T., Wilbur D. J. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 2. P. 582.
28. Holzapfel W. B. // H. Temp.—H. Press. 1969. V. 1. P. 675.
29. Juza J., Sifner O., Mares R. // Proc. X Int. Conf. Prop. Steam./Ed. V. V. Sytchev, A. A. Aleksandrov. M.: Mir, 1986. V. 1. P. 106.
30. Laesecke A., Stephan K. // Proc. X Int. Conf. Prop. Steam./Ed. V. V. Sytchev, A. A. Aleksandrov. M.: Mir, 1986. V. 1. P. 398.
31. Shiebener P., Straub J., Grigull U. Ibid. P. 96.
32. Codestefano P., Ricci M. A., Zanza V. // Physica A. 1978. V. 92A. P. 315.
33. Michels J. P. J., Trappeniers N. J. // Physica A. 1982. V. 116A. P. 516.
34. Harris K. R., Woolf L. A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. № 2. P. 377.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
06.09.89