

УДК 541.8

ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДЫ, ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ И СВЕРХТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гасанов Н.Г.

Бакинский государственный университет, Баку,

e-mail: masimovspectr@rambler.ru, p.g.bakhtiyar@gmail.com

В данной работе были исследованы характеристики воды (H_2O), тяжелой воды (D_2O) и сверхтяжелой воды (T_2O) и произведены теоретические расчеты параметров активации энергии Гиббса (ΔG_η^\ddagger) вязкого течения, параметры активации энтальпии (ΔH_η^\ddagger) вязкого течения и параметры активации энтропии (ΔS_η^\ddagger) вязкого течения при нормальном атмосферном давлении и в диапазоне температур 273,15–373,15 К. Эти расчеты были произведены при различных значениях динамической вязкости и при различных значениях плотности. Было установлено, что при увеличении температуры параметры энергии Гиббса ΔG_η^\ddagger , энтальпии ΔH_η^\ddagger и энтропии ΔS_η^\ddagger снижаются, однако при произвольно выбранной температуре наблюдается следующее соотношение параметров $\Delta G_\eta^\ddagger(T_2O) > \Delta G_\eta^\ddagger(D_2O) > \Delta G_\eta^\ddagger(H_2O)$, $\Delta H_\eta^\ddagger(T_2O) > \Delta H_\eta^\ddagger(D_2O) > \Delta H_\eta^\ddagger(H_2O)$, $\Delta S_\eta^\ddagger(T_2O) > \Delta S_\eta^\ddagger(D_2O) > \Delta S_\eta^\ddagger(H_2O)$. Это позволяет прийти к следующему умозаключению: при произвольно установленной температуре тяжелая вода становится более структурированной в сравнении с обычной водой, а сверхтяжелая вода становится более структурированной в сравнении с тяжелой водой.

Ключевые слова: вода, тяжелая вода, сверхтяжелая вода, вязкость, параметры активации вязкого течения

ACTIVATION PARAMETERS OF VISCOUS FLOW OF WATER, HEAVY WATER AND EXTRA HEAVY TRITIATED WATER

Masimov E.A., Pashayev B.G., Gasanov G.S., Gasanov N.G.

Baku State University, Baku, e-mail: masimovspectr@rambler.ru,

p.g.bakhtiyar@gmail.com

In this paper, we have investigated the characteristics of water (H_2O), heavy water (D_2O) and extra heavy tritiated water (T_2O) and made theoretical calculations of activation parameters of Gibbs energy of viscous flow (ΔG_η^\ddagger), enthalpy of viscous flow (ΔH_η^\ddagger) and activation parameters of entropy of viscous flow (ΔS_η^\ddagger) at normal atmospheric pressure and in the temperature range 273,15–373,15 K. These calculations were made for different values of the dynamic viscosity and density. It has been found that when increasing the temperature the values of Gibbs free energy ΔG_η^\ddagger , enthalpy ΔH_η^\ddagger and entropy ΔS_η^\ddagger are tend to reduce, however, at any chosen temperature the following relationship between those parameters were observed $\Delta G_\eta^\ddagger(T_2O) > \Delta G_\eta^\ddagger(D_2O) > \Delta G_\eta^\ddagger(H_2O)$, $\Delta H_\eta^\ddagger(T_2O) > \Delta H_\eta^\ddagger(D_2O) > \Delta H_\eta^\ddagger(H_2O)$, $\Delta S_\eta^\ddagger(T_2O) > \Delta S_\eta^\ddagger(D_2O) > \Delta S_\eta^\ddagger(H_2O)$. This allows to come to the following conclusion that at the given temperature heavy water becomes more structured in comparison with conventional water, and tritiated water becomes more structured in comparison with heavy water.

Keywords: water, heavy water, extra heavy tritiated water, viscosity, activation parameters of viscous flow

Вода, используемая живыми организмами, а также человеком – это обычная вода (H_2O). Тяжелая (D_2O) и сверхтяжелая (T_2O) воды вредны для живых организмов. Тяжелая вода замедляет биологические процессы и губительно действует на живую клетку. Различие в физико-химических свойствах различных вод, по-видимому, связано с их структурой.

Целью данной работы является сравнение структуры этих вод (H_2O , D_2O , T_2O). С этой целью на основе данных (таблица [2, 5, 6, 7, 8, 10]) динамической вязкости и плотности обычной (H_2O), тяжелой (D_2O), и сверхтяжелой (T_2O) воды в интервале температур 273,15–373,15 К определены энергия активации Гиббса вязкого течения (ΔG_η^\ddagger), энергия активации энтальпии вязкого течения (ΔH_η^\ddagger), энергия активации энтропии вязкого течения (ΔS_η^\ddagger), и на основе сравнения этих параметров при данной тем-

пературе проанализированы структурные особенности каждой воды.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования. Объектами исследования являлись вода (H_2O), тяжелая вода (D_2O) и сверхтяжелая вода (T_2O) при различных температурах.

Температурная зависимость динамической вязкости и плотности обычной (H_2O), тяжелой (D_2O), и сверхтяжелой (T_2O) воды в интервале температур 273,15 – 373,15 К дана в таблице [2, 5, 6, 7, 8, 10].

Из таблицы [2, 5, 6, 7, 8, 10] видно, что при данной температуре значения динамической вязкости и плотности тяжелой воды (D_2O) больше обычной (H_2O), а сверхтяжелой воды (T_2O) больше тяжелой (D_2O).

Результаты исследования и их обсуждение

Активационные параметры вязкого течения (ΔG_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger) вычислены следующим образом:

а) вычисление энергии активации Гиббса (ΔG_η^\ddagger) вязкого течения.

Динамическая вязкость и плотность при разных температурах и при нормальном атмосферном давлении для обычной воды (H_2O), тяжелой воды (D_2O) и сверхтяжелой воды (T_2O)

| T, К | η , мПа·с | | | ρ , кг/м ³ | | |
|--------|----------------|--------|--------|----------------------------|---------|--------|
| | H_2O | D_2O | T_2O | H_2O | D_2O | T_2O |
| 273,15 | 1,7921 | 2,4000 | 2,770 | 999,843 | 1104,62 | 1212,5 |
| 278,15 | 1,5193 | 1,9880 | 2,270 | 999,967 | 1105,58 | 1214,2 |
| 283,15 | 1,3073 | 1,6790 | 1,900 | 999,703 | 1105,95 | 1214,8 |
| 288,15 | 1,1383 | 1,4400 | 1,620 | 999,103 | 1105,83 | 1215,0 |
| 293,15 | 1,0020 | 1,2510 | 1,400 | 998,207 | 1105,34 | 1214,6 |
| 298,15 | 0,8902 | 1,1000 | 1,220 | 997,048 | 1104,48 | 1213,7 |
| 303,15 | 0,7973 | 0,9759 | 1,080 | 995,650 | 1103,27 | 1212,5 |
| 308,15 | 0,7191 | 0,8733 | 0,957 | 994,035 | 1101,69 | 1210,9 |
| 313,15 | 0,6527 | 0,7872 | 0,859 | 992,219 | 1099,99 | 1209,0 |
| 318,15 | 0,5961 | 0,7143 | 0,776 | 990,216 | 1097,94 | 1206,8 |
| 323,15 | 0,5471 | 0,6519 | 0,706 | 988,039 | 1095,65 | 1204,4 |
| 328,15 | 0,5044 | 0,5981 | 0,645 | 985,698 | 1093,14 | 1201,8 |
| 333,15 | 0,4670 | 0,5513 | 0,592 | 983,202 | 1090,51 | 1198,8 |
| 338,15 | 0,4339 | 0,5104 | 0,547 | 980,558 | 1087,67 | 1195,5 |
| 343,15 | 0,4046 | 0,4744 | 0,506 | 977,773 | 1084,72 | 1192,3 |
| 348,15 | 0,3785 | 0,4425 | 0,471 | 974,852 | 1081,43 | 1188,7 |
| 353,15 | 0,3551 | 0,4141 | 0,440 | 971,801 | 1078,17 | 1185,1 |
| 358,15 | 0,3341 | 0,3887 | 0,412 | 968,623 | 1074,69 | 1181,4 |
| 363,15 | 0,3150 | 0,3658 | 0,386 | 965,322 | 1071,01 | 1177,4 |
| 368,15 | 0,2978 | 0,3452 | 0,364 | 961,902 | 1067,24 | 1173,2 |
| 373,15 | 0,2821 | 0,3266 | 0,343 | 958,365 | 1063,38 | 1169,0 |

На основе теории Эйринга [1] динамическая вязкость (η) определяется следующим образом:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (1)$$

где

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M}. \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) ρ – плотность жидкости, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, M – молярная масса жидкости. По экспериментально определенным зависимостям η и ρ от температуры, используя выражение

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (3)$$

находили температурную зависимость свободной энергии Гиббса;

б) вычисление энтальпии активации ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения.

Учитывая выражение (3) в термодинамическом соотношении

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \Delta S_{\eta}^{\ddagger}, \quad (4)$$

получим [4]

$$R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{T} - \Delta S_{\eta}^{\ddagger}. \quad (5)$$

Отметим, что параметры $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ также зависят от температуры. Однако для бесконечно малого температурного интервала эти параметры можно считать постоянными и, взяв частную производную по $\frac{1}{T}$ с обеих сторон выражения (5), получим

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (6)$$

Частное производное $\frac{\partial \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$, входящее

в уравнение (6), это число. Для нахождения значения этого числа при разных температурах строится зависимость $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$ от $\frac{1}{T}$. Затем полученная кривая описывается функцией вида:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = a_0 + a_1 \left(\frac{1}{T} \right) + a_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 + a_3 \left(\frac{1}{T} \right)^3. \quad (7)$$

Здесь a_0, a_1, a_2 и a_3 – независимые от температуры параметры, и их значения определяются методом математической оптимизации. С учетом (7) в выражении (6), получим выражение для определения температурной зависимости $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \left(a_1 + 2a_2 \left(\frac{1}{T} \right) + 3a_3 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \right); \quad (8)$$

в) вычисление энтропии активации ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения.

После нахождения температурных зависимостей $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ из формулы (4) находится выражение для определения температурной зависимости энтропии активации вязкого течения [4]:

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger} - \Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{T}. \quad (9)$$

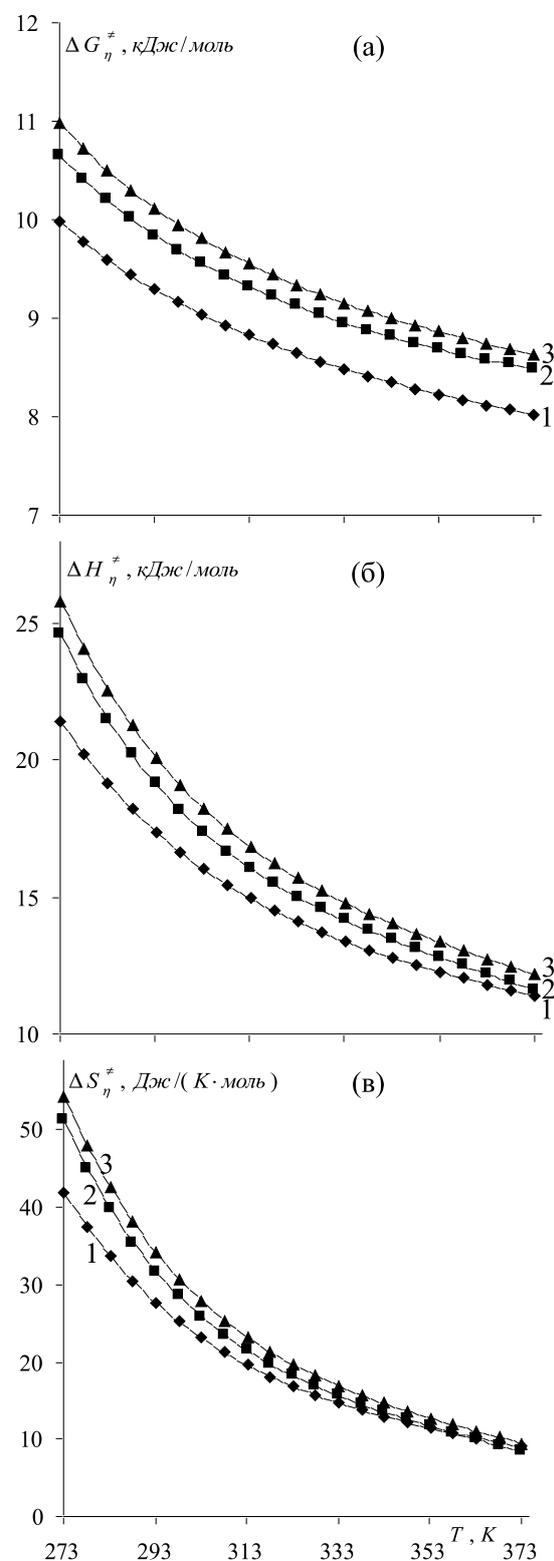
Отметим, что активационные параметры, характеризующие процесс вязкого течения представляют собой разность соответствующих термодинамических параметров активного (G_a, H_a, S_a) и начального (G_n, H_n, S_n) состояний молекул одного моля жидкости [9]:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\eta}^{\ddagger} &= G_a - G_n \\ \Delta H_{\eta}^{\ddagger} &= H_a - H_n \\ \Delta S_{\eta}^{\ddagger} &= S_a - S_n \end{aligned} \quad (10)$$

Следует отметить, что энергия активации Гиббса ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения – это энергия, требуемая для перехода 1 моля молекул жидкости из начального состояния в текучее состояние при данных давлении и температуре. Энтальпия активации ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) вязкого течения является энергетической характеристикой изменений в растворе [3, 9]. Так, увеличение значения $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ означает переход системы в более структурированное состояние. Энтропия активации вязкого течения ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) характеризует структурные изменения, происходящие в жидкости. Чем больше структурированной будет начальное состояние жидкости, тем меньше станет энтропия начального состояния (S_n) и тем больше будет ее изменение ($S_a - S_n$) при течении и наоборот. Следовательно, для рассматриваемой системы большому значению $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ соответствует более структурированное состояние системы [9].

Температурные зависимости активационных параметров вязкого течения ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$,

$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) для обычной (H_2O), тяжелой (D_2O) и сверхтяжелой (T_2O) воды представлены на рисунке.



Температурная зависимость свободной энергии Гиббса (а), энтальпии (б) и энтропии (в) активации вязкого течения. 1 – H_2O , 2 – D_2O , 3 – T_2O

Как видно из рисунков, параметры $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ с увеличением температуры уменьшаются. При этом для произвольной температуры справедливо нижеследующее:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}(T_2O) > \Delta G_{\eta}^{\ddagger}(D_2O) > \Delta G_{\eta}^{\ddagger}(H_2O)$$

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}(T_2O) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(D_2O) > \Delta H_{\eta}^{\ddagger}(H_2O)$$

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}(T_2O) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(D_2O) > \Delta S_{\eta}^{\ddagger}(H_2O).$$

Эти соотношения позволяют сделать вывод о том, что при данной температуре тяжелая вода относительно обычной, а сверхтяжелая вода относительно тяжелой является более структурированной.

Список литературы

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. // Теория абсолютных скоростей. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 600 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Ленинград, 1983. – С. 111.
3. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г. // Журнал физ. Химии. – 2013. – Т. 87, № 6. – С. 969–972.
4. Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш. // Термодинамика биологических систем. – Баку: Изд-во полиграфия «Леман», 2007. – 418 с.
5. Шишелова Т.И., Бредгауэр А.В., Мухтарова А.А. // Материалы конференций. Успехи современного естествознания. – 2010. – № 10. – С. 66–67.
6. David R. Lide. // CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. – 2005. – P. 6.1–6.181.
7. George S. Kell. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1977. – Vol. 6, № 4. – P. 1109–1131.
8. Jacobs D.G. // Sources of tritium and its behavior upon release to the environment. Printed in the United States of America USAEC: Division of Technical Information Extension Oak Ridge, Tennessee. – 1968. – 90 p.
9. Masimov E.A., Pashayev B.G., Hasanov H.Sh. // News of Baku University, series of physico-mathematical sciences. – 2010. – № 3. – P. 109–116.
10. Yacob Urquidi. // Theoretical studies on liquid water. Dissertation. Texas Tech University. – 2001. – P. 125.