

## ТИСК НАСИЧЕНИХ ПАРІВ ЯК ІНДИКАТОР СТРУКТУРНИХ ЗМІН У РІДИНАХ

С. В. Кушнір, М. В. Кость

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів

e-mail: M\_Kost\_2007@ukr.net

*На основі припущення, що однорідно структуровані рідини мають постійну енергію активації, виведено дві функції: “кубічну” – для тиску насичених парів ( $\sqrt[3]{P} = f(T)$ ) та “квадратну” – для поверхневого натягу води ( $\sqrt{\sigma} = f(T)$ ), які можуть зберігати прямолінійність в термобаричних умовах існування відповідних структур. Розрахунки показали, що перша функція добре описує 4-стадійність змін структури води при нагріванні до 374 °С і придатна для аналізу структурування в інших молекулярних рідинах. Друга функція підтверджує однорідність структур поверхні інтерфейсу у водах типів I і II. З допомогою “кубічної” функції доведено, що в концентрованих розчинах  $H_2SO_4$  нижче 40 °С можна виявляти присутність гідратів  $H_2SO_4 \cdot 6,5H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  і  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ . Характер структурування води у розчинах солей до 100 °С, як правило, залишається незмінним. Але в насичених розчинах  $KNO_3$  вище 50 °С спостерігається утворення якоїсь однорідної структури води.*

**Ключові слова:** молекулярні рідини, структурування, структурно-залежні властивості, математичні функції, структуральний аналіз.

### Вступ

Випаровування рідин відноситься до поширених процесів на Землі. Особливе значення має випаровування води, яке регулює тепловий баланс планети, утворення кліматичних зон і забезпечує безперервний кругообіг цієї незвичайної рідини у природі [1–6]. Тиск насичених парів води в широкому діапазоні температур і тисків вивчений уже досить добре. Встановлено, що із збільшенням температури цей тиск зростає за експоненціальним законом. Це означає, що виділення молекул  $H_2O$  із води відбувається тільки після досягнення певного рівня енергії (енергії активації – Еакт.), яка дає їй можливість розірвати усі свої зв'язки з навколишніми молекулами – як водневі (Н-зв'язки), так і значно слабші – вандерваальсові [1].

Залежність швидкості таких активованих процесів від температури виражається рівнянням Арреніуса:  $k = S \cdot e^{-E_{акт}/RT}$ , де  $k$  – константа швидкості,  $S$  – постійна величина,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура. Характерною особливістю таких процесів є те, що при незмінній величині Еакт. функція  $\log k = f(1/T)$  описується прямою лінією.

Для зручності величини тиску насичених парів рідин часто представляють у виді функції  $\log P = f(1/T)$ , яка для невеликих діапазонів температур також має прямолінійний характер. Проте в широкому діапазоні температур ця функція приймає вид опуклої кривої, а для різних рідин такі криві розташовуються на графіках майже “паралельно” [1]. Отже,  $\log P$  для рідин зовсім не відчуває впливу структурування, яке характерне для води та інших рідин з достатньо сильними Н-зв'язками. Але це не означає, що не може існувати якась інша функція  $P$ , яка буде “відчувати” зміни структури води при нагріванні в усій області існування рідкої води.

**Мета роботи** – на основі аналізу змін тиску насичених парів при нагріванні води та інших молекулярних рідин, знайти математичну функцію, яка може виявити вплив структурування на цей тиск.

## **Результати та їх обговорення**

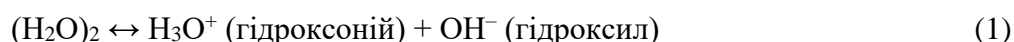
### 1. Випаровування води та інших молекулярних рідин

Спочатку нагадаємо сучасні уявлення про особливості структурування у воді за різних термобаричних умов, сформовані за результатами фізико-хімічного аналізу змін її ентропії при нагріванні [7]. Молекули  $\text{H}_2\text{O}$  здатні утворювати між собою не більше чотирьох водневих зв'язків. Повністю ця можливість використовується лише у твердій фазі (лід). У рідкому стані середнє число цих зв'язків на одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  завжди менше чотирьох. В залежності від цього числа зв'язності ( $z$ ) для основної маси молекул можуть виникати чотири різних типи структурування, які послідовно змінюють один одного при нагріванні.

Тип I.  $z = 3$  (0–100 °C). – Виникають об'ємні кластери  $(\text{H}_2\text{O})_n$  – з  $n = 6$ –20 – та їх полімери. Відповідні структури відзначаються високою теплоємністю та теплотою випаровування, що робить ці води основним регулятором клімату на Землі [2].

Тип II.  $z = 2$  (100–220 °C). – Утворюються невеликі плоскі (циклічні) кластери  $(\text{H}_2\text{O})_m$  – з  $m = 3$ –5, – які забезпечують воді високу текучість і легкість фільтрації через осадові породи. Води цього типу відіграють основну роль у розвитку гідротермальних процесів у надрах Землі.

Тип III.  $z = 1$  (220–340 °C). – Основна маса молекул зв'язана в димерах  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , які мають явно виражену схильність до часткової автоіонізації:



Такі води мають найсильніші кислотні властивості і, відповідно, найвищу хімічну активність. Можуть відігравати важливу роль при утворенні горючих газів із розсіяної органічної речовини в осадових породах [8].

Тип IV.  $z = 0$  (340–374 °C). – Молекули  $\text{H}_2\text{O}$  уже нездатні утворювати Н-зв'язки, тому вода стає звичайною молекулярною рідиною, яка через високу полярність молекул все ще характеризується відносно високою енергією вандерваальсівської взаємодії [1].

Підкреслимо, що взаємні переходи між різними типами структур не різкі, а поступові; при цьому у водах I і II завжди присутні незначні домішки  $\text{H}_2\text{O}$  і  $(\text{H}_2\text{O})_2$  як немінучі дефекти їх динамічних, “мерехтливих” структур.

Схематично процес випаровування води можна зобразити як реакцію розпаду її окремого структурного комплексу:



В умовах насичення швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації парів води. Тому величина  $P$  повинна нести певну інформацію про швидкість випаровування, яка залежить від енергії активації процесу (2) в конкретних умовах.

Для реалізації процесу (2) необхідно, щоб усі молекули комплексу  $(\text{H}_2\text{O})_n$  віддали частину своєї теплової енергії одній із них, щоб довести її до стану Еакт. Очевидно, що зробити це в маленькому комплексі трудніше, ніж у великому. Отже, кількість молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , що здатні випаровуватись, мусить бути залежною від об'єму (розмірів) комплексу  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , який виділяє цю молекулу в газову фазу. Загальний розмір цього комплексу можна охарактеризувати величиною  $L^3$ , де  $L$  – одиниця лінійного розміру. В такому випадку величина  $P$  повинна залежати не тільки від константи швидкості ( $k$ ), але й від  $L$ :  $P = f(k \cdot L^3)$ . Якщо така залежність дійсно існує, то крива  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  в структурно однорідній рідині повинна мати вид прямої, нахил якої залежить від величини енергії активації в цій структурі.

Проте ми поки-що не враховували, що випаровування нижче температури кипіння проходить тільки на поверхні води, де її структура сильно відрізняється від об'ємної. Тут присутні тільки невеликі плоскі циклічні кластери  $(\text{H}_2\text{O})_4$  і  $(\text{H}_2\text{O})_5$ , які на поверхні полімеризуються з утворенням плоскої кластерної сітки, що фактично визначає величину поверхневого натягу у водах типів I і II [9]. Якщо молекули  $\text{H}_2\text{O}$  будуть випаровуватись із цієї сітки, то сила їх зв'язування у структурі буде залежати уже не від  $L^3$ , а від  $L^2$ . У цьому випадку можна очікувати, що  $P = f(k \cdot L^2)$  і прямолінійною повинна стати функція  $\sqrt{P} = f(T)$ .

Для перевірки цих прогнозів ми провели відповідні розрахунки функцій  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  і  $\sqrt{P} = f(T)$ , для води і, – для порівняння – для поверхневого натягу води ( $\sigma$ ), який належить до чисто поверхневих властивостей. Основою для розрахунків послужили довідкові дані [10]. Результати представлені на рис. 1. Як видно, структурування у воді у випадку  $P$  впливає тільки на функцію  $\sqrt[3]{P} = f(T)$ , а у випадку  $\sigma$  – на функцію  $\sqrt{\sigma} = f(T)$ . Отже, тиск насичених парів дійсно є чутливим тільки до змін в об'ємній структурі, а поверхневий натяг – лише до поверхневих змін. Розглянемо детальніше одержані результати.

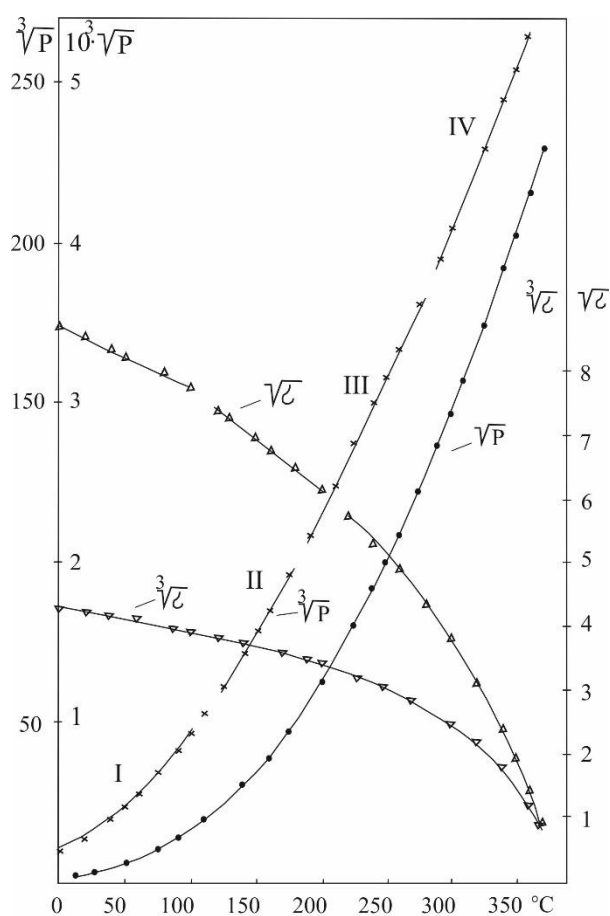


Рис. 1. Порівняння функцій  $\sqrt{X} = f(T)$  і  $\sqrt[3]{X} = f(T)$  для тиску насичених парів ( $P$ , Па) і поверхневого натягу ( $\sigma$ , дин/см) води. Римськими цифрами позначені термобаричні області існування різних структурних типів води. Для зручності температура подана за шкалою Цельсія.

Функція  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  для води одержала вид ламаної лінії, яка складається з чотирьох ділянок: однієї криволінійної (до 100 °C) і 3-х прямолінійних (100–180; 190–280; 290–374). Така картина в цілому узгоджується із висновками нашої роботи [7] про існування 4-х різних типів структурування води, які змінюють один одного при нагріванні. Прямолінійність трьох

ділянок в області перегрітих ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) вод можна трактувати як доказ їх структурної однорідності. Криволінійність цієї функції при  $t < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  свідчить про неоднорідність структури води, яка в цих умовах справді є сумішшю різних об'ємних кластерів та їх полімерів.

Відсутність зв'язку функції  $\sqrt{P} = f(T)$  із структурними змінами у воді засвідчує, що інтерфейс повітря/вода не впливає на рух активних молекул  $\text{H}_2\text{O}$  із об'єму в сторону газової фази. Отже, сам інтерфейс не приймає участі ані в термодинамічній, ані в структурній рівновазі процесу (2). Проте відомо, що ця поверхнева структура знаходиться в іонно-адсорбційній рівновазі з об'ємною водою і дуже швидко обмінюється з нею енергією [11].

Важливі відомості про структурування на поверхні води дає функція  $\sqrt{\sigma} = f(T)$ . На ній бачимо дві прямолінійні ділянки (до  $100$  і в діапазоні  $120\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), які відповідають об'ємним структурам вод I і II типу. При вищих температурах структурування поверхні припиняється і лінія  $\sqrt{\sigma}$  стає криволінійною. В роботі [9] ми стверджували, що поверхневі сітки кластерів у водах I і II типу структурно подібні. Функція  $\sqrt{\sigma} = f(T)$  підтверджує цей висновок, але підкреслює, що ця подібність не є абсолютною.

Щоб перевірити чутливість  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  до структурних змін у випадку інших молекулярних рідин, ми провели відповідні розрахунки для метанолу ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), хлорметану ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), тетрахлориду метану ( $\text{CCl}_4$ ) та етану ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Основні характеристики цих речовин (і самої води) приводяться в таблиці 1. Вихідні дані  $P$  (в атм.) для них взято, відповідно із [12–14]. Результати наведено на рис. 2.

Таблиця 1. Основні характеристики досліджуваних рідин

Молекулярна формула	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$
М, г/моль	18	32	50,5	153,8	30
дипольний момент, дб	1,84	1,706	1,86	0	0
температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	100	64,7	-22,4	76,5	-88,6

Звернемо увагу, що перші три рідини з таблиці 1 мають сильно полярні молекули, але з них тільки  $\text{CH}_3\text{Cl}$  не може утворювати Н-зв'язки. І це зразу знизило його температуру кипіння до  $-22,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що підкреслює слабкість звичайних вандерваальсівських зв'язків між молекулами  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Разом з тим молекули  $\text{CCl}_4$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$  взагалі неполярні, але сильно відрізняються своїми молекулярними масами. Оскільки, маса молекул є основним фактором вандерваальсівської взаємодії, температура кипіння  $\text{CCl}_4$  виявилась вищою навіть ніж в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а  $\text{C}_2\text{H}_6$  залишається газом, який конденсується при температурі на  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  нижчій.

Згідно рис. 2 “кубічна” функція  $P$  і тут виправдовує наші сподівання, але показує, що у випадку слабкої міжмолекулярної взаємодії рідини можуть мати лише два типи структур, які можна назвати низько- і високотемпературними. У випадку зріджених газів ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), – де сили міжмолекулярної взаємодії найслабші, – обидві структури однорідні, при чому для  $\text{C}_2\text{H}_6$  різниця між цими структурами практично непомітна. Відмітимо, що для  $\text{CH}_3\text{Cl}$  перехід між двома структурами проходить в області точки кипіння, коли тиск в системі починає різко зростати. При сильнішій міжмолекулярній взаємодії ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CCl}_4$ ) низькотемпературні структури подібно до води виявляються неоднорідними, а високотемпературні появляються також вище температур кипіння. Все це дозволяє стверджувати, що існування високотемпературних структур для розглянутих рідин обумовлено не температурою, а високими тисками, які приходить використовувати для збереження цих речовин у рідкому стані.

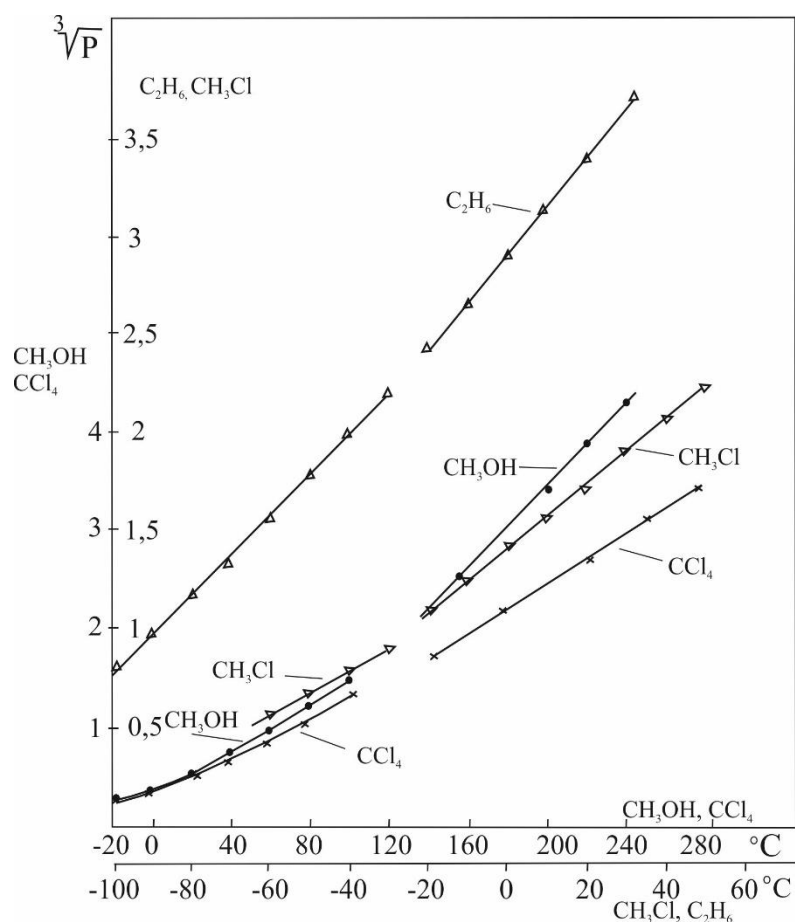


Рис. 2. Структурування в рідинах із слабкою міжмолекулярною взаємодією, за показами функції  $\sqrt[3]{P} = f(T)$ . У вихідних даних тиск виражався в атм.

## 2. Структурування у водних розчинах сірчаної кислоти

Відомо, що  $\text{H}_2\text{SO}_4$  може утворювати декілька гідратів, в яких молекули  $\text{H}_2\text{O}$  приєднуються за допомогою Н-зв'язків. В 1971 р. виділили п'ять таких гідратів; їх важливіші характеристики наведені в таблиці 2. Проте вже в 1988 р. навіть в хімічних підручниках [15, с. 138], появилася діаграма плавності системи  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , на якій показано лише три із них  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Це означає, що  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , якщо і існують, то лише у вигляді нестійких водних комплексів, які руйнуються при виділенні із розчину більш стійких асоціатів у виді твердих фаз.

Очевидно, що тиск насичених парів  $\text{H}_2\text{O}$  над окремими гідратами мусить бути різним. Про цю різницю можна судити по наведених в табл. 2 умовних "температурах кипіння" цих гідратів, в ролі яких прийняті температури кипіння розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідних концентрацій. Наведені величини дають право припускати, що в системі із двох гідратів втрачати воду при нагріванні менш гідратований не буде доти, поки ще існує більш гідратований. В такому випадку при нагріванні розчинів різних концентрацій на кривих функції  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  можуть появлятися окремі прямолінійні ділянки, які відносяться до дегідратації окремих гідратів. Для перевірки цього припущення ми провели відповідні розрахунки за даними [16] для розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  п'яти різних концентрацій. Результати наведені на рис. 3.

Основні характеристики сульфатної кислоти та її гідратів [16]

Хімічна формула	Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мас %	Молекулярна маса, г/моль	Температура, °C		Теплота топлення, ккал/моль
			топлення	“кипіння”*	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	100	98,08	10,31	274	2,56
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	82,48	116,09	8,48	223	4,65
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73,13	134,11	-39,47	174	4,36
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65,79	152,13	-36,39	153	5,74
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57,64	170,15	-24,27	134	7,32
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	45,58	215,19	52,88	120	8,16

\*Наведені температури кипіння розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з відповідною концентрацією

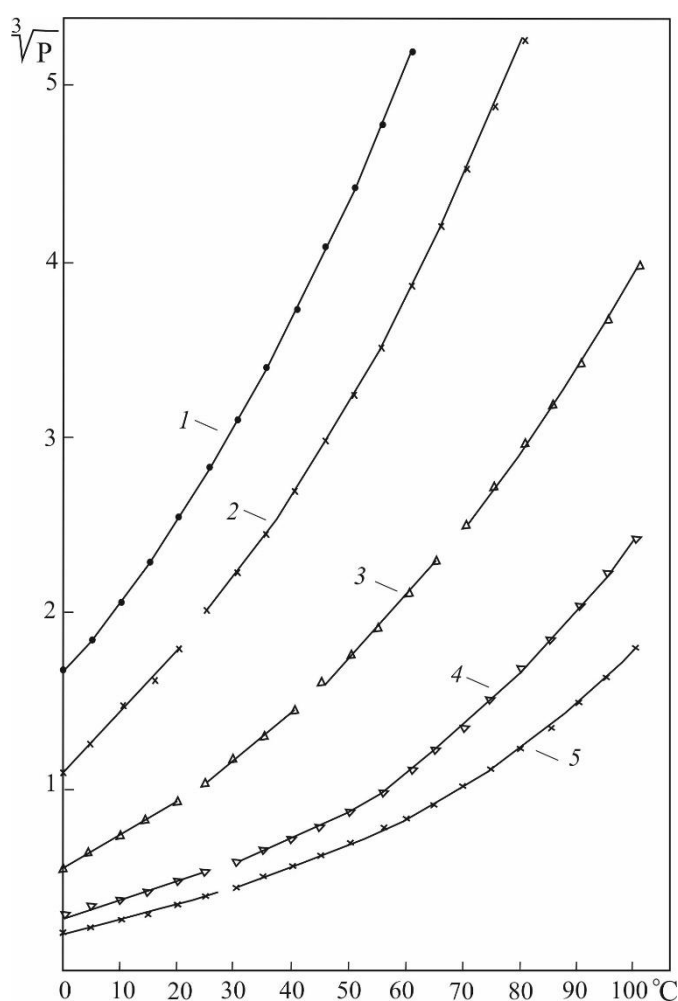


Рис. 3. Функція  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  у водних розчинах сульфатної кислоти ( $P$  – в мм. рт. ст.). Концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в мас. %) та молярне співвідношення  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (в дужках): 1 – 10 (1 : 49); 2 – 50 (1 : 5,45); 3 – 70 (1 : 2,34); 4 – 80 (1 : 1,35); 5 – 85 (1 : 0,95).

Як видно, лінія  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  для 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  має подібну до чистої води криволінійну форму, що засвідчує відсутність впливу якогось гідрату на випаровування молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . У випадку 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на початку відповідної лінії появляється короткий прямолінійний відрізок, який засвідчує наявність впливу на пароутворення певної однорідної структури.

Такою структурою може бути тільки  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ , який став основним уже при 45,6 % концентрації і виділяє пари найлегше серед усіх гідратів  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Але при нагріванні цей гідрат руйнується уже при  $\approx 20^\circ\text{C}$  і система стає структурно неоднорідною, бо містить  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і надлишкову воду. Ще складнішою стає “кубічна” функція для розчину 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Починається відповідна лінія із двох прямолінійних ділянок ( $0-20$  і  $25-40^\circ\text{C}$ ), але вже з  $45^\circ\text{C}$  знову стає криволінійною. За складом розчин 70 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  згідно таблиці 2 повинен містити  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Отже, першим при нагріванні повинен був розпастись тригідрат, а після нього – і дигідрат, з утворенням неоднорідної структури  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і надлишкової води. При 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  лінія “кубічної” функції має лише одну прямолінійну ділянку ( $0-20^\circ\text{C}$ ) і стає криволінійною з  $25^\circ\text{C}$ . Оскільки, 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  складається із гідратів  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то прямолінійну ділянку можемо приписати термічному розпаду дигідрату. Відсутність окремої ділянки розпаду для  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дозволяє припускати, що цей гідрат уже має властивості розчину  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Тому функція  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  для розчину 85 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , який містить тільки  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , повністю криволінійна.

Проведений аналіз засвідчує, що гідрати  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  дійсно існують, але лише у виді малостійких комплексів у рідкій фазі. Пояснити картину рис. 3 на основі 3-фазної діаграми плавкості гідратів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [15] неможливо.

### 3. Водні розчини солей

У водних розчинах солі звичайно дисоціюють на іони, які можуть зв'язувати молекули  $\text{H}_2\text{O}$  в своїх гідратних оболонках. При цьому вплив різних іонів на структуру води може бути різним. Одні іони зміцнюють цю структуру, легко вписуючись в її тетраедричні побудови ( $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ); інші ослаблюють її, руйнуючи окремі кластери води і їх полімери ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). В умовах високих концентрацій частина іонів солей зв'язується в іонні пари, які можуть бути нейтральними ( $\text{KBr}^\circ$ ), зарядженими позитивно ( $\text{CaHCO}_3^+$ ) або негативно ( $\text{KSO}_4^-$ ) і по-різному впливати на структуру води [17, 18]. Тому результати впливу солей на структуру водних розчинів солей можна виявити лише на основі експериментальних досліджень. Можливо, що тут можуть виявитись корисними і дослідження функції  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  для тиску насичених парів води над розчинами солей. Відмітимо, що відомі фізико-хімічні закони Рауля для розрахунків  $P$  і  $\Delta P$  стосуються лише розбавлених розчинів [1], тому для оцінки  $P$  в концентрованих розчинах непридатні.

Як виявилось, даних про зміни тиску насичених парів над розчинами солей різних концентрацій при нагріванні в доступній літературі небагато [19, 20]. Із них ми обрали  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та калієві солі –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  і  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , які можуть давати достатньо концентровані розчини. Результати розрахунків “кубічної” функції для цих розчинів та самої води наведено на рис. 4.

Як видно, наша “кубічна” функція для концентрованого розчину  $\text{NaCl}$  має подібну до води криволінійну форму, при чому віддаль між обома кривими при нагріванні явно зростає. При цьому величина тиску парів  $\text{H}_2\text{O}$  над розчином зменшується. Це означає, що енергія зв'язку молекул  $\text{H}_2\text{O}$  у розчині  $\text{NaCl}$  при нагріванні помітно збільшується. Усе це засвідчує, що іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  руйнують структуру води, в першу чергу найменш стійкі, невеликі об'ємні кластери  $(\text{H}_2\text{O})_n$  з  $n \leq 10$ , які є вмістилищем для різних розчинених газів [9]. Контрольні розрахунки для 20 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  показали, що в цьому випадку крива  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  (на рисунку не показана) розташовується посередині між кривими для  $\text{H}_2\text{O}$  і 25 %  $\text{NaCl}$ . Отже, заміна іонів  $\text{Na}^+$  в солі на  $\text{NH}_4^+$  зменшує її руйнівний вплив на структуру води, але не змінює характеру структурування.

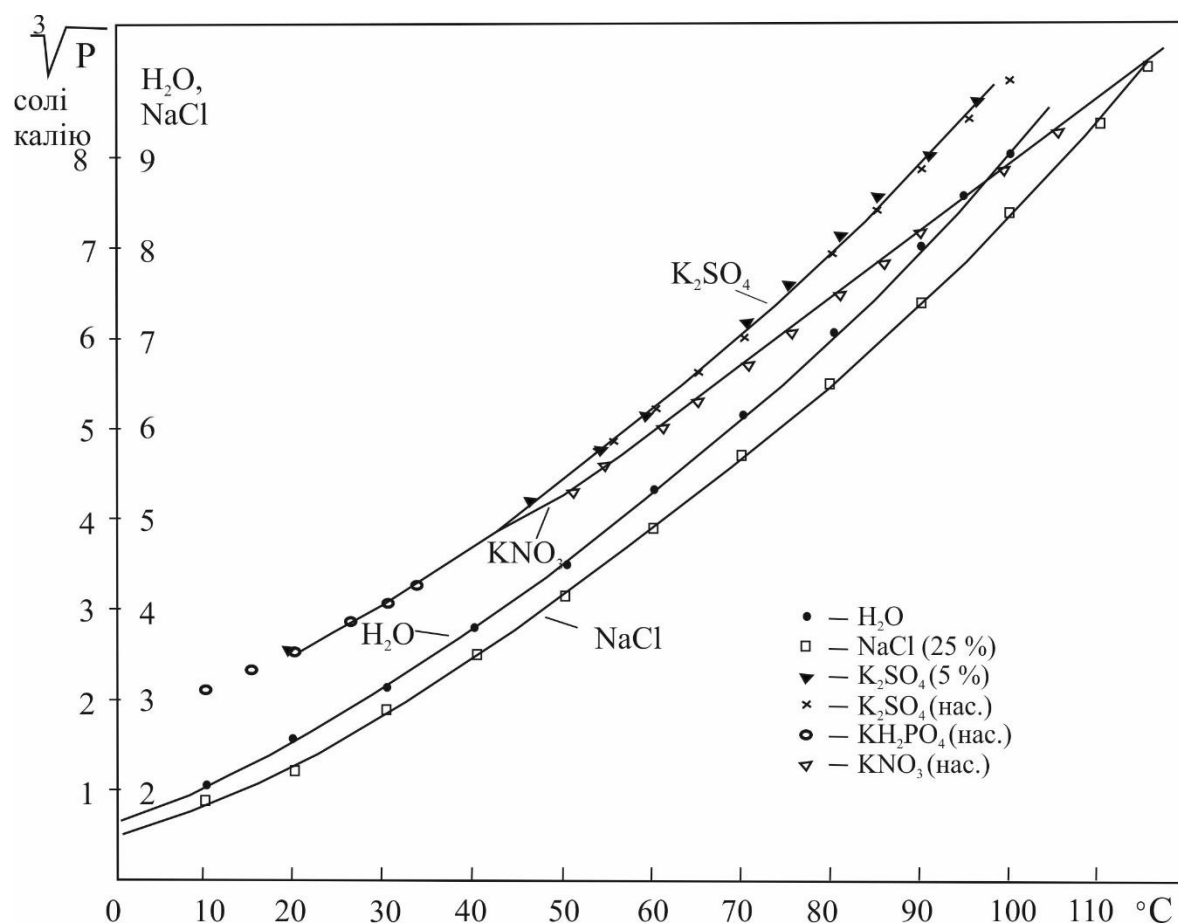


Рис. 4. Функція  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  для чистої води та водних розчинів солей ( $P$  – в мм. рт. ст.)

Шкала  $\sqrt[3]{P}$  для калієвих солей для покращення видимості піднята на цілу одиницю. Виявилось, що для 5 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  крива функції  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  практично накладається на криву чистої води. При цьому на криву води наклались також фігуративні точки  $\sqrt[3]{P}$  для насичених розчинів  $\text{K}_2\text{SO}_4$  і навіть насичених розчинів  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Отже, іони  $\text{K}^+$  та тетраедричні аніони  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  практично не впливають на структуру води. Зовсім інша картина виникає в насичених розчинах  $\text{KNO}_3$ . Якщо до 40 °C їх фігуративні точки ще лягають на криву  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , то з 50 °C вони формують пряму лінію, яка засвідчує появу якоїсь нової структури. Очевидно, що основну роль тут відіграло різке збільшення концентрації  $\text{KNO}_3$  у розчині, яка при 50 °C вже досягає 46,5 %. Нескладно обчислити, що в цьому випадку співвідношення  $\text{KNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  у розчині досягло рівня 1 : 6,5. Отже, вплив солі може відчувати уже практично кожна молекула води. Як виглядає ця структурована вода поки-що сказати трудно. Ми можемо лише припускати, що тут плоскі іони  $\text{NO}_3^-$  будуть стимулювати утворення плоских циклічних кластерів  $(\text{H}_2\text{O})_4 : (\text{H}_2\text{O})_5$  та їх полімерів. Одержані результати показують, що солі можуть змінювати структуру води лише у випадках високих концентрацій та особливих властивостей їх іонів.

### Висновки

Наведені результати засвідчують, що тиск насичених парів води та інших молекулярних рідин дійсно може відчувати вплив структурних змін в об'ємі і навіть на поверхні. Але виявити цей вплив можна лише з допомогою особливих функцій: для об'ємного структурування – “кубічної” функції  $\sqrt[3]{P} = f(T)$ , а для поверхневого структурування – “квадратної” функції  $\sqrt{\sigma} = f(T)$ , – які для однорідних структур мають



прямолинійний характер. В неоднорідних або неструктурованих системах обидві функції криволінійні.

З допомогою “кубічної” функції підтверджено, що води при нагріванні до критичної температури проходять чотири різних етапи структурування, з яких тільки перший до (100 °С) характеризується неоднорідністю структури. “Квадратна” функція  $\sqrt{\sigma} = f(T)$  виявила, що поверхневе структурування характерне тільки для вод I і II типів. Для рідин із слабкою міжмолекулярною взаємодією виявлено лише два типи об’ємного структурування – до і після температури кипіння. При цьому високотемпературні структури завжди однорідні, а низькотемпературні можуть бути однорідними (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>Cl) або неоднорідними (CH<sub>3</sub>OH, CCl<sub>4</sub>).

Дослідження функції  $\sqrt{P} = f(T)$  для водних розчинів H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показали, що присутність гідратів H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6,5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O у відповідних розчинах відображається на графіках прямолинійними відрізками при температурах до 45 °С. У водних розчинах солей вода до 100 °С, як правило, зберігає свою неоднорідність структури і лише в розчинах KNO<sub>3</sub> при концентраціях понад 46 % і T ≥ 50 °С функція  $\sqrt[3]{P} = f(T)$  стає прямолинійною, що засвідчує появу якоїсь однорідної структури води.

Одержані результати показують, що використання “кубічної” функції тиску насичених парів може стати новим методом структурного аналізу рідин, який варто назвати *структуральним*. Особливо корисним цей метод може бути при дослідженні систем з Н-зв’язками, а також у випадку розчинів солей, які здатні утворювати кристалогідрати.

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ КАК ИНДИКАТОР СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ЖИДКОСТЯХ

С. В. Кушнир, М. В. Кость

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, Львов  
e-mail: M\_Kost\_2007@ukr.net

*На основе предположения, что однородно структурированные жидкости имеют постоянную энергию активации, выведены две функции: "кубическую" - для давления насыщенных парів ( $\sqrt[3]{P} = f(T)$ ) и "квадратную" - для поверхностного натяжения воды ( $\sqrt{\sigma} = f(T)$ ), которые могут хранить прямолинейность в термобаричних условиях существования соответствующих структур. Расчеты показали, что первая функция хорошо описывает 4-стадийность изменений структуры воды при нагревании до 374 °С и пригодная для анализа структуризации в других молекулярных жидкостях. Вторая функция подтверждает однородность структур поверхности интерфейса в водах типов I и II. С помощью "кубической" функции доказано, что в концентрированных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ниже 40 °С можно обнаруживать присутствие гидратов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6,5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Характер структуризации воды в растворах солей до 100 °С, как правило, остается неизменным. Но в насыщенных растворах KNO<sub>3</sub> выше 50 °С наблюдается образование какой-то однородной структуры воды.*

**Ключевые слова:** молекулярные жидкости, структурирование, структурно-зависимые свойства, математические функции, структуральный анализ.

# PRESSURE OF SATURATED STEAMS AS INDICATOR OF STRUCTURAL CHANGES IN LIQUIDS

S. V. Kushnir, M. V. Kost'

Institute of Geology and Geochemistry of combustible minerals of NAS of Ukraine, Lviv  
e-mail: M\_Kost\_2007@ukr.net

*The results show that the pressure of saturated vapors of water and other molecular liquids can indeed be affected by structural changes in the volume and even on the surface. On the basis of supposition that homogeneously structured liquids have permanent energy of activating, two functions are shown out: "cubic" - for pressure of saturated steams ( $\sqrt[3]{P}=f(T)$ ) and "square" - for a surface-tension waters ( $\sqrt{\sigma}=f(T)$ ) that can keep straightforwardness in the termobaric terms of existence of corresponding structures. Calculations have showed that the first function well described 4-phase changes of water structure at heating to 374 °C and it is suitable for the analysis of in other molecular liquids. The second function confirms homogeneity of structures of interface surface in waters of I and II types.*

*For liquids with weak intermolecular interaction, only two types of volume structuring were found — before and after the boiling point. In this case, high-temperature structures are always homogeneous, and low-temperature structures can be homogeneous (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>Cl) or non-uniform (CH<sub>3</sub>OH, CCl<sub>4</sub>). It is noted that the existence of high-temperature structures for the liquids under consideration is not due to temperature, but to high pressures, which have to be used to preserve these substances in a liquid state.*

*It is well-proven by means of "cubic" function that in the concentrated solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> below 40 °C it is possible to find out the presence of hydrates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6,5H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. The character of structurizing of water in salt solutions to 100 °C, as a rule, remains immutable. But in saturated solutions of KNO<sub>3</sub> over 50 °C there is formation of some homogeneous structure of water. The results show that salts can change the structure of water only in cases of high concentrations and special properties of their ions.*

*Using the "cubic" function of the saturated vapor pressure can be a new method for structural analysis of liquids. This method can be especially useful in the study of systems with H-bonds, as well as in the case of salt solutions that can form crystalline hydrates.*

**Keywords:** *molecular liquids, structurizing, structure-dependent properties, mathematical functions, structural analysis.*

## ЛІТЕРАТУРА

## REFERENCES

- 1 Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. – М.: Высш. школа, 1967. – 778 с. Daniels F., Alberty P. A. *Physical Chemistry*. (Moscow: Higher school, 1967). [in Russian].
- 2 Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – М.: Мир, 1972. – 398 с. Horn R. *Marine chemistry (The Structure of water and the Chemistry of the Hydrosphere)*. (Moscow: Mir, 1972). [in Russian].
- 3 Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. – К.: Наук. думка, 1991. – 672 с. Antonchenko V. I., Davydov A. P., Il'in V. V. *Osnovy physicists of water*. (Kiev: Nauk. Thinking, 1991). [in Russian].
- 4 Azarkish H., Behzadmehr A., Fanaei Sheikholeslami T. et al. Water evaporation phenomena on micro and nanostructured surfaces // *Int. J. Therm. Sci.* – 2015. – V. 90. – P. 112–121. Azarkish H., Behzadmehr A., Fanaei Sheikholeslami T., Sarvari S. M. H., Fréchette L. G. Water evaporation phenomena on micro and nanostructured surfaces. *Int. J. Therm. Sci.* 2015. **90**: 112.

- doi:  
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.12.005>
- 5 Бочкарев А. А., Полякова В. И. Эмиссия димеров со свободной поверхности нагретой воды // Прикл. мех. и техн. физика. – 2014. – Т. 55. – №: 5. – С. 115–125. Bochkarev A. A., Polyakova V. I. Emissiya dimers from free-form of the heated water. Prikl. fur. and tekhn. fizika. 2014. **55**(5): 115. [in Russian].
  - 6 Ходорковский М. А., Артамонова Т. О., Мурашов С. В. і ін. Исследование состава смеси паров воды с аргоном методом масс-спектрометрии сверхзвукового молекулярного пучка // Журн. технич. физики. – 2007. – Том 77. – Вып. 10. – С. 16–23. Khodorkovsky M. A., Artamonova T. O., Murashov S. V., Michael D., Rakcheeva L. P., Belyaeva A. A., Timofeev N. A., Melnikov A. S., Shakhmin A. L. Investigation of the composition of a mixture of water vapor with argon by the mass spectrometry method of a supersonic molecular beam. Jour. Technical. Physics. 2007. **77**(10): 16. [in Russian].
  - 7 Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) // Мінералог. зб. – 2012. №: 62. – Вип. 2. – С. 236–245. Kushnir S. Structure and properties of clear water under different thermobaric conditions (physical-chemical analysis). Mineralog. Rev. 2012. **62**(2): 236. [In Ukrainian]. doi: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Minzb\\_2012\\_62\\_2\\_24](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Minzb_2012_62_2_24).
  - 8 Кушнір С. В. Вплив солоних вод на катагенетичні перетворення розсіяної органічної речовини // Допов. Нац. акад. Укр. – 1995. – №: 5. – С. 93–96. Kushnir S. V. Influence of salt waters is on katagenetichni transformation of the dissipated organic matter. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 1995. **5**: 93. [In Ukrainian].
  - 9 Кушнір С. В. Причины барботажного химического эффекта і дифференціації іонів при утворенні морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз) // Допов. Нац. акад. наук Укр. – 2015. – №: 7. – С. 91–98. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.091> Kushnir S. V. Reasons for the bubbling chemical effect and differentiation of ions in the formation of marine aerosols (physico-chemical analysis) Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 2015. **7**: 91. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.091>. [In Ukrainian].
  - 10 Ривкин С. А., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. – М.: Энергия, 1980. – 423 с. Rivkin S. A., Aleksandrov A. A. *Teplofizicheskie properties of water and aquatic steam*. (Moscow: Energy, 1980). [in Russian].
  - 11 Marc Smits, Avishek Ghosh, Martin Sterrer et al. Ultrafast Vibrational Energy Transfer between Surface and Bulk Water at the Air-Water Interface // Physical Review Letters. – 2007. – V. 98. – P. 098302 / 1–4. Marc Smits, Avishek Ghosh, Martin Sterrer, Michiel Muller and Mischa Bonn. Ultrafast Vibrational Energy Transfer between Surface and Bulk Water at the Air-Water Interface. Physical Review Letters. 2007. **98**: 098302/1. doi: [doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.098302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.098302)
  - 12 Зубарев В. Н., Прусаков П. Г., Сергеева Л. Г. Теплофизические свойства метилового спирта. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 202 с. Zubarev V. N., Prusakov P. G., Sergeeva L. G. *Teplofizicheskie properties of methyl alcohol*. (Moscow: Izd-vo of standards, 1973). [in Russian].

- 13 Трегер Ю. А., Пипенов И. Ф., Гольфанд Е. А. Справочник по физикохимическим свойствам хлорорганических соединений  $C_1-C_8$ . – Ленинград: Химия. – 1973. – 184 с.
- 14 Справочник химика. Т. 1: Никольский Б. П. (ред.). – Л.–М.: Госхимиздат, 1962. – 1071 с.
- 15 Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. школа. 1988. – 640 с.
- 16 Справочник сернокислотчика / Под ред. М. Е. Малика. – М.: Химия. 1971. – 744 с.
- 17 Adriana C. Olleta, Hon Myoung Lee, Kwang S. Kim. Ab initio study of hydrated sodium halides  $NaX(H_2O)_{1-6}$  ( $X = F, Cl, Br, \text{ and } I$ ) // J Chem Phys. 2006. – V. 124(2). – P. 024321/1-13. doi:10.1063/1.2715565
- 18 Gallo P., Corradini D., Rovere M. Ion hydration and structural properties of water in aqueous solutions at normal and supercooled conditions: a test of the structure making and breaking concept // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V.13(44). – P.19814-19822. doi: 10.1039/c1cp22166c
- 19 Gmelins Handbuch der anorganischen chemie. S–N–22. Kalium. – Berlin: Verlag chemie. – 1937 (Lif 2–4), 1938 (Lif 5). – 1338 p.
- Справочник химика. Т. 3: Никольский Б. П. (ред.). Л.–М.: Госхимиздат, 1952. – 1177 с.
- Treger Yu. A., Pipenov A. F., Gol'fand E. A. *Spravochnik on fizikokhimicheskim properties of khlororganicheskikh connections of  $C_1-C_8$* . (Leningrad: Chemistry, 1973). [in Russian].
- Nicol'skiy B. P. (Eds.). *Reference book of chemistre. 1.* (Leningrad–Moskow: Goskhimizdat, 1962). [in Russian].
- Akhmetov N. S. *General and inorganic chemistry.* (High school, 1988). [in Russian].
- Malika M. E. (Eds.). *Handbook sernokislotika.* (Moscow: Chemistry, 1971). [in Russian].
- Adriana C. Olleta, Hon Myoung Lee, Kwang S. Kim. Ab initio study of hydrated sodium halides  $NaX(H_2O)_{1-6}$  ( $X = F, Cl, Br, \text{ and } I$ ) // J Chem Phys. 2006. **124**(2): 024321/1. doi:10.1063/1.2715565
- Gallo P., Corradini D., Rovere M. Ion hydration and structural properties of water in aqueous solutions at normal and supercooled conditions: a test of the structure making and breaking concept. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. **13**(44): 19814. doi: 10.1039/c1cp22166c
- Gmelins Handbuch der anorganischen chemie. S–N–22. Kalium. (Berlin: Verlag chemie, 1937 (Lif 2–4), 1938 (Lif 5)).
- Nicol'skiy B. P. (Eds.) *Reference book of chemistre. 3.* (Leningrad–Moskow: Goskhimizdat, 1952). [in Russian].