

10 Тепловые свойства воды

С. ВАРЛАМОВ

Теплоемкость воды в разных состояниях

При постепенном повышении температуры и сохраняющемся внешнем давлении вода последовательно переходит из одного фазового состояния в другое: лед — вода — пар.

Известно, что водяной пар при температурах 300–400 К имеет молярную теплоемкость (при постоянном объеме) $C_V = 3R \approx 25$ Дж/(моль·К). Величина $3R$ соответствует теплоемкости идеального многоатомного газа, имеющего шесть кинетических степеней свободы — три поступательные и три вращательные. Это означает, что колебательные степени свободы самих молекул воды в этом диапазоне температур еще не включены. Естественно, что при более низких температурах они не включены тем более.

Удельная теплоемкость воды в жидком состоянии, равная 4200 Дж/(моль·К), соответствует молярной теплоемкости $75,9$ Дж/(моль·К) $\approx 9,12R$. На один моль атомов (и кислорода, и водорода), входящих в состав жидкой воды, приходится около $3,04R$ — вода формально подчиняется закону Дюлонга и Пти для твердых тел, хотя и не является твердым телом. На это обстоятельство стоит обратить пристальное внимание!

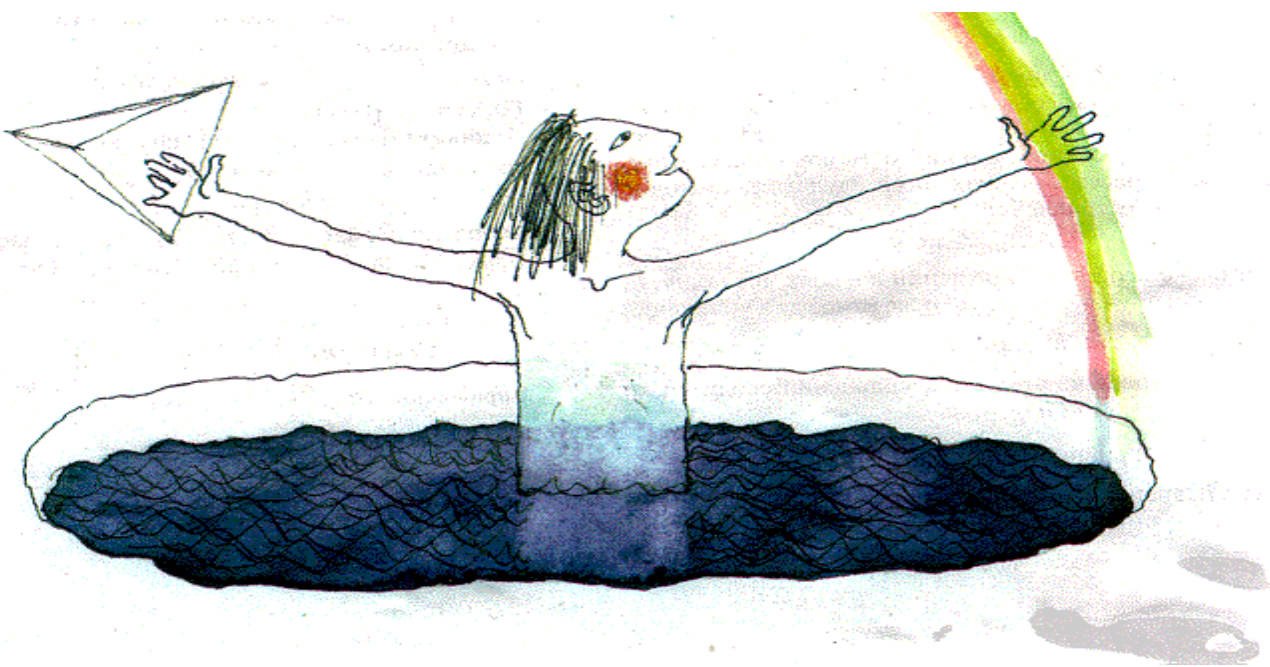
Молярная теплоемкость льда при температуре 273 К равна примерно $4,5R$, т.е. вдвое меньше, чем для жидкой воды. Классическое объяснение теплоемкости твердых тел основано на предположении, что каждый атом в составе твердого тела имеет три колебательные степени свободы. Атомы не имеют вращательных сте-

пеней свободы, поэтому, в соответствии с правилом о равномерном распределении энергии по степеням свободы, молярная теплоемкость атомов, входящих в состав твердого тела, равна $3R$ и не зависит от температуры. Это правило действительно выполняется при достаточно высоких температурах для большинства твердых тел и носит название закона Дюлонга и Пти.

Колебательные степени свободы в твердой и жидкой воде

Существуют так называемые ориентационные и трансляционные колебания относительно положения равновесия молекулы в структуре вещества. (Раньше уже было отмечено, что колебательные степени свободы самих молекул воды при температурах ниже 400К еще не включены.) Давайте подсчитаем, сколько степеней свободы может иметь молекула воды, если она совершает независимые от других молекул движения.

Молекула воды из своего положения равновесия может поступательно смещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях и поворачиваться на небольшие углы вокруг трех взаимно перпендикулярных осей вращения, сохраняя в среднем по времени свое пространственное положение и свою ориентацию. Таким образом, каждая молекула воды теоретически может иметь шесть колебательных степеней свободы. Если исходить из закона равномерного распределения энергии, то эти шесть колебательных степеней свободы соответствуют молярной теплоемкости $6R$. Напомним, что на



один моль молекул в жидкой воде приходится теплоемкость около $9R$, а на тот же моль замерзших молекул – около $4,5R$. Величина $6R$ больше теплоемкости льда, но меньше теплоемкости жидкой воды. Значит, в структуре льда часть возможных колебательных степеней свободы молекул воды не задействована, а в структуре жидкой воды молекулы имеют какой-то дополнительный резервуар для запаса энергии при повышении температуры.

Что же это за таинственный резервуар, который мы обнаружили? Запомним, что мы задали себе такой вопрос, но пока отложим поиск ответа на него.

Структура воды и льда

Молекулы воды, в целом электрически нейтральные (не заряженные), имеют электрический дипольный момент. Грубо говоря, положительные заряды находятся на атомах водорода, а отрицательным зарядом заряжен атом кислорода. Угол, который составляют между собой отрезки, соединяющие атом кислорода с атомами водорода в молекуле воды, равный $104,5^\circ$, близок к 120° и к тетраэдрическому углу $109,5^\circ$.

Эти две особенности строения молекулы воды ответственны за устройство льда и воды и за особые термодинамические свойства воды-жидкости и воды-льда. Молекулы воды, притягиваясь своими противоположно заряженными частями, могут образовать кластеры (объединения молекул) из очень большого числа молекул. Связь между двумя соседними молекулами при таком объединении называется водородной связью (атом водорода одной молекулы приближен к атому кислорода другой молекулы). Энергия такой связи характеризуется глубиной потенциальной ямы, в которую как бы помещают друг друга молекулы, образовав такое объединение. В жидкой и твердой воде энергия водородной связи составляет примерно $2 \cdot 10^4$ Дж/моль. (Это во много раз больше величины $RT \approx 2,5 \cdot 10^3$ Дж/моль.)

На одну молекулу, находящуюся в структуре льда, в среднем приходится четыре с половиной колебательных степени свободы. Можно предположить, что часть молекул имеет свои «законные» 6 степеней, а какая-то часть имеет меньшее количество степеней свободы. Возможно, что часть колебательных степеней свободы являются общими, т.е. одна степень свободы приходится на две (или более) молекулы.

В сплошном кристалле льда молекулы воды образуют сложную пространственную ажурную структуру с пустотами, напоминающую структуру стенок мыльных пузырей в пене. Какие положения молекул в структуре соответствуют большему, а какие меньшему числу степеней свободы, или как две (или больше) молекулы вместе колеблются в решетке, можно только догадываться.

Существенное увеличение числа колебательных степеней свободы – их «растормаживание» – возникает при плавлении льда, в результате которого упорядоченная структура молекул воды в заметной степени разрушается. На это разрушение указывает большая плотность воды в сравнении с плотностью льда. Кста-

ти, на то что эта структура не рушится *полностью* сразу после плавления льда, указывает тот факт, что в диапазоне температур от 0°C до 4°C плотность воды продолжает увеличиваться! Для большинства веществ и материалов переход твердое тело – жидкость сопровождается уменьшением плотности. При переходе лед – вода разрушается пространственная ажурная кристаллическая структура льда, и обломки занимают меньший объем. (Так же изменяется и объем здания при землетрясении.) Чем сильнее трясоти, тем на меньшие осколки будет разрушена структура и тем плотнее будет жидкость (до 4°C). Затем начинает доминировать другой фактор – конденсированные тела при повышении температуры расширяются. Теплоемкость при переходе твердое тело – жидкость скачком повышается, так как буквально размораживаются дополнительные колебательные степени свободы. Но, как мы помним, их «растормаживания» недостаточно для того, чтобы обеспечить воде молярную теплоемкость около $9R$.

Расширение тел при нагревании сопровождается работой по преодолению сил притяжения друг к другу удаленных молекул. Эти силы приводят к существованию внутреннего давления в конденсированных телах. Оценку внутреннего давления для воды можно получить, если вычислить лапласовское давление внутри пузырька с радиусом, равным диаметру молекулы. Для воды это давление равно примерно $4,6 \cdot 10^8$ Па. Вдали от температуры фазового перехода лед – вода коэффициент объемного расширения воды равен $0,0007 \text{ K}^{-1}$. Работа против сил внутреннего давления при нагреве 1 моля воды на 1 кельвин равна $5,8$ Дж, или около $0,7R$. Сложим теперь все учтенные нами до этого момента теплоемкости. Полученная нами величина $6R + 0,7R = 6,7R$ все равно меньше реально наблюдаемой теплоемкости воды порядка $9R$. (Коэффициент объемного расширения льда при температуре 273 K равен $0,00016 \text{ K}^{-1}$, поэтому оценка вклада работы по преодолению сил внутреннего давления в теплоемкость льда равна $0,16R$.)

Таинственный резервуар

Вот и пришло время вернуться к вопросу о том, какой же таинственный резервуар запаса энергии при повышении температуры воды работает в дополнение ко всем возможным колебательным степеням свободы молекул воды.

По-видимому, дополнительные затраты энергии на повышение температуры воды связаны с продолжающимся разрушением той самой ажурной решетки льда, т.е. энергия расходуется на разрыв связей между молекулами. Совпадение теплоемкости воды с величиной, которая фигурирует в законе Дюлонга и Пти, таким образом, следует признать случайным.

Давайте грубо оценим соотношение между количеством молекулярных связей, которые рвутся при плавлении льда, и количеством связей, которые рвутся при повышении температуры воды от 0°C до 100°C и при испарении воды.

Разрыв большей части связей происходит при испа-

рении воды. Удельная теплота испарения воды при атмосферном давлении равна 2,3 МДж/кг, причем из этой величины примерно 0,17 МДж/кг приходится на работу, которую расширяющийся водяной пар совершает против сил атмосферного давления (на разрыв связей остается 2,13 МДж/кг). Удельная теплота плавления льда равна 0,34 МДж/кг. Количество теплоты, которое нужно, чтобы нагреть 1 кг воды на 100°C, равно 0,42 МДж/кг, причем из этого количества только около одной четверти приходится на недостающую часть теплоемкости (примерно 0,107 МДж/кг). По нашим оценкам получается, что на разрыв всех связей тратится приблизительно 2,56 МДж/кг.

Итак, по мере нагрева сначала 13% связей рвутся при таянии льда, затем 4% связей рвутся в процессе нагрева воды от 0°C до 100°C, а оставшиеся 83% связей рвутся при испарении воды. Случайное совпадение – 0,04% связей рвутся при нагреве воды на 1 кельвин – привело к тому, что жидкая вода формально подчиняется закону Дюлонга и Пти.

Самый существенный вывод, который можно сделать на основе проведенных оценок, таков: структура воды в диапазоне температур от 0°C до 100°C более чем на 80% повторяет структуру льда. Если учесть, что на одну водородную связь приходится примерно $2 \cdot 10^4$ Дж/моль энергии, то при испарении воды тратится столько энергии, что на каждую испарившуюся молекулу приходится примерно по 2 разорванные водородные связи. Это означает, что молекулы в жидкой воде в среднем занимают положения и ориентации, соответствующие тетраэдрической пространственной структуре типа алмаза. (Экспериментальные данные, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и других физических методов, позволяют утверждать, что трехмерная приближенно тетраэдрическая сетка водородных связей существует и у льда, и у жидкой воды.)

Аномалия плотности воды

Как известно, вода при атмосферном давлении в диапазоне температур от 0°C до 4°C увеличивает свою плотность. По-видимому, при 0°C в жидкой воде имеется очень много островков с сохранившейся структурой льда. Каждый из этих островков при дальнейшем увеличении температуры испытывает тепловое расширение, но одновременно с этим уменьшаются количество и размеры этих островков вследствие продолжающегося разрушения их структуры. При этом часть объема воды между островками имеет другой коэффициент расширения. К сожалению, этот коэффициент невозможно измерить отдельно. Однако можно попытаться его оценить косвенными методами. Из данных справочника известно, что скорость звука в воде при 273 К примерно в 2,5 раза меньше, чем скорость продольных звуковых волн во льду. Тепловое расширение происходит вследствие повышения средней энергии поступательного движения молекул и должно быть обратно пропорционально жесткости материала или прямо пропорционально его сжимаемости. Скорость

звука пропорциональна корню квадратному из отношения жесткости материала (модуля Юнга) к его плотности (плотности воды и льда практически совпадают). В структуре воды по сравнению со структурой льда изменилось только 13%, а скорость звука упала в 2,5 раза, следовательно, сжимаемость межостровковой воды примерно в $(2,5)^2/0,13 = 48$ раз больше сжимаемости льда.

Попробуем оценить, на сколько должен был бы измениться объем жидкости за счет разрыва 0,04% связей (нагрев от 0°C на 1°C), если предположить, что тенденция к уменьшению объема за счет разрыва связей будет такая же, как и при таянии льда, а тенденция к расширению объема островков будет такой же, как у твердого льда вблизи температуры плавления. Учтем также расширение межостровковой воды. При таянии льда плотность увеличивается на 9% (при этом порвались всего 13% связей); значит, увеличение плотности при разрыве 0,04% связей должно составить величину порядка +0,028%. Лед при нагреве на 1 градус вблизи температуры 273 К расширяется в объеме на 0,016%; значит, плотность должна уменьшиться на 0,87 от этой величины (–0,014%). Расширение водной межостровковой части при нагреве на один градус приведет к изменению плотности на $-48 \cdot 0,13 \cdot 0,016\% = -0,01\%$. Итоговая оценка дает +0,004%, а на самом деле плотность воды при повышении температуры на один градус выше точки плавления изменяется на +0,006%, т.е. примерно в полтора раза больше. Сложность ситуации состоит в том, что вклады противоположного знака имеют близкие абсолютные величины. В таких случаях принято говорить, что порядок полученной оценки близок к тому, что наблюдается на самом деле (отличается меньше чем на единицу), а с учетом грубости исходных предположений можно считать, что порядки величин просто совпадают.

Вязкость воды

Еще одна физическая величина, связанная со структурой воды, имеет особенную зависимость от температуры – это вязкость.

Вязкость воды уменьшается при изменении температуры от 0°C до 100°C в семь раз, тогда как вязкости большинства жидкостей с неполярными молекулами, не имеющими, соответственно, водородных связей, уменьшаются при таком же изменении температур всего в два раза! Спирты, молекулы которых являются полярными, как и молекула воды, тоже изменяют вязкость в 5–10 раз при таком изменении температур.

Исходя из нашей оценки количества разорванных связей при нагревании воды от 0°C до 100°C (порядка 4%), следует признать, что подвижность воды и ее малая вязкость обеспечиваются весьма малой долей всех молекул.

Таким образом, необычное поведение различных характеристик воды при изменении температуры от 0°C до 100°C говорит о ее уникальных свойствах и дает повод думать, что Природа неспроста использовала воду в качестве элемента биологических структур, который не может быть заменен никаким другим растворителем.