

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> С.В. ХРАПАТИЙ,<sup>1</sup> В.М. МАХЛАЙЧУК<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

<sup>2</sup> Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: [interaktiv@ukr.net](mailto:interaktiv@ukr.net))

## РОЗРАХУНОК КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ДИМЕРІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ НАСИЧЕНОЇ ПАРИ ВАЖКОЇ ВОДИ

УДК 538.9

*Робота присвячена визначенню величини та температурної залежності константи рівноваги димеризації молекул насиченої пари важкої води відповідно до другого віріального коефіцієнта рівняння стану. Знайдено вираз для константи рівноваги димеризації молекул водяної пари, який містить доданки, що враховують взаємодію мономер-мономер, мономер-димер і димер-димер. Проведено порівняння отриманих результатів з експериментальними даними. Показано, що у всій області температур константа рівноваги димеризації пари важкої води перевищує константу рівноваги димеризації молекул пари легкої води.*

*Ключові слова:* константа димеризації, важка вода.

### 1. Вступ

Незвичайні властивості води  $\text{H}_2\text{O}$  відомі з давніх часів [1–3]. Як правило, вони пояснюються існуванням водневих зв'язків, що виникають між молекулами води та приводять до утворення молекулярних комплексів – димерів, тримерів і т. ін. [4–6]. Відкриття важкої води ( $\text{D}_2\text{O}$ ) і подальше її вивчення показало, що заміна водню на дейтерій призводить до суттєвих відмінностей у порівнянні зі легкою водою. Так, температура потрібної точки  $\text{D}_2\text{O}$  вище на 3 К від температури потрібної точки  $\text{H}_2\text{O}$ , в той час, як критична температура, навпаки, нижча на  $\sim 4$  К. Летючість важкої води нижча, ніж у легкої води. Тяжка вода більш гігроскопічна, а вже 30%-ний розчин важкої та легкої води є токсичним і призводить до загибелі живих організмів. При дослідженні властивостей пари легкої та важкої води досить успішним є використання віріального рівняння стану, в якому, зазвичай, обмежуються другим віріальним коефіцієнтом. Знайдені експериментальні значення другого віріального коефіцієнта для легкої і важкої води відрізняються в 2,5–3 рази у всій області температур [8]. Необхідно очікувати, що цей факт може мати значний вплив на значення кон-

станти рівноваги димеризації молекул пари важкої води.

Зазначимо, що відмінності між  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{D}_2\text{O}$  проявляються не тільки в термодинамічних, а і в кінетичних властивостях. Так, кінематична в'язкість на лінії насичення важкої води на  $\sim 25\%$  вище за кінематичну в'язкість легкої води у всій області температур [8]. Метою даної роботи є розрахунок ступеня димеризації насиченої пари  $\text{D}_2\text{O}$  за допомогою другого віріального коефіцієнта рівняння стану.

### 2. Визначення константи димеризації молекул насиченої пари

Як відомо, рівноважні властивості процесу димеризації ( $m + m \rightleftharpoons d$ ) описуються методами хімічної термодинаміки. Відповідно до неї, хімічні потенціали мономерів  $\mu_m$  і димерів  $\mu_d$  задовольняють співвідношення

$$\mu_d = 2\mu_m. \quad (1)$$

При цьому, хімічні потенціали мономерів і димерів є функціями їх концентрацій, тому (1), фактично, є рівнянням для визначення вказаних концентрацій. Молярні концентрації мономерів і молекул води, об'єднаних в димери, визначаються як:

$$c_m = n_m/n_0, \quad c_d = 2n_d/n_0, \quad (2)$$

де

$$n_0 = n_m + 2n_d, \quad (3)$$

$n_0 = N_w/V$  – початкова густина мономерів у недимеризованій парі. Відповідно до визначення концентрацій мономерів і димерів (2), умова їх нормування має вигляд

$$c_m + c_d = 1. \quad (4)$$

У роботі [9] показано, що за малих відхилень насиченої пари від ідеальності концентрація димерів визначається

$$c_d \approx \zeta + \dots, \quad (5)$$

де  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$ ,  $K_p(T)$  – константа димеризації.

У загальному випадку, хімічні потенціали компонентів суміші мономерів і димерів містять додаткові внески, зумовлені взаємодією між частинками і мають вигляд

$$\mu_i = \mu_i^{(id)} + \mu_i^{(ex)}, \quad (6)$$

де  $i = m, d$ . Якщо константа димеризації, і відповідно  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$ , невідомі, то комбінування (1) з рівнянням стану

$$P = n_0T(1 + n_0B_{exp}(T) + \dots) \quad (7)$$

дозволяє отримати явний вираз для  $K_p(T)$ . В [9] встановлено зв'язок між другим віріальним коефіцієнтом рівняння стану  $B_{exp}(T)$ ,  $K_p(T)$  та параметрами міжмолекулярної взаємодії у частково димеризованій водній парі. У лінійному наближенні за концентрацією  $c_d$  маємо

$$\begin{aligned} \zeta &= \zeta_0, \\ \zeta_0 &= \frac{B_{exp}(T) - v_0^{(m)} + a_{11}/T}{p_1(\frac{1}{2}v_0^{(d)} - \frac{3}{2}v_0^{(m)} - (a_{12} - 2a_{11})/T - 1/(2n_0))}, \end{aligned} \quad (8)$$

де

$$p_1 = 1 + 2n_0(v_0^{(m)} - (a_{11} - \frac{1}{2}a_{12})/T), \quad (9)$$

$v_0^{(m)}, v_0^{(d)}$  – виключені об'єми мономера і димера,  $a_{11}, a_{12}$  – параметри рівняння стану Ван-дер-Ваальса для газової суміші, що описує надлишковий

тиск, зумовлений силами притягування мономер–мономер і мономер–димер відповідно. У квадратичному наближенні за концентрацією  $c_d$ :

$$\zeta = \zeta_0 + h\zeta_0^2 + \dots, \quad (10)$$

$$h = p_2 + 2p_1 \times$$

$$\times \left( 1 - \frac{3v_0^{(m)} - v_0^{(d)} - (7a_{11} - 4a_{12} + a_{22})/T}{4 \left( -1/n_0 + v_0^{(d)} - 3v_0^{(m)} - (a_{12} - 2a_{11}) \right) / T} \right),$$

$$p_2 = 2n_0(0,25v_0^{(d)} + v_0^{(m)} - (a_{11} - a_{12} + 0,25a_{22})/T).$$

Якщо у лінійному наближенні за концентрацією  $c_d$  присутні внески, які враховують лише притягування мономер–мономер і мономер–димер (параметри рівняння стану  $a_{11}, a_{12}$  в (8)), то у квадратичному наближенні з'являється також і внески, які є наслідком взаємодії димер–димер (параметр рівняння стану  $a_{22}$ ). Для насиченої пари легкої води врахування цих взаємодій є принциповим [9].

### 3. Розрахунок константи димеризації

Для знаходження величини  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$ , тобто  $K_p(T)$ , необхідне знання експериментальних значень другого віріального коефіцієнта  $B_{exp}(T)$ , величин виключеного об'єму  $v_0^{(i)}$ ,  $i = m, d$ , і констант тяжіння  $a_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$  рівняння Ван-дер-Ваальса. Значення другого віріального коефіцієнта для насиченої пари важкої води розраховували, виходячи з експериментальних даних про тиск, густина і температуру на лінії насичення [8]. Величини  $v_0^{(i)}$ ,  $i = m, d$ , і  $a_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$  пов'язані з поведінкою потенціалів міжмолекулярної взаємодії. Врахуємо, що в газоподібному стані мономер і димери води знаходяться у постійному обертанні, так що відбувається самоусереднення мікроскопічних потенціалів, які визначають взаємодію між молекулами води і димерами [10–13]. Детальне обговорення операції самоусереднення по орієнтаціях мономерів і димерів міститься в [14, 15].

Усереднені потенціали взаємодії між мономерами і димерами води змодельовано за допомогою потенціалу Сазерленда:

$$U_{ij}(r_{12}) = \begin{cases} \infty, & r_{12} < \sigma_{ij}, \\ -\varepsilon_{ij}(\frac{\sigma_{ij}}{r_{12}})^6, & r_{12} > \sigma_{ij}, \end{cases} \quad (11)$$

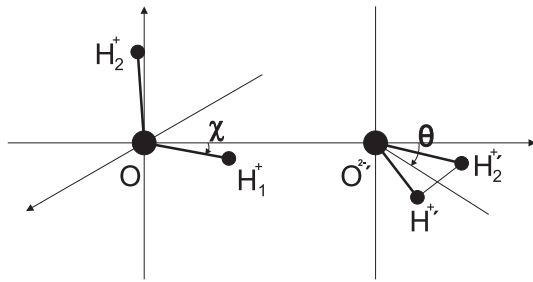


Рис. 1. Рівноважна конфігурація димера води

де  $i, j = m, d$ . У цьому випадку значення  $v_0^{(m)}$  і  $a_{11}$  можна знайти за відомою процедурою [16] і вони дорівнюють:

$$v_0^{(m)} = \frac{16\pi}{3} r_m^3, \quad a_{11} = \varepsilon_m v_0^{(m)}.$$

У всіх подальших розрахунках передбачається, що виключені об'єми мономерів і димерів збігаються з чотирикратним об'ємом твердих сфер з радіусами  $r_m = 1,58 \text{ \AA}$  і  $r_d = 2,98 \text{ \AA}$  відповідно. Крім того, враховується, що усереднені значення констан-

Таблиця 1. Усереднені значення константи взаємодії  $\varepsilon_m$  між молекулами води ( $k_B$  – стала Больцмана,  $T_c$  – критична температура)

$T$	300 K	400 K	500 K	600 K
$\varepsilon_m / k_B T_c$	3,08	3,05	2,70	1,78

Таблиця 2. Ступінь димеризації і константа димеризації в насичених парах важкої води

$T, K$	$c_d (D_2O)$	$K_p(T) (D_2O)$
300	0,005	0,1580
325	0,016	0,1279
350	0,034	0,0858
375	0,064	0,0593
400	0,102	0,0387
425	0,149	0,0257
450	0,202	0,0166
475	0,251	0,0104
500	0,295	0,0063
525	0,343	0,0038
550	0,373	0,0022
575	0,439	0,0014
600	0,552	0,0009
625	0,886	0,0008

ти взаємодії мають значення (див. [14]), наведені в табл. 1.

Ці значення приблизно в чотири рази перевищують значення константи дисперсійного взаємодії [10–13], оскільки індукований дипольний момент на кожній з молекул води створюється як флуктуаціями електронної густини на сусідніх молекулах води, так і зміною орієнтацій затравочного дипольного моменту цих молекул (див. [14, 15]).

Для знаходження  $v_0^{(d)}$  і  $a_{22}$  необхідно враховувати обертальний рух димерів, внаслідок чого його радіус слід прийняти рівним діаметру мономера:  $r_d = \sigma_{mm}$ . Середнє значення поляризованості димера, що обертається,  $\alpha_d \approx 2\alpha_m$ , тому  $\varepsilon_d \approx 4\varepsilon_m$ . Тоді

$$v_0^{(d)} = \frac{16\pi}{3} r_d^3 \Rightarrow 8v_0^{(m)}, \quad a_{22} = \varepsilon_d v_0^{(d)} \Rightarrow 32\varepsilon_m v_0^{(m)}.$$

З врахуванням обертань димера, взаємодія димера і мономера описується параметрами:  $r_{dm} = 3r_m$  і  $\varepsilon_{dm} = 2\varepsilon_{mm}$ , що дозволяє отримати:

$$a_{12} \approx \frac{27}{4} v_0^{(m)} \varepsilon_{mm}.$$

Результати розрахунків наведені в табл. 2.

#### 4. Обговорення отриманих результатів та висновки

Аналіз табл. 2 та [9] показує, що відмінність між константами димеризації парів важкої і легкої води є досить значимим: залежно від температури води відрізняються в 2–3 рази. З принципової точки зору це пов'язано з відмінностями в характері теплових збуджень у димерах важкої та легкої води. Що стосується параметрів основного стану димерів, то вони близькі між собою. Разом з тим, обертальні кванти димерів  $Q_i = \hbar^2 / 2I_i$  (в  $\text{см}^{-1}$ ,  $\hbar$  – стала Планка і  $I_i$  – момент інерції щодо  $i$ -ї осі) важкої і легкої води відрізняються. Для конфігурації димера, зображеної на рис. 1, обертальні кванти димерів для різних видів потенціалів міжмолекулярної взаємодії вказані в табл. 3. Відмінності становлять  $\sim 15$ – $20\%$ , для обертань, навколо осей  $x$ ,  $z$  і майже в 2 рази навколо  $Oy$  [17].

Помітно відрізняються і енергії коливальних збуджень. Порівняння частот малих коливань для димерів  $H_2O$  та  $D_2O$  наведено в табл. 4.

На рис. 2 наведено розрахунки константи димеризації пари легкої та важкої води, проведені нами

за допомогою другого віріального коефіцієнта рівняння стану, та прямі розрахунки константи димеризації, які виконані методами статистичної фізики за допомогою визначення внутрішніх статистичних сум мономерів та димерів [19].

Як бачимо, результати визначення констант димеризації на основі експериментальних значень другого віріального коефіцієнта задовільно корелюють з результатами теоретичного визначення констант димеризації в роботах [20–22]. Порівняння розрахунків зображено на рис. 2.

Як бачимо, константа рівноваги димеризації молекул важкої води суттєво залежить від ефектів взаємодії між мономерами та димерами. Саме завдяки цій взаємодії і відбувається димеризація молекул. На основі експериментальних значень для другого віріального коефіцієнта отримано значення константи димеризації.

Звернемо увагу на те, що температурні залежності константи димеризації для легкої та важкої води, розраховані різними методами, мають протилежне відносне розташування. Крім того, при температурах, які прилягають до потрійної точки, спостерігається також значне розходження значень  $K_p(T)$ , отриманих різними методами. На жаль, вказати причину такої розбіжності наразі виявляється непросто. Це пов'язано з тим, що при використанні другого віріального коефіцієнта значення останнього в інтервалі температур 300–459 К не є цілком достовірними, оскільки 1) існує розбіжність у визначенні експериментальних значень параметрів рівняння стану [8, 23] та 2) відсутня можливість контролю значень  $V_{\text{exp}}(T)$  за допомогою експериментальних значень в'язкості пари важкої води. Крім того, у випадку прямого розрахунку  $K_p(T)$  точність визначення коливальних частот напряму пов'язана з вибором межмолекулярних потенціалів. На жаль, складно вказати, який з використовуваних у літературі потенціалів є найбільш прийнятним. Додамо, що в [19] вважається незалежність інтрамолекулярних коливальних та обертальних мод. Але при великих значеннях обертального квантового числа, параметри димера помітно відрізняються від їх значень у основному стані, що повинно супроводжуватись зміною коливальних та обертальних мод. При температурах, вищих від 400 К, вплив зазначених факторів відносно зменшується і значення константи рівноваги димеризації молекул насиченої пари легкої та важкої води узгоджуються з результатами прямого розрахунку в [19]. Ми сподіваємось повернутись до більш детального дослідження цих питань в окремій роботі.

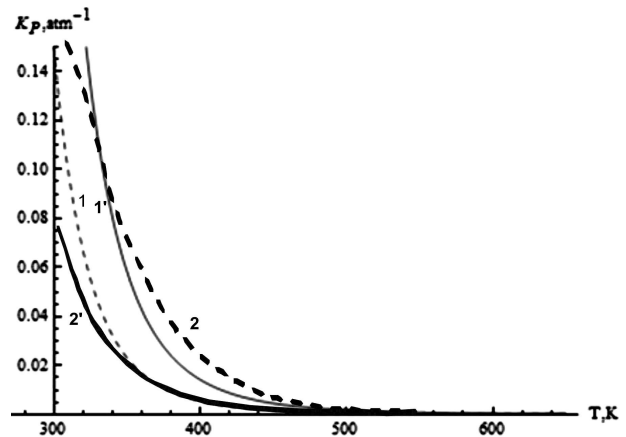


Рис. 2. Температурна залежність константи димеризації для насиченої пари важкої (1) і легкої (1') води за результатами роботи [19], та відповідно до розрахунків за формулою (10): 2 і 2' – важка та легка вода відповідно

Таблиця 3. Обертальні кванти димерів (в  $\text{cm}^{-1}$ ) для різних видів потенціалів міжмолекулярної взаємодії: GSD, SPC, SPC/E, TIPS, TIP3P, SPCM

Тип потенціалів	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O		
	Ox	Oy	Oz	Ox	Oy	Oz
GSD	0,21	8,65	0,21	0,18	4,32	0,21
SPC	0,23	8,49	0,22	0,20	4,24	0,24
SPC/E	0,24	8,39	0,22	0,20	4,19	0,25
TIPS	0,24	9,42	0,22	0,20	4,71	0,25
TIP3P	0,24	9,44	0,22	0,20	4,72	0,25
SPCM	0,21	9,58	0,23	0,18	4,79	0,21

Таблиця 4. Частоти (в  $\text{cm}^{-1}$ ) малих коливань димера H<sub>2</sub>O та D<sub>2</sub>O для потенціалів SPC і TIPS [18]

	SPC		TIPS	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$\omega_1$	70,51	49,86	73,71	52,12
$\omega_2$	240,73	170,22	212,63	172,24
$\omega_3$	246,00	219,58	243,59	201,72
$\omega_4$	310,53	233,37	322,32	227,19

Автори висловлюють щирю подяку професорові М.П. Маломужу за плідне обговорення ідей та результатів роботи.

1. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеониздат, Ленин-град, 1975).
2. K. Burrows, E.R. Pike, and J.M. Vaughan, *Nature* **260**, 131, (1976).
3. G.E. Ashwell, P.A. Eggett, R. Emery *et al.*, *Nature* **247**, 196, (1974).
4. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
5. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, and N.P. Malomuzh, *J. Mol. Liquids* **137**, 1 (2008).
6. F.N. Keutsch and R.J. Saykally, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **98**, 10533, (2001).
7. *Физические величины*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, Москва, 1991).
8. Moscow Power Engineering Institute: Mathcad Calculation Server. <http://twt.mpei.ac.ru/>.
9. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук, С.В. Храпатий, *ЖФХ* **88**(7-8), (2014), у друку.
10. W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 335 (1981).
11. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren *et al.*, in *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 331.
12. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura *et al.*, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
13. H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, and T.P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
14. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, and P.V. Mahlaichuk, *Phys. Lett. A* **374**, 2084 (2010).
15. П.В. Махлайчук, Роль водневих зв'язків у формуванні властивостей води: Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-мат. наук (Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, 2013).
16. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц *Статистическая физика*, ч. 1 (Наука, Москва, 1978).
17. П.В. Махлайчук, К.О. Мороз, *Вісник КНУ, Серія фізико-математичні науки* **4**, 289 (2012).
18. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук, С.В. Храпатий, *ЖФХ* **88** (7–8) (2014).
19. Л.А. Булавін, П.В. Махлайчук, С.В. Храпатий, *Доповіді НАН України* (2014), у друку.
20. L.A. Curtiss, D.J. Frurip, and M. Blander, *J. Chem. Phys.* **71**, 2703 (1979).
21. A.J.L. Shillings, S.M. Ball, M.J. Barber *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 4273 (2011).
22. M.Yu. Tretyakov and D.S. Makarov, *J. Chem. Phys.* **134**, 084306 (2011).
23. Н.Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Наука, Москва, 1972).

Одержано 21.07.14

Л.А. Булавин, С.В. Храпатый, В.М. Махлайчук

#### РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

#### Резюме

Работа посвящена определению величины и температурной зависимости константы равновесия димеризации молекул насыщенного пара тяжелой воды с помощью второго вириального коэффициента уравнения состояния. Получено выражение для константы равновесия димеризации молекул водяного пара, которое содержит вклады, учитывающие взаимодействие мономер–мономер, мономер–димер и димер–димер. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Показано, что во всей области температур константа равновесия димеризации пара тяжелой воды превышает значение константы равновесия димеризации молекул пара легкой воды.

Л.А. Булавин, С.В. Храпатый, В.М. Махлайчук

#### CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONSTANT FOR DIMERIZATION OF HEAVY WATER MOLECULES IN SATURATED VAPOR

#### Summary

The magnitude and the temperature dependence of the equilibrium constant of dimerization of heavy water molecules in saturated vapor in terms of the second virial coefficient of the equation of state have been determined. An expression is found for the equilibrium dimerization constant of water vapor molecules, which contains terms involving the monomer–monomer, monomer–dimer, and dimer–dimer interaction. The obtained results are compared with experimental data. The equilibrium constant of dimerization in heavy water vapor is shown to exceed that in light water vapor within the whole temperature interval.