

Л.А. БУЛАВІН,^{1,2} Ю.Л. ЗАБУЛООНОВ,³ П. КОПЧАНСЬКИЙ,⁴ Є.Г. РУДНІКОВ^{1,5}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

² Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України
(Вул. Лисогірська, 12, Київ 03028; e-mail: bulavin221@gmail.com)

³ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України
(Просп. Академіка Палладіна, 34а, Київ 03142)

⁴ Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences
(47, Watsonova Str., Košice, Slovak Republic 04001)

⁵ Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056; e-mail: erudni67@gmail.com)

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ АДІАБАТИЧНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ДЛЯ H_2O , H_2O_2 , Ar У СТАНІ РІДИНИ

УДК 532.13, 577.322.3,
577.356

Проведено порівняння температурних залежностей адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів води, у якій за певних умов утворюється сітка водневих зв'язків, з відповідними залежностями для перекису водню, в якому існують водневі зв'язки, але сітка водневих зв'язків не утворюється, та з аргонном, в якому водневі зв'язки взагалі відсутні. Особливі температурні залежності адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів води, на нашу думку, пов'язані з існуванням у воді за певних умов сітки водневих зв'язків, які утворюються двома динамічними структурами (LWD та HDW фази), що зумовлює ієрархію аномальних властивостей води у широкому інтервалі температур. Крім того, показано, що сітка водневих зв'язків суттєво впливає на характер температурних залежностей швидкості поширення звуку, яка пов'язана із адіабатичним коефіцієнтом стисливості рідини.

Ключові слова: вода, аргон, перекис водню, адіабатичний коефіцієнт стисливості, швидкість звуку, водневі зв'язки.

1. Вступ

Вода є однією з найбільш складних за своїми властивостями рідиною в природі [1, 2]. Воді прита-

Цитування: Булавін Л.А., Забулонов Ю.Л., Копчанський П., Рудніков Є.Г. Порівняльний аналіз температурної залежності адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів для H_2O , H_2O_2 , Ar у стані рідини. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 2, 97 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

манні унікальні особливості поведінки у ролі розчинника [3–5] та у малих обмежених системах [6, 7]. У роботі [8] запропоновано ієрархію аномалій у воді, за якої структурні аномалії у воді спостерігаються за температур менше 360 К, динамічні аномалії – за температур менше 340 К, а термодинамічні аномалії – за температур менше 280 К.

Більшість аномальних властивостей води спостерігається саме в області температур менше 100 °С. Так, наприклад, максимальне значення швидкості поширення звуку спостерігається за температури 74 °С [9], мінімум ізотермічної сти-

сливості – за температури 46,5 °С [10], ізобарної теплоємності – за температури 36 °С [11], а питомого об'єму – за температури 4 °С [12].

Дослідженням впливу температури, тиску або хімічного потенціалу на термодинамічні коефіцієнти $-(\partial V/\partial P)_T$, $(\partial V/\partial T)_P$ води та аргону присвячено попередні роботи авторів [13, 14]. У роботі [13] показано, що для H_2O особливі температури мінімумів питомого об'єму V 4 °С та ізотермічного коефіцієнта стисливості $-(\partial V/\partial P)_T$ 42 °С виникають скорельовано із аномальним фазовим переходом рідина – гексагональний лід $1h$, який у літературі називається ентропійно керованим фазовим переходом [15, 16].

Адіабатичні термодинамічні коефіцієнти, згідно з термодинамічною теорією флуктуацій [17], пов'язані із флуктуаціями тиску та температури. Згідно з [17], термодинамічний коефіцієнт $-(\partial V/\partial P)_S$ визначається флуктуаціями тиску

$$-(\partial P/\partial V)_S = \frac{\langle(\delta P)^2\rangle}{k_B T}, \quad (1)$$

а термодинамічний коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_S$ – флуктуаціями тиску та температури

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V = -\frac{\langle\delta P \delta T\rangle}{k_B T}, \quad (2)$$

термодинамічний коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ – їх відношенням

$$(\partial T/\partial P)_S = \frac{(\partial T/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_S} = \frac{\langle\delta P \delta T\rangle}{\langle(\delta P)^2\rangle}. \quad (3)$$

На нашу думку, дослідження цих величин становить інтерес у зв'язку із пошуком відповідей на питання про фізичні механізми аномальних властивостей H_2O у рідкому стані, про роль і характер водневих зв'язків у воді.

Метою даної роботи є порівняльний аналіз температурних залежностей адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів $(\partial V/\partial T)_S$, $-(\partial V/\partial P)_S$, $(\partial T/\partial P)_S$ і пов'язаної із ними величини – швидкості поширення звуку в H_2O , H_2O_2 та Ar у рідкому стані в околі кривої співіснування рідина–пара.

Таке порівняння дозволяє у випадку вибраних нами об'єктів дослідження проаналізувати вплив водневих зв'язків на вказані адіабатичні термодинамічні коефіцієнти відповідних рідин. Як відомо, у рідкій воді H_2O існують не лише водневі зв'язки,

а й за нормального тиску в інтервалі температур (0–42) °С існує суцільна сітка водневих зв'язків [18], у той час як за таких термодинамічних умов у перекису водню H_2O_2 існують водневі зв'язки, але суцільної сітки водневих зв'язків немає [19]. У рідкому аргоні Ar , зрозуміло, водневих зв'язків взагалі немає. Зрозуміло, що порівняння вказаних рідин слід проводити з огляду на принцип відповідних станів.

2. Методика розрахунку адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів

Із використанням принципу відповідних станів [20, 21] нами було використано найбільш надійні дані для H_2O [22–24], H_2O_2 [25–27] та Ar [28–30], відображені у сучасних довідниках [31, 32] та базах даних [33–40] для аналізу впливу температури на адіабатичні термодинамічні коефіцієнти $(\partial V/\partial T)_S$, $-(\partial V/\partial P)_S$, $(\partial T/\partial P)_S$ та пов'язану із ними швидкість поширення звуку C .

Виходячи з того факту, що адіабатичні термодинамічні коефіцієнти $(\partial V/\partial T)_S$, $-(\partial V/\partial P)_S$, $(\partial T/\partial P)_S$, як правило, безпосередньо експериментально не вимірюються [32], нами були проведені розрахунки цих величин згідно з існуючими термодинамічними співвідношеннями [17].

Розрахунки проводились за наведеними нижче формулами [17]. При цьому термодинамічний коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_S$ може бути отримано внаслідок розрахунків у три способи за формулами:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{\alpha_P \cdot V}{\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right)} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - 1\right)} \end{aligned} \quad (4)$$

або

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{\beta_T \cdot C_V}{T \cdot \alpha_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (5)$$

або

$$\begin{aligned} \left|\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\right| &= \left(\frac{V \cdot \beta_S}{T \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_P}\right)}\right)^{0,5} = \\ &= \left(\frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}\right)^{0,5}. \end{aligned} \quad (6)$$

Термодинамічний коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ був отриманий внаслідок розрахунків двома способами за формулами

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \end{aligned} \quad (7)$$

або

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (8)$$

У формулах (4)–(8) використано позначення для: густини $\rho = 1/V$, ізобарної теплоємності $C_P = T \cdot (\partial S/\partial T)_P$, ізохорної теплоємності $C_V = T \cdot (\partial S/\partial T)_V$, ізобарного об'ємного розширення $\alpha_P = (\partial V/\partial T)_P/V = -(\partial \rho/\partial T)_P/\rho$, адіабатичної стисливості $\beta_S = -(\partial V/\partial P)_S/V = (\partial \rho/\partial P)_S/\rho$, ізотермічної стисливості $\beta_T = -(\partial V/\partial P)_T/V = (\partial \rho/\partial P)_T/\rho$, швидкості поширення звуку $C = (\beta_S \cdot \rho)^{-0,5} = (\partial P/\partial \rho)_S^{0,5} = -(\partial P/\partial V)_S^{0,5}$. Тут густина $\rho = 1/V$ вимірюється в одиницях $\text{кг}/\text{м}^3$, а питомий об'єм V – в одиницях $\text{м}^3/\text{кг}$.

Із метою зменшення похибки кінцевих розрахунків нами було використано альтернативні шляхи (див. формули (4)–(6) та формули (7)–(8)) розрахунку адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів.

При дослідженні швидкості поширення звуку C було проведено розрахунок із використанням даних про густина $\rho = 1/V$ та адіабатичну стисливість $\beta_S = -(\partial V/\partial P)_S/V = (\partial \rho/\partial P)_S/\rho$.

Згідно з принципом відповідних станів, безрозмірні адіабатичні коефіцієнти $(\partial V/\partial T)_S$, $-(\partial V/\partial P)_S$, $(\partial T/\partial P)_S$ здійснювалось за допомогою значень критичних параметрів.

При цьому у випадку швидкості поширення звуку C безрозмірна її форма C^* має вигляд:

$$C^* = \frac{V}{V_C} \cdot \left(-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \cdot \frac{V_C}{P_C}\right)^{0,5} = \frac{C}{(V_C \cdot P_C)^{0,5}} \quad (9)$$

Значення критичних параметрів T_C , P_C , V_C та температур замерзання T_M було взято з літературних джерел [31, 32, 39, 40] і наведено у таблиці.

3. Температурні залежності адіабатичних термодинамічних коефіцієнтів H_2O , H_2O_2 та Ar в околі кривої співіснування рідина–пара

3.1. Адіабатичний коефіцієнт теплового розширення $(\partial V/\partial T)_S$

Проведений нами аналіз експериментальних даних [32–35] показує, що адіабатичний коефіцієнт теплового розширення $(\partial V/\partial T)_S$ для більшості рідин є монотонно спадаючою функцією температури, а коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_S$ є від'ємним (див. формулу (5)).

На рис. 1 і рис. 2 показано температурні залежності $(\partial V/\partial T)_S$ для H_2O , H_2O_2 та Ar .

Аналіз рис. 1 показує, що, на відміну від H_2O , для H_2O_2 та Ar , температурна залежність адіабатичного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_S$ в температурному інтервалі від потрійної точки до критичної точки є монотонно спадаючою функцією температури, а величина цього коефіцієнта залишається від'ємною ($(\partial V/\partial T)_S < 0$).

У той самий час, $(\partial V/\partial T)_S$ для H_2O є немонотонною функцією температури із максимумом при температурі $223,1^\circ\text{C}$. Порівняння цих даних для H_2O із даними H_2O_2 та Ar показує, що принцип відповідних станів у широкій області температур до $T/T_C < 0,8$ не може бути застосований.

При цьому, за відносних температур $T/T_C > 0,94$ температурні залежності $(\partial V/\partial T)_S \cdot T_C/V_C$ для H_2O та H_2O_2 практично співпадають і помітно відмінні від залежності цієї величини для Ar .

Із рис. 2 випливає, що для H_2O коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_S$ за температури 4°C сингулярно розходиться і стає додатним в області температур $< 4^\circ\text{C}$, чого не спостерігається для H_2O_2 , Ar та переважної більшості рідин у природі.

Критичні температури (T_C), критичні тиски (P_C), критичні питомі об'єми (V_C) та температури замерзання (T_M) для H_2O , H_2O_2 та Ar

Рідина	T_M , К	T_C , К	P_C , кПа	V_C , $\text{м}^3/\text{кг}$
H_2O	273,16	647,1	22064	0,003106
H_2O_2	272,74	727,98	16202	0,002159
Ar	83,806	150,69	4863	0,001867

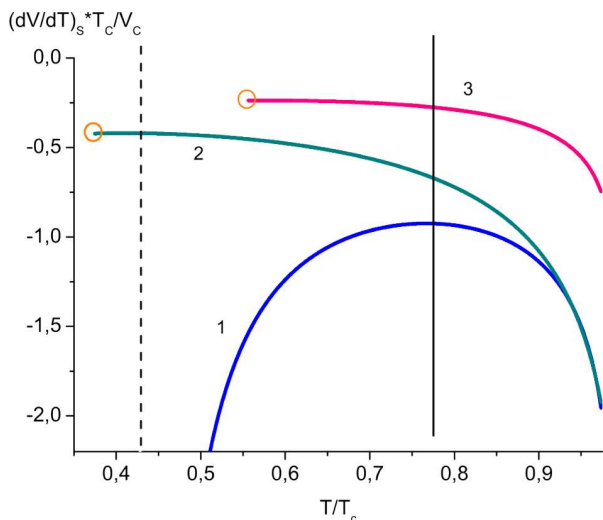


Рис. 1. Температурні залежності термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_S \cdot T_C/V_C$ уздовж кривої співіснування рідина–пара для H_2O (1), H_2O_2 (2) та Ag (3). Вертикальна пунктирна лінія відповідає особливій для H_2O температурі $4^\circ C$. Вертикальна суцільна лінія відповідає особливій температурі максимуму $223,1^\circ C$ величини $(\partial V/\partial T)_S \cdot T_C/V_C$ для H_2O . Кружечками позначено потрібні точки для H_2O_2 та Ag

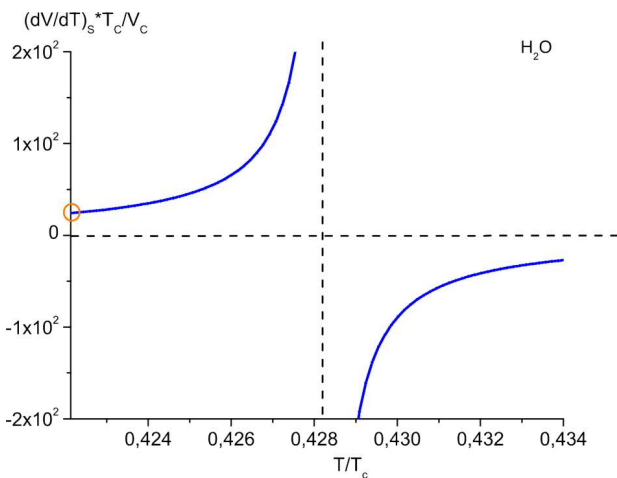


Рис. 2. Температурні залежності термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_S \cdot T_C/V_C$ уздовж кривої співіснування рідина–пара для H_2O в області температур $<4^\circ C$. Вертикальна пунктирна лінія відповідає особливій температурі $4^\circ C$. Кружечком позначено потрібну точку для H_2O

Розглянемо температурні залежності оберненої до $(\partial V/\partial T)_S$ величини термодинамічного коефіцієнта $(\partial T/\partial V)_S$ для H_2O , H_2O_2 та Ag (див. рис. 3).

Аналіз рис. 3 показує, що температурна залежність $(\partial T/\partial V)_S \cdot V_C/T_C$ для H_2O проходить через

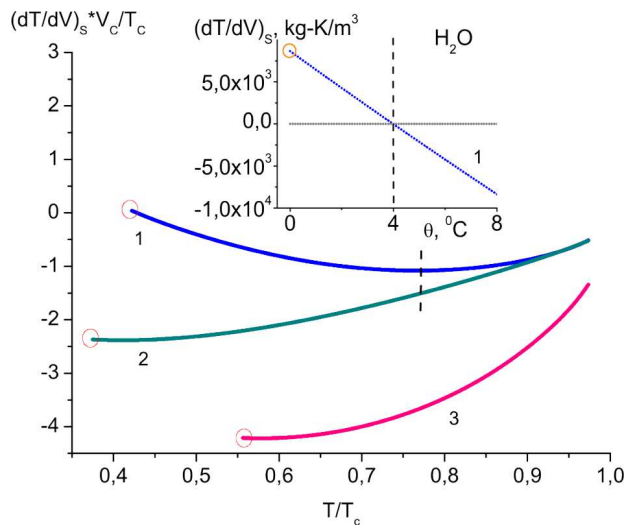


Рис. 3. Температурні залежності термодинамічного коефіцієнта $(\partial T/\partial V)_S \cdot V_C/T_C$ уздовж кривої співіснування рідина–пара для H_2O (1), H_2O_2 (2) та Ag (3). Вертикальною пунктирною лінією показано температуру $223,1^\circ C$ мінімуму $(\partial T/\partial V)_S \cdot V_C/T_C$ для H_2O . На вкладці наведено температурну залежність $(\partial T/\partial V)_S$ в околі температури $4^\circ C$ для H_2O , вертикальна пунктирна лінія відповідає температурі $4^\circ C$. Кружечками позначено потрібні точки для H_2O , H_2O_2 та Ag

нульове значення за температури $4^\circ C$. Для цієї величини умова $(\partial(\partial V/\partial T)_S)/\partial T)_P = 0$ для H_2O виконується за температури мінімуму $223,1^\circ C$, у той час як у H_2O_2 та Ag ця умова виконується при їх температурах замерзання $0,4097^\circ C$ та $-189,34^\circ C$ відповідно.

3.2. Обернений адіабатичний термічний коефіцієнт тиску

Розглянемо обернений до адіабатичного термічного коефіцієнта тиску $(\partial P/\partial T)_S$ адіабатичний термодинамічний коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$. На рис. 4 наведено температурні залежності безрозмірного коефіцієнта $(\partial T/\partial P)_S \cdot P_C/T_C$ для H_2O , H_2O_2 та Ag .

Аналіз рис. 4 показує, що температурна залежність $(\partial T/\partial P)_S \cdot P_C/T_C$ для H_2O має перегин за температури $102,2^\circ C$. Температурна залежність $(\partial T/\partial P)_S \cdot P_C/T_C$ для H_2O перетинає аналогічну залежність для H_2O_2 і досягає від'ємних значень за температур $<4^\circ C$.

На відміну від H_2O , температурні залежності оберненого адіабатичного термічного коефіцієнта

тиску для H_2O_2 та Ag не мають точок перегину і є термодинамічно подібними між собою.

Для H_2O температурна залежність $(\partial T/\partial P)_S$ з температурою перегину та досягненням від'ємних значень нижче температури $<4^\circ\text{C}$ є якісно подібною до температурної залежності $(\partial V/\partial T)_P$ [12], а температура $102,2^\circ\text{C}$ перегину кривої $(\partial T/\partial P)_S$ виникає у взаємозв'язку із особливою температурою води 4°C .

3.3. Термодинамічний коефіцієнт адиабатичної стисливості та швидкість поширення звуку

Розглянемо далі адиабатичний коефіцієнт стисливості $-(\partial V/\partial P)_S$ рідин. На рис. 5 наведено температурні залежності безрозмірного термодинамічного коефіцієнта адиабатичної стисливості $-(\partial V/\partial P)_T \cdot P_C/V_C$ для H_2O , H_2O_2 та Ag .

З аналізу рис. 5 випливає, що температурні залежності $-(\partial V/\partial P)_T \cdot P_C/V_C$ для H_2O_2 та Ag перетинаються за відносної температури $T/T_C = 0,94$. Відмінність характеру поведінки вказаних залежностей для H_2O_2 та Ag , на нашу думку, пов'язана з наявністю водневих зв'язків для H_2O_2 і відсутністю їх у Ag , а також свідчить про те, що принцип відповідних станів не завжди виконується навіть для високих температур в околі критичної точки.

Для H_2O температурна залежність $-(\partial V/\partial P)_T \cdot P_C/V_C$ має мінімум при $56,3^\circ\text{C}$. Вище температури мінімуму температурна залежність $-(\partial V/\partial P)_S$ для H_2O якісно подібна аналогічним залежностям для H_2O_2 та Ag .

Розглянемо далі швидкість поширення звуку C^* (9), пов'язану з адиабатичним коефіцієнтом стисливості $-(\partial V/\partial P)_S$.

На рис. 6 наведені температурні залежності безрозміреної згідно з (9) швидкості поширення звуку для H_2O , H_2O_2 та Ag .

Аналіз рис. 6 показує, що температурні залежності швидкості звуку для H_2O_2 та Ag перетинаються за відносної температури $T/T_C \approx 0,88$, що може бути зумовлено наявністю водневих зв'язків для H_2O_2 [19] та їх відсутністю для Ag . Для H_2O температурна залежність швидкості поширення звуку є немонотонною і має мінімум при $74,2^\circ\text{C}$.

Проаналізуємо температурну залежність швидкості поширення звуку у досліджених рідинах. Згідно з формулою (9), безрозмірена швидкість

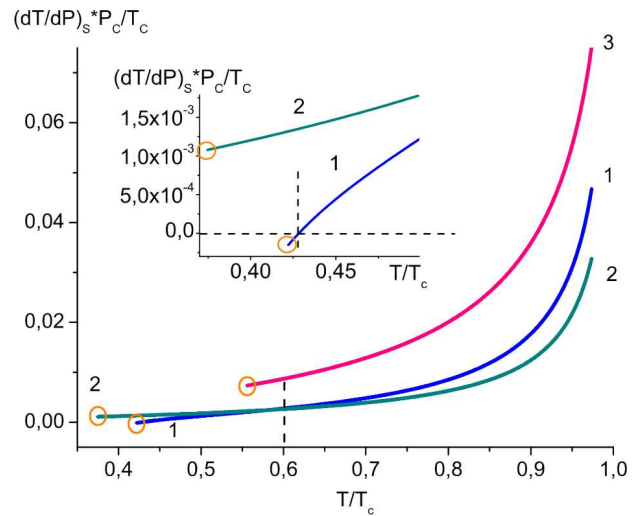


Рис. 4. Температурні залежності термодинамічного коефіцієнта $(\partial T/\partial P)_S \cdot P_C/T_C$ уздовж кривої співіснування рідина-пара для H_2O (1), H_2O_2 (2) та Ag (3). Вертикальною пунктирною лінією показано особливу температуру перегину $(\partial T/\partial P)_S \cdot P_C/T_C$ $102,2^\circ\text{C}$ для H_2O . На вкладці показано околі відносних температур $T/T_C < 0,5$. Вертикальна пунктирна лінія відповідає особливій для H_2O температурі 4°C . Кругечками позначено потрібні точки для H_2O , H_2O_2 та Ag

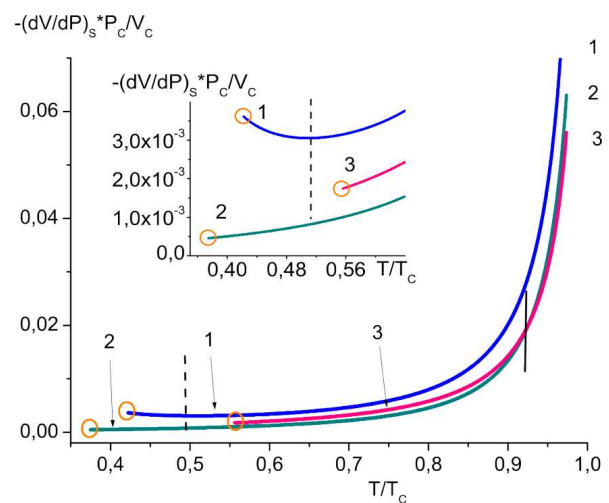


Рис. 5. Температурні залежності термодинамічного коефіцієнта $-(\partial V/\partial P)_T \cdot P_C/V_C$ уздовж кривої співіснування рідина-пара для H_2O (1), H_2O_2 (2) та Ag (3). На вкладці показано околі відносних температур $T/T_C < 0,65$. Вертикальною пунктирною лінією відповідає температурі $56,3^\circ\text{C}$ мінімуму $-(\partial V/\partial P)_T \cdot P_C/V_C$ для H_2O . Вертикальною суцільною лінією показано перетин залежностей $-(\partial V/\partial P)_T \cdot P_C/V_C$ для H_2O_2 та Ag ($T/T_C \approx 0,93$). Кругечками позначено потрібні точки для H_2O , H_2O_2 та Ag

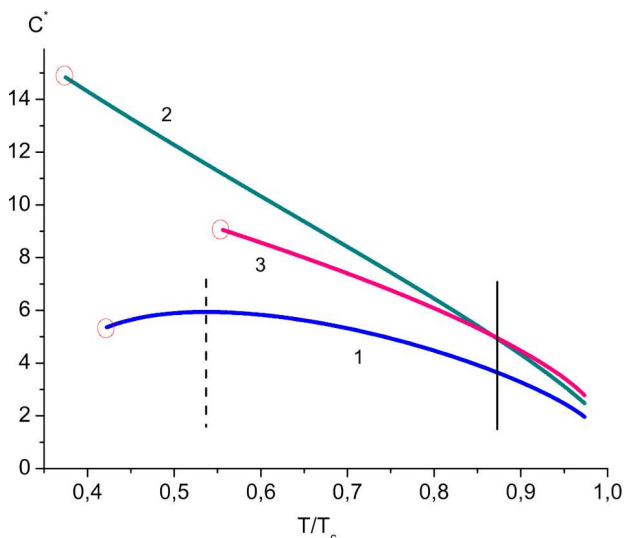


Рис. 6. Температурні залежності швидкості поширення звуку C^* уздовж кривої співіснування рідина-пара для H_2O (1), H_2O_2 (2) та Ar (3). Вертикальна пунктирна лінія відповідає температурі максимуму швидкості поширення звуку $74,2^\circ C$ для H_2O . Вертикальною суцільною лінією показано перетин залежностей C^* для H_2O_2 та Ar ($T/T_C \approx 0,88$). Кружечками позначено потрійні точки для H_2O , H_2O_2 та Ar

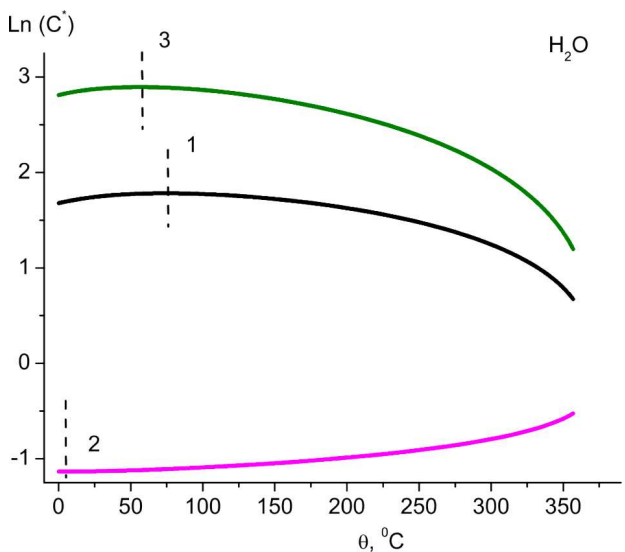


Рис. 7. Температурні залежності логарифма швидкості поширення звуку (1) та логарифмічних доданків: 2 – питомого об'єму, 3 – адіабатичного коефіцієнта стисливості для H_2O

поширення звуку C^* залежить від адіабатичного коефіцієнта стисливості $-(\partial V/\partial P)_S$ та питомого об'єму V . Для аналізу цієї залежності перепишемо

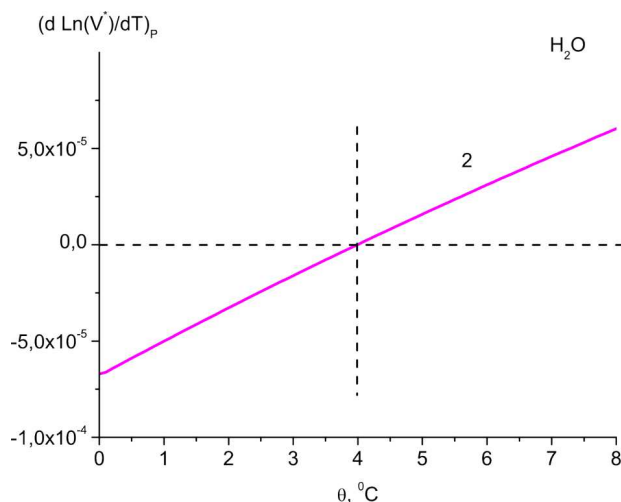


Рис. 8. Температурні залежності похідної логарифмічного доданка швидкості поширення звуку: 2 – питомого об'єму для H_2O

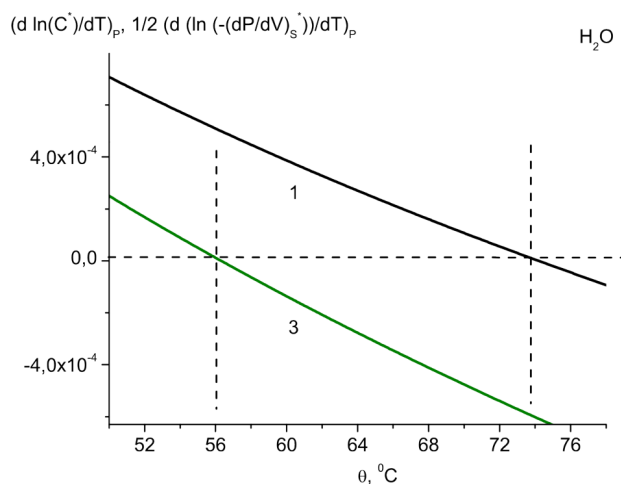


Рис. 9. Температурні залежності похідної – логарифма швидкості поширення звуку (1) та логарифмічного доданка адіабатичного коефіцієнта стисливості (3) у H_2O

формулу (9) у логарифмічному вигляді:

$$\ln(C^*) = \ln\left(\frac{V}{V_C}\right) + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \cdot \frac{V_C}{P_C}\right) = \ln(V^*) + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S^*\right). \quad (10)$$

На рис. 7 показано внески у величину C^* двох доданків: від безрозмірених питомого об'єму V^* та безрозміреного адіабатичного коефіцієнта стисливості $-(\partial V/\partial P)_S^*$ для H_2O .

Із рис. 7 випливає, що $\ln(C^*)$, як і відповідні внески у цю величину, є немонотонними функціями температури.

На рис. 8 та рис. 9 у випадку води показано температурні похідні від логарифма швидкості поширення звуку $\ln(C^*)$ та логарифмів внесків від питомого об'єму $\ln(V/V^*)$ та адиабатичного коефіцієнта стисливості $\ln(-(\partial P/\partial V)_S \cdot P_C/V_C)^{0,5}$.

Перетин температурних залежностей похідних від логарифмів швидкості поширення звуку та її двох доданків з віссю абсцис із нульовим значенням визначає температури екстремумів: для питомого об'єму це $4,0^\circ\text{C}$, адиабатичного коефіцієнта стисливості – $56,3^\circ\text{C}$ та швидкості поширення звуку – $74,2^\circ\text{C}$, які для H_2O , як бачимо, виникають у взаємозалежності.

4. Обговорення

Згідно з результатами нейтронних досліджень води [41, 42], при температурах нижче 42°C за атмосферного тиску виникає сітка водневих зв'язків, яка, згідно з двоструктурною моделлю [11, 43–45], характеризується зростанням ролі менш щільної та більш впорядкованої структури (ES структура, LWD фаза) та зменшенням ролі більш щільної та менш впорядкованої фази (CS структура, HWD фаза) [46, 47].

Вказані структури води в літературі [1, 11, 44] пов'язують із неупорядкованими водневими зв'язками у швидкоплинній картині їх зміни шляхом вібрації [48–50], мерехтіння [51] та дисоціації на йони H_3O^+ та OH^- [52, 53]. Характерними часами цих процесів є часи $\sim 10^{-12}$ с. Максимальність зміни об'єму води під час дисоціації її молекул на йони, згідно з [52], відбувається за температури, яка близька до температури 42°C .

Слід зазначити, що мінімум ізотермічного термодинамічного коефіцієнта стисливості $-(\partial V/\partial P)_T$ [54], аномальна зміна в'язкості води [55] та водних розчинів [56], часу релаксації рН [57, 58], раманівського деполаризаційного відношення [59] у воді, які спостерігаються при її експериментальних дослідженнях, на нашу думку, можна вважати ознакою виникнення сітки водневих зв'язків.

У той самий час, для інших рідин із водневими зв'язками монотонне зменшення $-(\partial V/\partial P)_T$ з температурою до досягнення потрійної точки, на думку авторів, означає, що в цих рідинах не

виникають умови для виникнення сітки водневих зв'язків.

Дослідженням властивостей H_2O_2 та порівнянням водневих зв'язків H_2O та H_2O_2 присвячено роботи [19, 60, 61]. Згідно з цими роботами, сили водневих зв'язків в H_2O_2 є слабшими у порівнянні з водневими зв'язками в H_2O . Максимальна кількість можливих водневих зв'язків для молекули H_2O_2 є 6, що є більшим, ніж для H_2O . Коефіцієнт самодифузії перекису водню приблизно вдвічі менший за коефіцієнт самодифузії води [61]. Додавання перекису водню до води руйнує тетраедричну сітчасту структуру водневих зв'язків у воді [61]. Хоча температури замерзання H_2O_2 та H_2O є близькими, температура кипіння для H_2O_2 помітно вища, ніж для H_2O . На відміну від фазового переходу першого роду рідина – гексагональний лід для H_2O , густина H_2O_2 у твердому стані перевищує густина рідкої фази при фазовому переході першого роду рідина – тверде тіло [62]. Вказані властивості свідчать про те, що, на відміну від аномального ентропійно-керованого фазового переходу для H_2O [14–16], фазовий перехід в H_2O_2 має ознаки густинно-керованого [63].

Можна припустити, що при цьому передумов для зростання ролі більш розширеної, але і більш впорядкованої, структури для H_2O_2 не виникає. Про це свідчать і термодинамічні експериментальні дані [32–35, 39], згідно з якими на відміну від H_2O , для H_2O_2 мінімум величини $-(\partial V/\partial P)_T$ уздовж кривої співіснування рідина – пара не спостерігається.

5. Висновки

1. Проведено порівняння температурних залежностей адиабатичних термодинамічних коефіцієнтів води, у якій за певних умов утворюється сітка водневих зв'язків, з відповідними залежностями для перекису водню, в якому існують водневі зв'язки, але сітка водневих зв'язків не утворюється, та у аргоні, в якому водневі зв'язки взагалі відсутні.

2. Показано, що на відміну від аргону та перекису водню, для H_2O термодинамічний коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_S$ розходиться за температури 4°C і стає додатним в області температур $<4^\circ\text{C}$; термодинамічний коефіцієнт $(\partial T/\partial P)_S$ має точку перегину за температури $102,2^\circ\text{C}$, досягає нульового значення за особливої температури води 4°C і від'єм-

них значень при температурах $<4\text{ }^\circ\text{C}$; термодинамічний коефіцієнт $-(\partial V/\partial P)_S$ має мінімум за температури $56,3\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Температурні залежності адиабатичних термодинамічних коефіцієнтів води, на нашу думку, пов'язані з існуванням у воді сітки водневих зв'язків, яка утворюється двома динамічними структурами.

4. Показано, що на відміну від аргону, для перекису водню, в якому також існують водневі зв'язки, але не існує сітки водневих зв'язків, температурні залежності величини $(\partial V/\partial P)_S \cdot T_C/V_C$ за температур $T/T_C > 0,93$ співпадають із аналогічними залежностями для води.

5. Показано, що сітка водневих зв'язків у воді суттєво впливає на характер температурної залежності швидкості поширення звуку, яка пов'язана із адиабатичним коефіцієнтом стисливості. Якщо для аргону та перекису водню вказана залежність є монотонною, то для води така залежність має мінімум за температури $74,2\text{ }^\circ\text{C}$.

Це дослідження було частково підтримано проектами № APVV-22-0060 МАМОТЕХ та ITMS 313011T548 MODEX (Словацьке агентство досліджень і розвитку, Міністерство освіти, науки, досліджень та молоді Словацької Республіки).

1. L.G.M. Pettersson. A two-state picture of water and the funnel of life. In: *Modern Problems of the Physics of Liquid Systems. PLMMP 2018*. Edited by L. Bulavin, L. Xu (Springer, 2019), p. 3.
2. M. F. Chaplin. Structure and properties of water in its various states. In: *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*. Edited by P.A. Maurice (Wiley, 2019), p. 1.
3. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
4. V.F. Korolovych, A. Erwin, A. Stryutsky, H. Lee, W.T. Heller, V.V. Shevchenko, L.A. Bulavin, V.V. Tsukruk. Thermally responsive hyperbranched poly(ionic liquid)s. *Assemb. Phase Transform. Macromol.* **51**, 4923 (2018).
5. I. Safarik, J. Prochazkova, M.A. Schroer, V.M. Garamus, P. Kopcansky; M. Timko, M. Rajnak, M. Karpets, O.I. Ivankov, M.V. Avdeev, V.I. Petrenko, L. Bulavin, K. Pospiskova. Cotton textile/iron oxide nanozyme composites with peroxidase-like activity: Preparation, characterization, and application. *ACS Appl. Mater. Interfac.* **13**, 23627 (2021).
6. L.A. Bulavin, V.F. Chekhun, A.A. Vasilkevich, V.I. Kovalchuk, V.T. Krotenko, V.I. Slisenko, V.P. Trindyak,

- K.A. Chalyy, S.D. Galyant. Neutron investigations of self-diffusion of water molecules in plasmatic membranes. *J. Phys. Stud.* **8**, 334 (2004).
7. K.A. Chalyy, L.A. Bulavin, V.F. Chekhun, A.V. Chalyy, Y.V. Tsekhmister, L.M. Chernenko. Fundamentals and medical applications of neutron and light spectroscopy of confined liquids. *IFMBE Proc.* **25**, N 13, 197 (2009).
8. J.R. Errington, P.G. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature* **409**, 318 (2001).
9. G. Venktaramana, E. Rajagopal, N. Manohara Murthy. Studies on the effect of chlorides of magnesium, calcium, strontium and barium on the temperature of the sound velocity maximum of water. *J. Mol. Liq.* **123**, 68 (2006).
10. L.N. Dzhavadov, V.V. Brazhkin, Y.D. Fomin, V.N. Ryzhov, E.N. Tsiok. Experimental study of water thermodynamics up to 1.2 GPa and 473 K. *J. Chem. Phys.* **152**, 154501 (2020).
11. R.C. Dougherty, L.N. Howard. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *J. Chem. Phys.* **109**, 7379 (1998).
12. P. Gallo, K. Amann-Winkel, Ch.A. Angell, M.A. Anisimov, F. Caupin, Ch. Chakravarty, E. Lascaris, T. Loerting, A.Z. Panagiotopoulos, J. Russo, J.A. Sellberg, H.E. Stanley, H. Tanaka, C. Vega, L. Xu, L.G.M. Pettersson. Water: A tale of two liquids. *Chem. Rev.* **116**, 7463 (2016).
13. L.A. Bulavin, E.G. Rudnikov. Temperature and pressure effect on the thermodynamics coefficient $(\partial V/\partial T)_P$ of water. *Ukr. J. Phys.* **68**, 122 (2023).
14. L.A. Bulavin, E.G. Rudnikov. The influence of the temperature and chemical potential on the thermodynamic coefficient $-(\partial V/\partial P)_T$ of water. *Ukr. J. Phys.* **68**, 390 (2023).
15. V. Holten, M.A. Anisimov. Entropy-driven liquid-liquid separation in supercooled water. *Sci. Rep.* **2**, 713 (2012).
16. V. Holten, J.C. Palmer, P.H. Poole, P.G. Debenedetti, M.A. Anisimov. Two-state thermodynamics of the ST2 model for supercooled water. *J. Chem. Phys.* **140**, 104502 (2014).
17. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics. Course of Theoretical Physics. Vol. 5* (Elsevier, 1980).
18. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective selfdiffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
19. P.A. Giguère, Hung Chen. Hydrogen bonding in hydrogen peroxide and water. A Raman study of the liquid state. *J. Raman Spectrosc.* **15**, 199 (1984).
20. I.I. Novikov. Thermodynamic similarity and prediction of the properties and characteristics of substances and processes. *J. Eng. Phys. Fundam. Thermodyn.* **53**, 1227 (1987).
21. H.W. Xiang. *The Corresponding-States Principle and Its Practice. Thermodynamic, Transport and Surface Properties of Fluids* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 0444520627].
22. A. Saul, W. Wagner. A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at

- pressures up to 25000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1537 (1989).
23. W. Wagner, A. Pruss. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).
 24. O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke. *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures* (Fortschritt-Berichte VDI, 2007).
 25. O. Maass, P.G. Hiebert. The properties of pure hydrogen peroxide. V. Vapor pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2693 (1924).
 26. A.C. Cuthbertson, G.L. Matheson, O. Maass. The freezing point and density of pure hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1120 (1928).
 27. E.D. Nikitin, P.A. Pavlov, A.P. Popov, H.E. Nikitina. Critical properties of hydrogen peroxide determined from direct measurements. *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 945 (1995).
 28. B.A. Younglove. Thermophysical properties of fluids. I. Argon, ethylene, parahydrogen, nitrogen, nitrogen trifluoride, and oxygen. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 1 (1982) [ISBN: 088318415X].
 29. R.B. Stewart, R.T. Jacobsen. Thermodynamic properties of argon from the triple point to 1200 K at pressures to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989).
 30. Ch. Tegeler, R. Span, W. Wagner. A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 779 (1999).
 31. C. Yaws. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Second Edition* (Gulf Professional Publishing, 2014).
 32. M.Z. Southard, D.W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Mcgraw-Hill Education, 2019).
 33. *SRD69 Database, Thermophysical Properties of Fluid Systems, Peter Linstrom (2017), NIST Chemistry WebBook – SRD 69* (National Institute of Standards and Technology, 2017); accessed 2023-04-20, <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
 34. *MiniRefprop Database, NIST*. <https://trc.nist.gov/refprop/MINIREF/MINIREF.HTM>.
 35. I.H. Bell, J. Wronski, S. Quoilin, V. Lemort. Pure and pseudo-pure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library CoolProp. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2498 (2014).
 36. *Refprop Database, NIST*. <https://www.nist.gov/programs-projects/reference-fluid-thermodynamic-and-transport-properties-database-refprop>.
 37. *ThermodataEngine Database, NIST*. <https://trc.nist.gov/tde.html>.
 38. *WTT Database, NIST*. <https://wtt-pro.nist.gov/wtt-pro/>.
 39. *MOL-Instincts Database, ChemEssen*. [https://www.molinstincts.com/\(0001-iyf6;0001-ixac\)](https://www.molinstincts.com/(0001-iyf6;0001-ixac)).
 40. *ChemRTP Database, ChemEssen*. [http://www.chemrtp.com/\(XLYOFNOQVPJJNP-UHFFFAOYSA-N;MHAJPDJPQMAIY-UHFFFAOYSA-N\)](http://www.chemrtp.com/(XLYOFNOQVPJJNP-UHFFFAOYSA-N;MHAJPDJPQMAIY-UHFFFAOYSA-N)).
 41. J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S.-H. Chen, J. Dianoux. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures. *Phys. Rev. A* **31**, 1913 (1985).
 42. J. Teixeira, J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, S.-H. Chen. Water in confined geometries. *Physica B* **234–236**, 370 (1997).
 43. J. Russo, H. Tanaka. Understanding water's anomalies with locally favoured structures. *Nat. Commun.* **5**, 3556 (2014).
 44. A. Nilsson, L.G.M. Pettersson. The structural origin of anomalous properties of liquid water. *Nat. Commun.* **6** (1), 8998 (2015).
 45. R. Shi, H. Tanaka. Direct evidence in the scattering function for the coexistence of two types of local structures in liquid water. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 2868 (2020).
 46. A. Kholmanskiy, N. Zaytseva. Physically adequate approximations for abnormal temperature dependences of water characteristics. *J. Mol. Liq.* **275**, 741 (2019).
 47. A. Kholmanskiy. Hydrogen bonds and dynamics of liquid water and alcohols. *J. Mol. Liq.* **325**, 115237 (2021).
 48. T. Seki, K.-Y. Chiang, C.-C. Yu, X. Yu, M. Okuno, J. Hunger, Y. Nagata, M. Bonn. The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 8459 (2020).
 49. H. Zhao, Y. Tan, L. Zhang, R. Zhang, M. Shalaby, C. Zhang, Y. Zhao, X.-Ch. Zhang. Ultrafast hydrogen bond dynamics of liquid water revealed by terahertz-induced transient birefringence. *Light Sci. Appl.* **9**, 136 (2020).
 50. J. Yang, R. Dettori, J.P.F. Nunes, N.H. List, E. Biasin, M. Centurion, Zh. Chen, A.A. Cordones, D.P. Deponte, T.F. Heinz, M.E. Kozina, K. Ledbetter, M.-Fu Lin, A.M. Lindenberg, M. Mo, A. Nilsson, X. Shen, T.J.A. Wolf, D. Donadio, K.J. Gaffney, T.J. Martinez, X. Wang. Direct observation of ultrafast hydrogen bond strengthening in liquid water. *Nature* **596**, 531 (2021).
 51. Z.A. Piskulich, D. Laage, W.H. Thompson. Activation energies and the extended jump model: How temperature affects reorientation and hydrogen-bond exchange dynamics in water. *J. Chem. Phys.* **153**, 074110 (2020).
 52. Y. Marcus. Volumes of aqueous hydrogen and hydroxide ions at 0 to 200 °C. *J. Chem. Phys.* **137**, 154501 (2012).
 53. N.P. Malomuzh, O. Khorolskyi. Structure and properties of the hydroxonium ion. *Chem. Phys. Lett.* **858**, 141743 (2025).
 54. L.A. Bulavin, E.G. Rudnikov, A.V. Chalyi. Thermodynamic anomalies of water near its singular temperature of 42 °C. *J. Mol. Liq.* **389**, 122849 (2023).
 55. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
 56. M.M. Lazarenko, O.M. Alekseev, S.G. Nedilko, A.O. Sobchuk, V.I. Kovalchuk, S.V. Gryn, V.P. Scherbatskyi, S.Yu. Tkachev, D.A. Andrusenko, E.G. Rudnikov, A.V. Brytan, K.S. Yablochkova, E.A. Lysenkov, R.V. Dinzhos, S. Thomas, T. Rose Abraham. Impact of the alkali

- metals ions on the dielectric relaxation and phase transitions in water solutions of the hydroxypropylcellulose. In: *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. NANO 2022* (Springer, 2022), p. 37.
57. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh, O.V. Khorolskyi. Temperature and concentration dependences of pH in aqueous NaCl solutions with dissolved atmospheric CO₂. *Ukr. J. Phys.* **67**, 833 (2022).
58. O. Khorolskyi, A. Kryvoruchko. Non-trivial behavior of the acid-base balance of pure water near the temperature of its dynamic phase transition. *Ukr. J. Phys.* **66**, 972 (2021).
59. N.K. Alphonse, S.R. Dillon, R.C. Dougherty, D.K. Galligan, L.N. Howard. Direct Raman evidence for a weak continuous phase transition in liquid water. *J. Phys. Chem. A* **110**, 7577 (2006).
60. Chun-Yang Yu, Zhong-Zhi Yang. A systemic investigation of hydrogen peroxide clusters (H₂O₂)_n (n = 1–6) and liquid-state hydrogen peroxide: Based on atom-bond electronegativity equalization method fused into molecular mechanics and molecular dynamics. *J. Phys. Chem. A* **115**, 2615 (2011).
61. C. Parida, S. Chowdhuri. Effects of hydrogen peroxide on the hydrogen bonding structure and dynamics of water and its influence on the aqueous solvation of insulin monomer. *J. Phys. Chem. B* **127**, 10814 (2023).
62. S.C. Abrahams, R.L. Collin, W.N. Lipscomb. The crystal structure of hydrogen peroxide. *Acta Cryst.* **4**, 15 (1951).
63. M. Seidl, A. Fayter, J.N. Stern, K. Amann-Winkel, M. Bauer, T. Loerting. High-performance dilatometry under extreme conditions. *Proc. 6th Zwick Academia Day* (2015) (Zwick GmbH & Co. KG, 2015).

Одержано 21.11.24

L.A. Bulavin, Yu.L. Zabolonov,
P. Kopcansky, Ye.G. Rudnikov

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE TEMPERATURE
DEPENDENCE OF ADIABATIC THERMODYNAMIC
COEFFICIENTS OF LIQUID H₂O, H₂O₂, AND Ar

Temperature dependences of the adiabatic thermodynamic coefficients of water, where the network of hydrogen bonds is formed under certain conditions, have been compared with the corresponding dependences for hydrogen peroxide, where hydrogen bonds do exist, but the network of hydrogen bonds does not, and for argon with no hydrogen bonds at all. In our opinion, specific temperature dependences of the indicated parameters for water are associated with the existence of a network of hydrogen bonds in water under certain conditions. This network is formed by two dynamic structures (the LWD and HDW phases) and is responsible for the hierarchy of anomalous water properties in a wide temperature interval. In addition, it has been shown that the network of hydrogen bonds substantially affects the behavior of the temperature dependence of the sound propagation speed related to the adiabatic coefficient of liquid compressibility.

Keywords: water, argon, hydrogen peroxide, adiabatic compressibility coefficient, sound speed, hydrogen bonds.