

Л.А. БУЛАВІН,¹ Є.Г. РУДНІКОВ^{1,2}¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)² Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056; e-mail: erudni67@gmail.com)**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТИСКУ
НА ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ КОЕФІЦІЄНТ
($\partial V/\partial T$)_P ВОДИ**УДК 532.11, 536.412,
539.1.09

На основі літературних даних проведено розрахунки та аналіз температурних і баричних залежностей термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$ для води у стані рідини. Проведено порівняння вказаного коефіцієнта для води та аргону. З урахуванням принципу відповідних станів підтверджено існування області термодинамічної подібності між водою та аргонном. При цьому існує область, в якій зазначена подібність між водою та аргонном не спостерігається і наявна особлива поведінка термодинамічних властивостей води. Так, у воді крива температурної залежності $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж лінії рівноваги рідина–пара має точку перегину за температури $(91,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$, чого не спостерігається в аргоні. Існування для води точки перегину кривої $(\partial V/\partial T)_P$ приводить до від’ємних значень $(\partial V/\partial T)_P$ при температурах, нижчих $3,98^\circ\text{C}$. Крім того, наявність точки перегину на вказаній температурній залежності приводить до перетину температурних залежностей сімейства ізобар $(\partial V/\partial T)_P$ у воді при температурі $(42,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. На відміну від цього, криві температурної залежності $(\partial V/\partial T)_P$ аргону уздовж лінії рівноваги рідина–пара не мають відповідної точки перегину.

Ключові слова: вода, аргон, коефіцієнт об’ємного розширення, крива співіснування рідина–пара, крива співіснування рідина–тверде тіло, водневі зв’язки.

1. Вступ

Вода у рідкому стані за своїми властивостями є, мабуть, найбільш складною з існуючих у природі рідин, з певними аномальними властивостями [1, 2]. Розгляду фізичних причин аномальних властивостей води у рідкому стані присвячено статті [3–5]. Воді притаманні унікальні особливості поведінки у якості розчинника [6–8]. З іншого боку, атомарну рідину аргон можна вважати рідиною найбільш простою за своєю будовою, що має найбільш типові для багатьох рідин фізичні властивості [9, 10].

Для аналізу аномальних властивостей води у рідкому стані, у роботі проведено порівняння для

води та аргону поведінки термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P = \alpha_P V$, пов’язаного з ізобарним коефіцієнтом об’ємного розширення $\alpha_P = 1/V (\partial V/\partial T)_P$. Дослідження ізобарного коефіцієнта об’ємного розширення α_P води представлено в [11].

Оскільки воді у рідкому стані притаманні аномалії як механічних, так і калоричних величин [12, 13], досліджена нами величина $(\partial V/\partial T)_P$ є важливою з огляду на те, що вона визначає проміжний, “перехрестний” механіко-калоричний відгук термодинамічної системи на зовнішню дію [13]:

$$(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T, \quad (1)$$

і пов’язана із парним корелятором теплових флуктуацій питома ентропія S – питомий об’єм V [14]:

$$\langle \Delta V \Delta S \rangle = (\partial V/\partial T)_P / (k_B T) = \alpha_P V / (k_B T). \quad (2)$$

Метою даної роботи є розрахунок та аналіз температурних і баричних залежностей термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$ для води у рідкому

Цитування: Булавін Л.А., Рудніков Є.Г. Вплив температури та тиску на термодинамічний коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_P$ води. *Укр. фіз. журн.* **68**, №2, 122 (2023).

Citation: Bulavin L.A., Rudnikov Ye.G. The influence of temperature and pressure on thermodynamics coefficient $(\partial V/\partial T)_P$ for water. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 2, 122 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.2.122>.

стані в області відносних температур $T/T_c < 0,7$, де T_c – критична температура води та порівняння вказаної залежності для води та аргону.

2. Методика розрахунку термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$ для води та аргону

Розрахунки вказаної величини проведено нами із використанням найбільш надійних експериментальних даних про термодинамічні властивості води та аргону, які представлені у сучасних довідниках [15, 16] та фізичних базах даних [17–22]. Існуючі на сьогодні методи обробки експериментальних даних [16] були нами доповнені розрахунками термодинамічних похідних за методикою, описаною нижче. Запропонований підхід може мати самостійний інтерес та у подальшому використовуватись для аналізу термодинамічних властивостей інших рідин, для яких якісні експериментальні дані відсутні. Тому спочатку наведемо базовий загальний алгоритм розрахунків похідної $(\partial V/\partial T)_P$.

Для отримання даних про похідну $(\partial V/\partial T)_P$, у мінімальному варіанті необхідні дані про температурну залежність густини $\rho(T) = 1/V(T)$ для рідинної гілки кривої співіснування рідина–пара відповідної речовини та температурної залежності тиску $P(T)$ уздовж кривої рівноваги.

За відсутності первісних експериментальних даних температурні залежності густини ρ уздовж кривої співіснування можна прогнозувати за допомогою методів Rackett та Gunn–Yamada [16, 23], а температурну залежність тиску P уздовж кривої співіснування за допомогою методу Riedel [16, 23]. Окрім того, такі дані можна отримати методом симуляції із використанням нейронних сіток на базі найбільш надійних експериментальних даних та квантово-механічних розрахунків параметрів молекул, а саме симуляції Mol-instincts [23] або симуляції ChemRTP [24]. Симуляції Mol-instincts дозволяють отримувати температурні залежності набору термодинамічних величин, а симуляції ChemRTP – реперні значення фізичних величин, які слід використовувати у поєднанні із застосуванням сучасних методів термодинамічної подібності [25, 26]. Слід зауважити, що за останні роки методи симуляції на основі нейронних сіток досягли суттєвого прогресу, що дозволяє проводити розрахунки фізичних величин із похибкою,

близькою до похибок визначення цих величин у сучасних експериментальних дослідженнях [23, 24].

За наявності експериментальних або спрогнозованих даних для температурних залежностей густини ρ та тиску P рідкої фази уздовж кривої співіснування та наявності температурної залежності другого віріального коефіцієнта B_2 уздовж ізобари $P = 1$ атм можна отримати температурні та баричні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для рідкої фази за такою методикою.

На першому етапі похідна $(\partial V/\partial T)_P$ за різних температур визначається прямим диференціюванням температурної залежності питомого об'єму $V = 1/\rho$ уздовж кривої співіснування рідина–пара, яка далеко від критичної точки практично не відрізняється від похідної за сталого тиску $((\partial V/\partial T)_{cxc} = (\partial V/\partial T)_P)$, де нижній індекс *cxc* означає криву рівноваги рідина–пара.

Відмінність цих величин визначається формулою

$$(\partial V/\partial T)_{cxc} = (\partial V/\partial T)_P + (\partial V/\partial P)_T (\partial P/\partial T)_{cxc}. \quad (3)$$

Розрахунки показують, що другий доданок в рівнянні (3) в області, далекій від критичної точки $T/T_c \leq 0,7$, значно менший за перший.

Температурні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж ізобар можна отримати, наприклад, таким чином. Спочатку із застосуванням рівняння Тейта [27] розраховуються баричні залежності густини ρ рідкої фази уздовж послідовного еквідистантного набору ізотерм з кінцевою точкою на кривій рівноваги рідина–пара. Далі у площині температура–тиск здійснюється перехід від ізотерм до ізобар. Для цього визначаються залежності густини ρ від температури на ізобарах, що еквідистантно перетинають отримані баричні залежності густини на ізотермах. Таким чином, для густини ρ ізотерми та ізобари у площині температура–тиск утворюють сітку, у вузлах якої містяться розраховані значення густини ρ .

На наступному етапі в усіх вузлах цієї сітки похідна $(\partial V/\partial T)_P$ визначається диференціюванням температурних залежностей питомого об'єму $V = 1/\rho$ по температурі уздовж ізобар, тобто за сталого тиску. Таким чином, для похідної $(\partial V/\partial T)_P$ визначаються баричні та температурні залежності у площині температура–тиск.

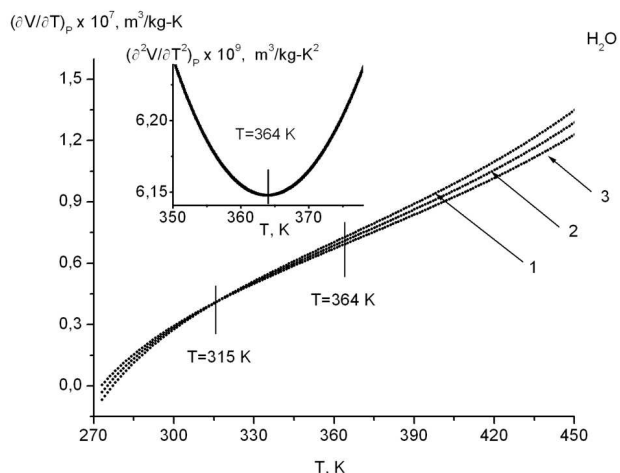


Рис. 1. Температурна залежність похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води у рідкому стані в інтервалі температур $273,15 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$, яка має температуру перегину $T = 364 \text{ K}$ та температуру перетину ізобар $T = 315 \text{ K}$: 1 – крива співіснування рідина–пара, 2 – ізобара $1 \cdot 10^4 \text{ кПа}$, 3 – ізобара $2 \cdot 10^4 \text{ кПа}$. На вкладці наведено температурну залежність похідної $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ для води уздовж кривої співіснування рідина–пара, мінімум на якій при $T = 364 \text{ K}$ визначає температуру перегину $((\partial^3 V/\partial T^3)_P = 0)$ температурної залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої співіснування рідина–пара

Окрім рівняння Тейта [27], також можуть бути використані рівняння Кесельмана [28], Бенедикта–Вебба–Рубіна (BWR) [29], його модифікації Старлінгом (BWRS), Якобсоном та Стюардом (mBWR) та інші [29, 30].

Параметри рівнянь стану для рідкої фази за межами критичної області визначаються із наявних експериментальних даних або із прогнозованих значень для густини рідини ρ та тиску P уздовж кривої співіснування та другого віріального коефіцієнта B_2 пари уздовж ізобари $P = 1 \text{ атм}$. При цьому для віріального коефіцієнта B_2 можуть бути використані довідникові експериментальні дані [31, 32] або значення B_2 можуть бути розраховані за допомогою формул Тснопулоса, Пітцера та Курта і інших методів прогнозу [31]. За відсутності експериментальних даних для третього віріального коефіцієнта B_3 може бути здійснено його знаходження за формулою Обєа–Вєра [31] або шляхом розв’язку кубічних рівнянь стану за відомими значеннями ρ , P та B_2 [32].

У сучасних термодинамічних базах даних (Mini-refprop [17], Refprop [18], SRD69 [19], Coolprop [20],

ThermodataEngine [21], WTT [22]) температурні та баричні залежності основних термодинамічних величин, зокрема густини ρ , представляються у вигляді певних математичних функцій. При цьому аналітичні функції, які використані для надійного представлення різних фізичних величин у зазначених базах даних наведені в описі до кожної з них.

Вказані еталонні функції для конкретної речовини знаходяться на основі статистичного аналізу найбільш надійних експериментальних даних для даної фізичної величини. Це дозволяє аналітично розраховувати термодинамічні похідні різних порядків від цих залежностей. При цьому похибка таких розрахунків не більша, ніж похибка вихідних експериментальних даних. Тому похибка первісних експериментальних даних, покладених в основу розрахунків, в першу чергу визначає і похибку розрахованих фізичних величин. Проведений нами аналіз показує, що похибка визначених нами особливих для води температур є сумарною похибкою представлених в літературі експериментально отриманих значень і для температури мінімуму ізотермічної стисливості води становить $\pm 0,2 \text{ K}$.

При проведених нами розрахунках похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води та для аргону в області температур від точки плавлення до температур $T/T_c < 0,7$ та тисків від $P/P_c > 0,02$ до кривої співіснування рідина–тверде тіло досліджені інтервали температур було поділено на 10^3 еквідистантних точок. При такому розбитті розрахунки термодинамічних похідних та аналітичні розрахунки, які проводились шляхом диференціювання аналітичних функцій, відрізняються менш ніж на 1%.

При розрахунках баричних залежностей досліджені інтервали тисків було поділено на не менш ніж 200 еквідистантних точок. Оскільки похідні за тиском у даній статті не розраховувались, то при побудові сітки ортогональних ізотерм та ізобар у площині температура–тиск для температурно-баричних залежностей вибраного інтервалу тисків було поділено на 20 еквідистантних точок.

3. Порівняння особливостей поведінки $(\partial V/\partial T)_P$ для води та аргону

3.1. Температурні залежності величини $(\partial V/\partial T)_P$

На рис. 1 та рис. 2 наведено розраховані нами за допомогою описаної вище методики температур-

ні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої співіснування та певних ізобар для води та аргону відповідно.

Порівнюємо температурну залежність похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої рівноваги рідина–пара для води та для аргону (див. рис. 1 та рис. 2). Як бачимо з рис. 1, для води температурна залежність похідної $(\partial V/\partial T)_P$ на кривій співіснування рідина–пара має точку перегину при температурі $T = (364,0 \pm 0,2)$ К. На вкладці показано температурну залежність похідної $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ уздовж кривої співіснування рідина–пара, мінімум на якій при $T = 364$ К ($(\partial^3 V/\partial T^3)_P = 0$) співпадає з температурою перегину для температурної залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої співіснування рідина–пара.

Для температур, більших за температуру перегину $T = 364$ К похідна $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ із зменшенням температури зменшується уздовж кривої співіснування рідина–пара. При цьому похідна $(\partial^3 V/\partial T^3)_P$ є додатною. При температурах, менших $T = 364$ К, похідна $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ збільшується, а похідна $(\partial^3 V/\partial T^3)_P$ стає від'ємною (див. вкладку на рис. 1). Тому існування температури перегину $T = 364$ К приводить до більш стрімкої зміни похідної $(\partial V/\partial T)_P$ і внаслідок цього навіть до досягнення від'ємних значень похідної $(\partial V/\partial T)_P$. Це відбувається за температур, нижчих особливої температури $T = 277,133$ К [33], яка відповідає мінімуму $(\partial V/\partial T)_P = 0$ на температурній залежності питомого об'єму $V = V_m + \int (\partial V/\partial T)_P dT$ уздовж кривої співіснування рідина–пара (тут V_m – питомий об'єм за температури плавлення, інтеграл розраховується уздовж кривої співіснування).

На відміну від води, для аргону при зменшенні температури уздовж кривої рівноваги рідина–пара у всьому інтервалі температур похідна $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ монотонно зменшується, а похідна $(\partial^3 V/\partial T^3)_P$ залишається додатною (див. вкладку на рис. 2). Внаслідок цього термодинамічний коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_P$ для аргону залишається додатним в усьому інтервалі температур.

Порівняння на основі принципу відповідних станів температурних залежностей $(\partial V/\partial T)_P$ для води та аргону уздовж кривої співіснування показує, що відносна температура перегину кривої похідних $(\partial V/\partial T)_P$ становить для води $T/T_c = 0,562$ і близька до відносної температури замерзання

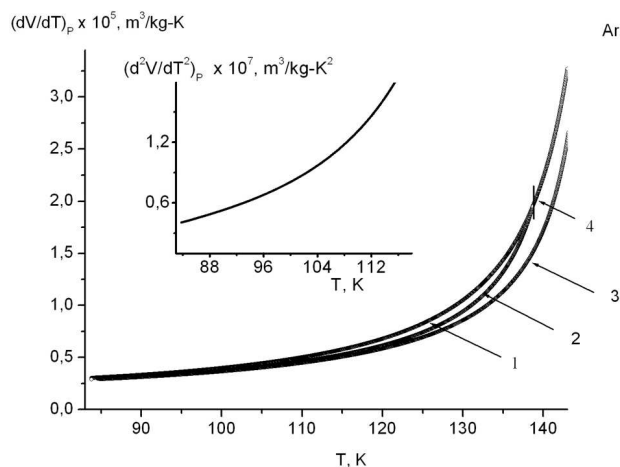


Рис. 2. Температурна залежність похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для аргону у рідкому стані в інтервалі температур $83,81$ К $\leq T \leq 145$ К: 1 – крива співіснування рідина–пара, 2 – ізобара $3 \cdot 10^3$ кПа, 3 – ізобара $4 \cdot 10^5$ кПа, 4 – температура кипіння для ізобари $3 \cdot 10^3$ кПа. На вкладці наведено температурну залежність похідної $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ для аргону уздовж кривої співіснування рідина–пара в інтервалі температур $83,81$ К $\leq T \leq 120$ К. Термодинамічний коефіцієнт $(\partial V/\partial T)_P$ є додатним в усьому інтервалі температур

для аргону $T/T_c = 0,556$ (відмінність становить 1%). Іншими словами, нижче температури $T = 315 \pm 0,2$ К вода має суттєво відмінний від аргону характер поведінки термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$.

При зменшенні температури у воді спостерігається зближення кривих температурних залежностей похідної $(\partial V/\partial T)_P$ за різних тисків та їх перегин при особливій для води температурі $T = 315 \pm 0,2$ К (див. рис. 1).

Внаслідок перетину ізобар, при $T < 315$ К температурна залежність похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої співіснування рідина–пара знаходиться нижче ізобар цієї величини (див. рис. 1), що для води також є прикладом її аномальної фізичної поведінки.

На відміну від цього, температурні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для аргону на різних ізобарах за жодної температури не перетинаються між собою (див. рис. 2). Для аргону область відносних температур $T/T_c < 0,056$, в якій проявляються аномалії води при $T = (315 \pm 0,2)$ К та $T = 277,133$ К [33], є недоступною, оскільки вона мала б відповідати рідкому стану нижче точки замерзання аргону ($T = 83,8058$ К, $T/T_c = 0,056$ [15]).

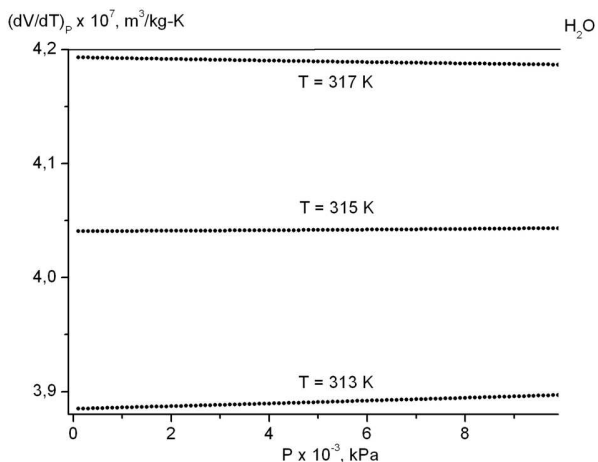


Рис. 3. Баричні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води у рідкому стані на ізотермах при віддаленні від кривої співіснування рідина–пара. Для температури $T = 315$ К виконується умова $(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$

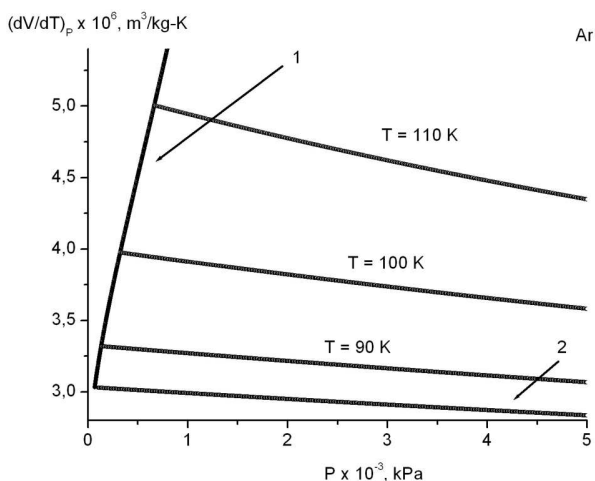


Рис. 4. Баричні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для аргону у рідкому стані на ізотермах при відході від кривої співіснування рідина–пара: 1 – крива співіснування рідина–пара з кінцевою точкою замерзання $T_m = 83,81$ К, 2 – крива співіснування рідина–тверде тіло

Графічний аналіз рис. 1 для води дозволяє зробити висновок про те, що всі три особливі температури води $T = 277$ К, $T = 315$ К та $T = 364$ К на температурних залежностях похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої співіснування та для ізобар в околі кривої співіснування є взаємопов'язаними. У відповідності до висновків робіт [3, 34–37] можна припустити, що ці аномалії можуть бути пояснені дво-структурною моделлю води.

126

3.2. Баричні залежності величини $(\partial V/\partial T)_P$

Для води наявність температури перетину температурних залежностей похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж різних ізобар в околі кривої співіснування рідина–пара означає, що з підвищенням тиску для ізотерм вище особливої температури $T = 315$ К похідна $(\partial V/\partial T)_P$ буде зменшуватись, при температурі $T = 315$ К похідна $(\partial V/\partial T)_P$ є постійною величиною, а нижче температури $T = 315$ К похідна $(\partial V/\partial T)_P$ буде зростати.

На відміну від цього, для аргону відсутність аналогічної температури перетину температурних залежностей похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж різних ізобар означає, що з підвищенням тиску для ізотерм похідна $(\partial V/\partial T)_P$ не змінює знак, а похідна $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ буде додатною в усьому діапазоні температур.

На рис. 3 та рис. 4 наведені температурні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води та аргону (див. рис. 1 та рис. 2).

Дані про баричні залежності води, наведені на рис. 3, дозволяють зробити висновок, що для ізотерм вище особливої для води температури $T = 315$ К похідна $(\partial(\partial V/\partial T)_P/\partial P)_T = (\partial^2 V/\partial T \partial P) = -(\partial^2 S/\partial P^2)_T$ є від'ємною. При температурі $T = 315$ К ця похідна $(\partial^2 V/\partial T \partial P)$ дорівнює нулю, а нижче вказаної температури похідна $(\partial^2 V/\partial T \partial P)$ у вказаному інтервалі тисків є додатною.

На противагу цьому, обробка експериментальних даних для аргону [16] показує, що уздовж ізотерм похідна $(\partial^2 V/\partial T \partial P)$ є від'ємною для усіх температур.

Аналіз даних, представлених на рис. 1–4, дозволяє зробити висновок про те, що температуру $T = 315$ К слід вважати особливою температурою для води.

3.3. Температурно-баричні залежності величини $(\partial V/\partial T)_P$

Аналіз барично-температурних залежностей похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води та аргону проведено нами із врахуванням принципу відповідних станів [26]. Зауважимо, що незважаючи на суттєву відмінність властивостей води та аргону, згідно з [38–40], при $T \ll T_c$ існує область застосовності принципу відповідних станів.

Оскільки відносна температура замерзання для аргону $T/T_c = 0,556$ ($T = 83,81$ К) суттєво більша, ніж для води $T/T_c = 0,422$ ($T = 273,15$ К), для порівняльного аналізу цих рідин виділимо область температур $0,556 < T/T_c < 0,7$, в якій впливом критичних флуктуацій параметра порядку можна знехтувати. У цій області температур баричні залежності термодинамічних величин для аргону обмежені з боку більш високих тисків кривою співіснування рідина–тверде тіло. Ця фізична умова визначає максимальне значення тиску $P/P_c = 20,56$ ($1 \cdot 10^5$ кПа), за якого аргон ще існує у рідкому стані при температурі $T/T_c = 0,7$ ($T = 105,48$ К).

Побудуємо тривимірні поверхні барично-температурних залежностей для води (рис. 5) та аргону (рис. 6) в однаковому інтервалі відносних температур $0,556 < T/T_c < 0,7$ та тисків $0,02 < P/P_c < 20,56$. Для води ці відносні параметри відповідають області параметрів $359,87$ К $< T < 452,97$ К, $441,28$ кПа $< P < 4,54 \cdot 10^5$ кПа, а для аргону $83,81$ К $< T < 105,48$ К, $97,26$ кПа $< P < 1 \cdot 10^5$ кПа. Слід зауважити, що на відміну від аргону, для води зазначений інтервал відносних температур та тисків не містить кривої співіснування рідина–тверде тіло.

Аналіз даних, представлених на рис. 5 та рис. 6 показує, що в інтервалі відносних температур $0,56 < T/T_c < 0,7$ та тисків $0,02 < P/P_c < 20$ поверхні барично-температурних залежностей похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води та для аргону якісно подібні. Це підтверджує справедливості принципу відповідних станів для води та аргону й узгоджується із висновками робіт [38–40].

Порівнюючи рис. 6 та рис. 7, можна зробити висновок, що область термодинамічних аномалій похідної $(\partial V/\partial T)_P$ для води якісно відмінна від аналогічної області для аргону. Зокрема, уздовж ізотерм баричні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ є немонотонними в околі температури $T = 315$ К. Дійсно, на рис. 7 можна помітити лінію екстремумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ $((\partial(\partial V/\partial T)_P/\partial P)_T = (\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0)$ в області температур, менших від $T = 320$ К та тисків, більших за $P = 1,5 \times 10^5$ кПа.

Наявність лінії максимумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ означає, що за температур, менших за $T = 315$ К, із збільшенням тиску (див. рис. 3) похідна $(\partial V/\partial T)_P$ збільшується уздовж ізотерм не в усю-

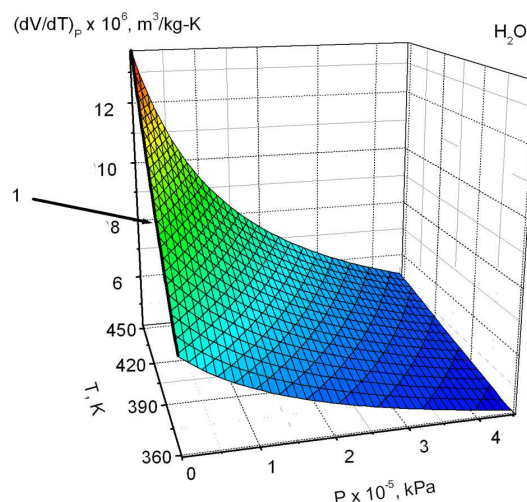


Рис. 5. Поверхня барично-температурних залежностей величини $(\partial V/\partial T)_P$ для води у рідкому стані в інтервалі відносних температур $0,556 < T/T_c < 0,7$ та тисків $0,02 < P/P_c < 20,56$: 1 – крива співіснування рідина–пара

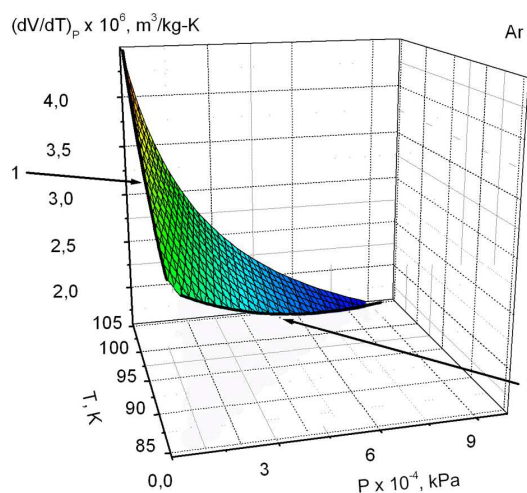


Рис. 6. Поверхня барично-температурних залежностей величини $(\partial V/\partial T)_P$ для аргону у рідкому стані в інтервалі відносних температур $0,556 < T/T_c < 0,7$ та тисків $0,02 < P/P_c < 20,56$: 1 – крива співіснування рідина–пара, 2 – крива співіснування рідина–тверде тіло

му діапазоні тисків, а лише в області від кривої співіснування рідина–пара до лінії максимумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ (див. рис. 8).

Аналіз рис. 8 показує, що для води при подальшому збільшенні тиску за лінією максимумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ зменшується, досягаючи лінії рівноваги рідина–тверде тіло при більш низьких значеннях похідної $(\partial V/\partial T)_P$, ніж це було б за умо-

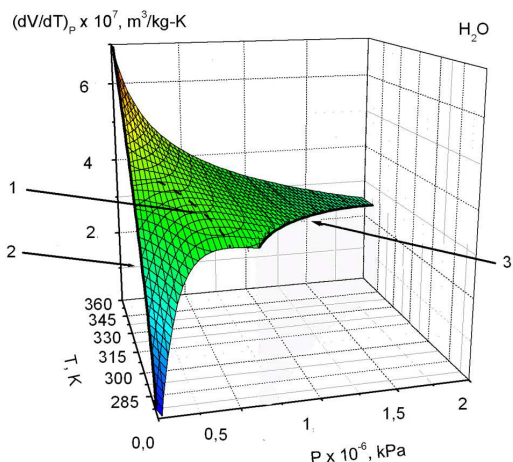


Рис. 7. Поверхня барично-температурних залежностей величини $(\partial V/\partial T)_P$ для води у рідкому стані в інтервалі відносних температур $0,422 < T/T_c < 0,556$, від температури замерзання води $T = 273,15$ К до температури для води $T = 359,87$ К, що згідно з принципом відповідних станів відповідає температурі замерзання для аргону $T = 83,81$ К: 1 – лінія максимумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ ($(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$), 2 – крива співіснування рідина–пара, 3 – крива співіснування рідина–тверде тіло

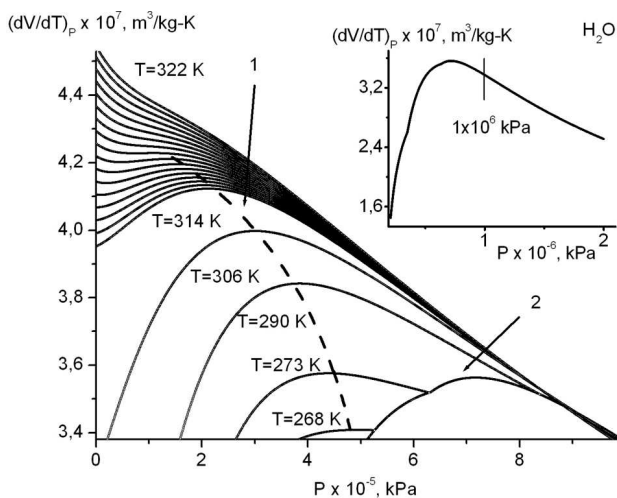


Рис. 8. Баричні залежності похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж ізотерм для води: 1 – лінія максимумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ ($(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$), 2 – крива співіснування рідина–тверде тіло. На вкладці показано немонотонну баричну залежність $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої співіснування рідина–тверде тіло із точкою перегину ($\partial^3 V/\partial T \partial P^2) = 0$ при $P = 1 \cdot 10^6$ кПа

ви відсутності лінії максимумів. Для води це приводить до збільшення похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої рівноваги рідина–тверде тіло в області ти-

сків, менших за $P = 7,2 \cdot 10^5$ кПа. При подальшому збільшенні тиску похідна $(\partial V/\partial T)_P$ зменшується.

Крива $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої рівноваги рідина–тверде тіло має точку перегину $(\partial^2(\partial V/\partial T)_P/\partial P^2)_T = (\partial^3 V/\partial T \partial P^2) = 0$ при $P = 1 \cdot 10^6$ кПа (див. вкладку на рис. 8). Наявність цієї точки перегину означає, що похідна $(\partial(\partial V/\partial T)_P/\partial P)_T = (\partial^2 V/\partial T \partial P)$ уздовж кривої рівноваги рідина–тверде тіло зменшується за тисків, менших $P = 1 \cdot 10^6$ кПа. При подальшому збільшенні тиску, за точкою перегину похідна $(\partial^2 V/\partial T \partial P)$ збільшується.

Для води описана вище поведінка похідної $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж кривої рівноваги рідина–тверде тіло пов'язана із наявністю лінії екстремумів $(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$ сімейства ізотерм (рис. 7, рис. 8) та точкою перетину сімейства ізобар, для якої також $(\partial^2 V/\partial T \partial P) = 0$ за особливої температури для води $T = 315$ К (рис. 1, рис. 3).

У той самий час, на відміну від води, для аргону (див. рис. 6) із зростанням тиску уздовж кривої рівноваги рідина–тверде тіло похідна $(\partial V/\partial T)_P$ зменшується, а похідна $(\partial^2 V/\partial T \partial P)$ збільшується при всіх температурах.

З аналізу представлених вище результатів можна зробити висновок, що на відміну від води, для аргону точки перетину ізобар, лінії екстремумів похідної $(\partial V/\partial T)_P$ та немонотонної залежності цієї величини уздовж кривої рівноваги рідина–тверде тіло не спостерігається. Це вказує на те, що для води температура $T = 315$ К є особливою температурою, з якою і пов'язані її термодинамічні особливості, що узгоджується із іншими дослідженнями.

Так, в околі температури $T = 315$ К спостерігається особлива поведінка раманівського деполаризаційного відношення [41], термодинамічних коефіцієнтів [13], другого піка парної кореляційної функції кисень–кисень [42], рН [43], взаємодій розчинників у воді [44], діелектричної проникливості [45], баричної похідної від показника заломлення [46], в'язкості [47, 48], коефіцієнта самодифузії [13]. Дані, що отримані нейтронними методами [49], показують, що при підвищенні температури і досягненні $T = 315$ К час осідлого життя молекул води в моделі Френкеля прямує до нуля, іншими словами, за цієї температури вода втрачає квазікристалічний характер. В околі температури $T = 315$ К у воді спостерігається мінімум часу релаксації рН

[50, 51]. Таким чином, висновок даної роботи про особливу температуру $T = 315$ К для води узгоджується із дослідженнями інших властивостей води, представлених у науковій літературі.

4. Висновки

На основі існуючих фізичних баз даних проведений порівняльний аналіз температурних та баричних залежностей термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$ для води і аргону у рідкому стані.

1. Підтверджено існування області термодинамічної подібності між водою та аргоном, яка спостерігається в інтервалах температур $0,56 < T/T_c < < 0,7$ та тисків $0,02 < P/P_c < 20$. Разом із тим, існує область термодинамічних параметрів, у якій властивості води та аргону суттєво відрізняються.

2. Показано, що у води крива температурної залежності термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$ уздовж лінії рівноваги рідина–пара має точку перегину $((\partial^3 V/\partial T^3)_P = 0)$ за температури $(91,0 \pm \pm 0,2)$ °С. Ця температура і відповідає нижній межі області подібності води та аргону.

3. Наявність перегину кривої термодинамічного коефіцієнта $(\partial V/\partial T)_P$ приводить до від'ємних значень цієї величини при температурах, які нижче температури $3,98$ °С, де питомий об'єм води V_m досягає мінімуму.

4. Показано, що для води існує особлива температура $(42,0 \pm 0,2)$ °С, яка є температурою перетину сімейства ізобар $(\partial V/\partial T)_P$ і за якої термодинамічний коефіцієнт $-(\partial V/\partial P)_T$ досягає мінімуму.

- G.M. Kontogeorgis, A. Holster, N. Kottaki, E. Tsochantaris, F. Topsøe, J. Poulsen, M. Bache, X. Liang, N.S. Blom, J. Kronholm. Water structure, properties and some applications. A review. *Chem. Thermodyn. Thermal Anal.* **6**, 100053 (2022).
- H. Tanaka. Roles of liquid structural ordering in glass transition, crystallization, and water's anomalies. *J. Non-Crystalline Solids: X* **13**, 100076 (2022).
- A. Nilsson, L. Pettersson. The structural origin of anomalous properties of liquid water. *Nat. Commun.* **6**, 8998 (2015).
- V. Pogorelov, I. Doroshenko, G. Pitsevich, V. Balevicius, V. Sablinskas, B. Krivenko, L.G.M. Pettersson. From clusters to condensed phase – FT IR studies of water. *J. Mol. Liq.* **235**, 7 (2017).
- E.N. Kozlovskaya, G.A. Pitsevich, A.E. Malevich, O.P. Doroshenko, V.E. Pogorelov, I.Yu. Doroshenko, V. Balevicius, V. Sablinskas, A.A. Kamnev. Raman spectroscopic and theoretical study of liquid and solid water within the spectral region 1600–2300 cm^{-1} . *Spectrochimica Acta Part A* **196**, 406 (2018).
- V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus. Interaction of mono-carboxylic acids in benzene studied by small-angle neutron scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **337**, 91 (2009).
- O.A. Kyzyma, T.O. Kyrey, M.V. Avdeev, M.V. Korobov, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov. Non-reversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C₆₀. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 178 (2013).
- L. Melníková, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, L. Almásy, O.I. Ivankov, L.A. Bulavin, Z. Mitróová, P. Kopčanský. Effect of iron oxide loading on magnetoferritin structure in solution as revealed by SAXS and SANS. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **123**, 82 (2014).
- 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** (3), 779 (1999).
- R. Span, W. Wagner. Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids. *Int. J. Thermophys.* **24** (1), 41 (2003).
- F. Mallamace, C. Corsaro, H.E. Stanley. A singular thermodynamically consistent temperature at the origin of the anomalous behavior of liquid water. *Sci. Rep.* **2**, 993 (2012).
- L.N. Dzhavadov, V.V. Brazhkin, Yu.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).
- F. Mallamace, C. Corsaro, D. Mallamace, S. Vasi, C. Vasi, H.E. Stanley. Thermodynamic properties of bulk and confined water. *J. Chem. Phys.* **141**, 18C504 (2014).
- J.H.S. Lee, K. Ramamurthi. *Fundamentals of Thermodynamics* (CRC Press, 2022) [ISBN: 1032123125, 9781032123127].
- C. Yaws. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Second Edition* (Gulf Professional Publishing, 2014) [ISBN: 978-0-323-28659-6].
- M.Z. Southard, D.W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Mcgraw-Hill Education, 2019) [ISBN: 9780071834087].
- <https://trc.nist.gov/refprop/MINIREF/MINIREF.HTM>.
- <https://www.nist.gov/programs-projects/reference-fluid-thermodynamic-and-transport-properties-database-refprop>.
- <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
- <http://www.coolprop.org/>.
- <https://trc.nist.gov/tde.html>.
- <https://wtt-pro.nist.gov/wtt-pro/>.
- <https://www.molinstincts.com/>.
- <http://www.chemrtp.com/>.

25. I.I. Novikov. Thermodynamic similarity and prediction of the properties and characteristics of substances and processes. *J. Engin. Physics. Fundamentals of Thermodynamic* **53**, 1227 (1987).
26. H.W. Xiang. *The Corresponding-States Principle and Its Practice. Thermodynamic, Transport and Surface Properties of Fluids* (Elsevier Science, 2005) [ISBN: 978-0-444-52062-3].
27. V. Diky, J.P. O'Connell, J. Abildskov, K. Kroenlein, M. Frenkel. Representation and validation of liquid densities for pure compounds and mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **60** (12), 3545 (2015).
28. P.M. Kessel'man. Modification of the cell model and the equation of state of liquids. *J. Engin. Phys.* **54**, 50 (1988).
29. B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids. Fifth Edition* (McGraw-Hill Professional, 2000) [ISBN: 0070116822].
30. Sh. Wang, H. Xiang, B. Han. The modification and generalization of BWR equation. *Fluid Phase Equilibria* **181** (1–2), 71 (2001).
31. M. Frenkel, K.N. Marsh, K.N. Marsh, J.H. Dymond, R.C. Wilhoit, K.C. Wong. Virial coefficients of pure gases. *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology – New Series Physical Chemistry* (Springer, 2002) [ISBN: 3540433457].
32. J.D. Dymond, R.C. Wilhoit, K.N. Marsh, K.N. Marsh, M. Fenkel. Virial coefficients of pure gases and mixtures. *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology – New Series Physical Chemistry* (Springer, 2003) [ISBN: 3540443401].
33. F. Franks. *Water: A Matrix of Life. 2nd Ed.* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000) [ISBN: 978-0-85404-583-9].
34. P. Gallo, K. Amann-Winkel, C.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 *Chemical Reviews* **116** (13), 7463 (2016).
35. J. Russo, H. Tanaka. Understanding water's anomalies with locally favoured structures. *Nat. Commun.* **5**, 3556 (2014).
36. 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** (6), 2868 (2020).
37. Zhipeng Jin, Jiangtao Zhao, Gang Chen, Guo Chen, Zhenlin Luo, Lei Xu. Revealing the three-component structure of water with principal component analysis (PCA) of X-ray spectra. *Soft Matter* **18**, 7486 (2022).
38. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? *Chem. Phys. Lett.* **450** (4–6), 297 (2008).
39. I.V. Zhyganiuk, M.P. Malomuzh. Physical nature of hydrogen bond. *Ukr. J. Phys.* **60** (9), 960 (2015).
40. L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskyi, N.P. Malomuzh, A.I. Fisenko. Crucial role of water in the formation of basic properties of living matter. *Ukr. J. Phys.* **65** (9), 794 (2020).
41. 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** (24), 7577 (2006).
42. L.B. Skinner, C.J. Benmore, J.C. Neufeind, J.B. Parise. The structure of water around the compressibility minimum. *J. Chem. Phys.* **141**, 214507 (2014).
43. L. Labrador-Páez, C. Mingoés, F. Jaque, P. Haro-González, H. Bazin, Ju.M. Zwier, D. Jaque, N. Hildebrandt. pH dependence of water anomaly temperature investigated by Eu(III) cryptate luminescence. *Anal. Bioanal. Chem.* **412**, 73 (2020).
44. J. Catalán, J.A. Gonzalo. Liquid water changes its structure at 43 °C. *Chem. Phys. Lett.* **679**, 86 (2017).
45. J.C. del Valle, E. Camarillo, L.M. Maestro, J.A. Gonzalo, C. Aragón, M. Marqués, D. Jaque, G. Lifante, J.G. Solé, K. Santacruz-Gómez, R.C. Carrillo-Torres, F. Jaque. Dielectric anomalous response of water at 60 °C. *Philosophical Magazine Part A: Mater. Sci.* **95** (7), 683 (2015).
46. L.S. Shraiber. Experimental investigation of the thermal dependence of the piezo-optical coefficient of water between 5 and 90°C. *Israel J. Chem.* **13**, 181 (1975).
47. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
48. L.P. Singh, B. Issenmann, F. Caupin. Pressure dependence of viscosity in supercooled water and a unified approach for thermodynamic and dynamic anomalies of water. *Proceed. of the Nat. Acad. of Sci.* **114** (17), 4312 (2017).
49. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
50. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko. Non-trivial behavior of the acid-base balance of pure water near the temperature of its dynamic phase transition. *Ukr. J. Phys.* **66** (11), 972 (2021).
51. 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** (12), 833 (2022).

Одержано 09.03.23

L.A. Bulavin, Ye.G. Rudnikov

TEMPERATURE AND PRESSURE EFFECT ON THE THERMODYNAMIC COEFFICIENT $(\partial V/\partial T)_P$ OF WATEROn the basis of literature data, the temperature and pressure dependences of the thermodynamic coefficient $(\partial V/\partial T)_P$ for

liquid water have been calculated and analyzed. The obtained results are compared with the relevant data for argon. Taking the principle of corresponding states into account, the existence of a region, where the thermodynamic similarity between water and argon takes place, is confirmed. At the same time, there is a region, where the indicated similarity is not observed, and the thermodynamic properties of water demonstrate a peculiar behavior. In particular, an inflection point at a temperature of $(91.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ is observed in the temperature dependence of the curve $(\partial V/\partial T)_P$ for water, but not for argon, along the liquid-vapor equilibrium curve. The existence of inflection

point in the dependence $(\partial V/\partial T)_P$ for water leads to the presence of negative values of $(\partial V/\partial T)_P$ at temperatures below 3.98°C , as well as to the intersection of the temperature dependences of isobars $(\partial V/\partial T)_P$ in water at a temperature of $(42.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$. On the contrary, the temperature dependences of the curves $(\partial V/\partial T)_P$ for argon along the liquid-vapor equilibrium curve do not have a corresponding inflection point.

Keywords: water, argon, isobaric expansion coefficient, liquid-vapor coexistence curve, liquid-solid coexistence curve, hydrogen bonds.