

# Константа равновесия димеризации молекул насыщенного пара тяжелой воды согласно второго вириального коэффициента уравнения состояния

С.В.Храпатый<sup>1</sup>, В.Н.Махлайчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет им. Т.Г.Шевченко.

<sup>2</sup>Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова.

Работа посвящена определению величины и температурной зависимости константы равновесия димеризации молекул насыщенного пара тяжелой воды по второму вириальному коэффициенту уравнения состояния. Проведено сравнение полученных значений с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что результаты определения констант димеризации на основе экспериментальных значений второго вириального коэффициента вполне удовлетворительно коррелируют с результатами теоретических расчетов. Значения константы равновесия димеризации молекул насыщенных паров легкой и тяжелой воды при температурах более 400 К находятся в удовлетворительном согласии.

**Ключевые слова:** димеризация, тяжелая вода, константа равновесия, второй вириальный коэффициент.

Робота присвячена визначенню величини і температурної залежності константи рівноваги димеризації молекул насиченої пари важкої води по другому віриальному коефіцієнту рівняння стану. Проведено порівняння отриманих значень з наявними експериментальними даними. Встановлено, що результати визначення констант димеризації на основі експериментальних значень другого віриального коефіцієнта цілком задовільно корелюють з результатами теоретичних розрахунків. Значення константи рівноваги димеризації молекул насичених парів легкої і важкої води при температурах понад 400 К знаходяться в задовільному узгодженні.

**Ключові слова:** димеризація, важка вода, константа рівноваги, другий віриальний коефіцієнт.

Work is devoted to the definition of the magnitude and temperature dependence the equilibrium constant of the dimerization of the molecules of the saturated vapor of heavy water on the second virial coefficient equation of state. A comparison of the values obtained with the available experimental data. It is found that the results of the determination of the constants of dimerization on the basis of the experimental values of the second virial coefficient satisfactorily correlate with the results of theoretical calculations. The values of the equilibrium constant of the dimerization of molecules of saturated vapor light and heavy water at temperatures above 400 K are in satisfactory agreement.

**Keywords:** dimerization, heavy water, the equilibrium constant, the second virial coefficient.

## Введение

Необычные свойства воды (H<sub>2</sub>O) известны с давних времен [1-3]. Многие из них нашли свое объяснение существованием водородных связей, образующихся между молекулами воды и приводящих к образованию молекулярных комплексов – димеров, тримеров и т.д. [4-6]. Открытие тяжелой воды (D<sub>2</sub>O) и последующее ее изучение показало, что замена водорода на дейтерий приводит к существенному отличию от свойств легкой воды. Так температура тройной точки у D<sub>2</sub>O выше на 3К, в то время как критическая температура наоборот ниже на ~ 4К [7]. Летучесть тяжелой воды ниже, чем легкой, тяжелая вода более гигроскопична, а уже 30%-й раствор тяжелой воды и обычной является токсичным и приводит к гибели живых организмов. При исследовании паров легкой и тяжелой воды достаточно успешным является применение вириального уравнения состояния, в котором ограничиваются вторым вириальным коэффициентом.

Экспериментальные значения второго вириального коэффициента для легкой и тяжелой воды отличаются в ~ 2.5 – 3 раза во всей области температур [8]. Следует ожидать, что этот факт может оказать значительное влияние на значения константы равновесия димеризации молекул пара тяжелой воды.

Отличия проявляются не только в термодинамических, но и в кинетических свойствах. Так кинематическая вязкость тяжелой воды на ~25% выше кинематической вязкости легкой воды на линии насыщения во всей области температур [8]. По-видимому, роль водородных связей и в тяжелой воде является существенной. В данной работе рассчитывается степень димеризации насыщенного пара тяжелой воды на линии насыщения и проводится сравнение со степенью димеризации насыщенного пара легкой воды.

## Расчет константы димеризации молекул

**насыщенного пара**

Равновесные свойства процесса димеризации:  $m + m \rightleftharpoons d$  полностью описываются методами химической термодинамики. В соответствии с ней химические потенциалы мономеров (m) и димеров (d) удовлетворяют соотношению:

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

Химические потенциалы мономеров и димеров являются функциями их концентраций, поэтому (1), фактически, является уравнением для определения концентраций. Молярные концентрации мономеров и молекул воды, объединенных в димеры, определяются стандартным образом:

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

где

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

исходная плотность мономеров в недимеризованном паре. В соответствии с определением концентраций мономеров и димеров, условие их нормировки принимает вид:

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

В работе [9] показано, что при малых отклонениях насыщенного пара от идеальности концентрация димеров определяется выражением:

$$c_d \approx \zeta + \dots, \quad \zeta = 2n_0TK_p(T), \quad (5)$$

где  $K_p(T)$  - константа димеризации.

В общем случае, химпотенциалы компонентов смеси мономеров и димеров содержат дополнительные вклады  $\mu_i^{(ex)}$ ,  $i = m, d$ , обусловленные взаимодействием между частицами и имеют структуру:

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

Если константа димеризации, и соответственно  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$  неизвестны, то комбинирование (1) с экспериментально задаваемым уравнением состояния

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

позволяет получить явное выражение для  $K_p(T)$ .

В [9] установлена связь  $B_{exp}(T)$  (второй вириальный коэффициент уравнения состояния) с  $K_p(T)$  и параметрами межмолекулярного взаимодействия в частично димеризованном водном паре. В линейном по  $\zeta_0$  приближении:

$$\zeta = \zeta_0,$$

$$\zeta_0 = \frac{B_{exp}(T) - v_0^{(m)} + a_{11}/T}{p_1 \left( \frac{1}{2}v_0^{(d)} - \frac{3}{2}v_0^{(m)} - (a_{12} - 2a_{11})/T - 1/(2n_0) \right)} \quad (8)$$

где

$$p_1 = 1 + 2n_0 \left( v_0^{(m)} - (a_{11} - 0.5a_{12})/T \right). \quad (9)$$

$v_0^{(m)}$ ,  $v_0^{(d)}$  - собственные объемы мономера и димера,  $a_{11}$ ,  $a_{12}$  - параметры уравнения состояния Ван-дер-Ваальса газовой смеси, описывающие избыточное давление, обусловленное силами притяжения мономер-мономер и мономер-димер соответственно.

В квадратичном по  $\zeta_0$  приближении значение  $\zeta$  определяется разложением:

$$\zeta = \zeta_0 + h\zeta_0^2 + \dots,$$

$$h = p_2 + 2p_1 \left( 1 - \frac{3v_0^{(m)} - v_0^{(d)} - (7a_{11} - 4a_{12} + a_{22})/T}{4 \left( -\frac{1}{n_0} + v_0^{(d)} - 3v_0^{(m)} - (a_{12} - 2a_{11})/T \right)} \right) \quad (10)$$

$$p_2 = 2n_0 \left( 0.25v_0^{(d)} + v_0^{(m)} - (a_{11} - a_{12} + 0.25a_{22})/T \right)$$

**Обработка экспериментальных данных**

Для нахождения комбинации  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$  необходимо знание экспериментальных значений второго вириального коэффициента  $B_{exp}(T)$ , величин исключенного объема  $v_0^{(i)}$ ,  $i = m, d$ , и констант притяжения  $a_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$ , уравнения Ван-дер-Ваальса.

Значения второго вириального коэффициента насыщенного пара тяжелой воды рассчитывались, исходя из экспериментальных данных по давлению, плотности и температуре на линии насыщения [8].

Величины  $v_0^{(i)}$ ,  $i = m, d$ , и  $a_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$ , связаны с поведением потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Учтем, что в парообразном состоянии молекулы мономеры и димеры воды находятся в постоянном вращении, так что происходит самоусреднение точных микроскопических потенциалов, которые определяют взаимодействие между молекулами воды и димерами [10-13]. Подробное обсуждение операции самоусреднения по ориентациям мономеров и димеров содержится в [14-15].

Усредненные потенциалы взаимодействия между мономерами и димерами воды моделируются потенциалами Сазерленда:

$$U_{ij}(r_{12}) = \begin{cases} \infty, & r_{12} < \sigma_{ij}, \\ -\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{12}} \right)^6, & r_{12} > \sigma_{ij}, \end{cases} \quad i, j = m, d. \quad (11)$$

В этом случае значения  $v_0^{(m)}$  и  $a_{11}$  находятся стандартным образом [16] и равны:

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

Во всех последующих расчетах предполагается, что

исключенные объемы мономеров и димеров совпадают с учетверенными объемами твердых сфер с радиусами  $r_m = 1,58 \text{ \AA}$  и  $r_d = 2,98 \text{ \AA}$  соответственно. Кроме того, учитывается, что усредненные значения константы взаимодействия принимают значения (см. [14]):

$T$	300 K	400 K	500 K	600 K
$\varepsilon_m / k_B T_c$	3.08	3.05	2.70	1.78

Эти значения примерно в четыре раза превышают значение константы дисперсионного взаимодействия [10-13], поскольку индуцированный дипольный момент на каждой из молекул воды создается как флуктуациями электронной плотности на соседних молекулах воды, так и изменением ориентаций затравочного дипольного момента этих молекул (см. [14,15]).

Для нахождения  $\nu_0^{(d)}$  и  $a_{22}$  необходимо учитывать вращательное движение димеров, вследствие чего его радиус следует принять равным диаметру мономера:

$r_d = \sigma_{mm}$ . Среднее значение поляризуемости вращающегося димера  $\alpha_d \approx 2\alpha_m$ , поэтому

$\varepsilon_d \approx 4\varepsilon_m$ . Тогда:

$$\nu_0^{(d)} = \frac{16\pi}{3} r_d^3 \Rightarrow 8\nu_0^{(m)},$$

$$a_{22} = \varepsilon_d \nu_0^{(d)} \Rightarrow 32\varepsilon_m \nu_0^{(m)}$$

Таблица 1.

Степень димеризации и константа димеризации в насыщенных парах тяжелой воды в сравнении с парами легкой воды.

T(K)	$c_d$ (D2O)	$K_p(T)$ (D2O)	$c_d$ (H2O) [9]	$K_p(T)$ (H2O) [9]
300	0,005	0,1580	0,003	0,0749
325	0,016	0,1279	0,006	0,0430
350	0,034	0,0858	0,011	0,0260
375	0,064	0,0593	0,018	0,0159
400	0,102	0,0387	0,026	0,0097
425	0,149	0,0257	0,036	0,0060
450	0,202	0,0166	0,044	0,0036
475	0,251	0,0104	0,052	0,0021
500	0,295	0,0063	0,059	0,0013
525	0,343	0,0038	0,071	0,0008
550	0,373	0,0022	0,080	0,0005
575	0,439	0,0014	0,112	0,0004
600	0,552	0,0009	0,179	0,0003
625	0,886	0,0008	0,394	0,0004

По тем же причинам, взаимодействие димера и мономера описывается параметрами:  $r_{dm} = 3r_m$  и  $\varepsilon_{dm} = 2\varepsilon_{mm}$ , что позволяет принять:

$$a_{12} \approx \frac{27}{4} \nu_0^{(m)} \varepsilon_{mm}.$$

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

### Обсуждение полученных результатов

Как видно из таблицы 1 различие между константами димеризации паров тяжелой и легкой воды является весьма значительным: в зависимости от температуры оно достигает 2 – 3 раз. С принципиальной точки зрения это связано с различием в характере тепловых возбуждений в димерах тяжелой и легкой воды. Что касается параметров основного состояния димеров, то они близки между собой. Вместе с тем, вращательные постоянные димеров тяжелой и легкой

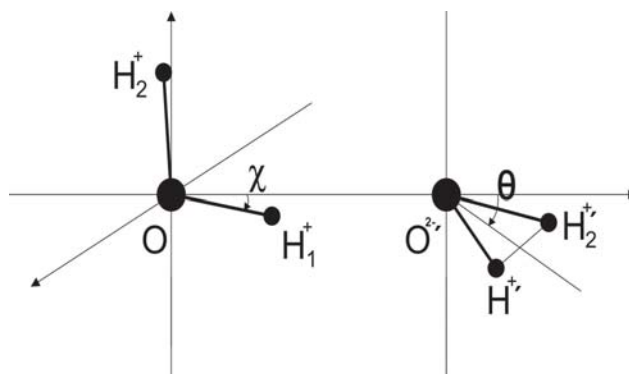


Рис.1. Равновесная конфигурация димера воды

Таблица 2.

Виды потенциалов	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O		
	$Q_x$	$Q_y$	$Q_z$	$Q_x$	$Q_y$	$Q_z$
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

воды отличаются. Для конфигурации димера изображенной на рис.1 вращательные кванты димеров  $Q_i = \hbar^2 / 2I_i$  (в см<sup>-1</sup>,  $\hbar$  - постоянная Планка и  $I_i$  -

Таблица 3.

Частоты малых колебаний димера обычной и тяжелой воды для потенциалов SPC и 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

момент инерции относительно  $i$ -й оси) для различных видов потенциалов межмолекулярного взаимодействия указаны в таблице 2. Отличия составляют ~ 15-20%, для вращений, относительно осей x,z и почти в 2 раза относительно Oy [17].

Заметно отличаются и энергии колебательных

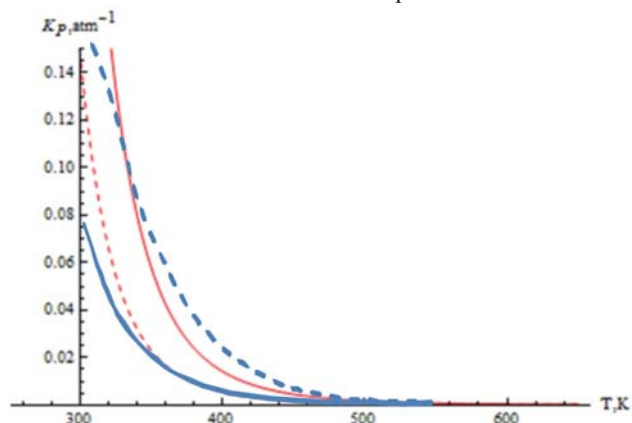


Рис.2. Температурная зависимость константы димеризации для насыщенных паров обычной (сплошная линия) и тяжелой воды (пунктирная линия). Красные линии – прямой расчет [18], синие линии – по второму вириальному коэффициенту.

возбуждений. Сравнение частот малых колебаний для димеров обычной и тяжелой воды представлено в таблице 3.

Результаты определения констант димеризации на основе экспериментальных значений второго вириального коэффициента вполне удовлетворительно коррелируют с результатами теоретического определения констант димеризации в работах [19-21].

Сравнение расчетов показано на рис.2.

Как видно из рис.2, значения константы равновесия димеризации молекул насыщенных паров легкой и тяжелой воды при температурах более 400 К находятся в удовлетворительном согласии. При температурах ниже 400 К различие более существенно, т.к. экспериментальные значения второго вириального коэффициента тяжелой воды известны с меньшей

точностью, чем при более высоких температурах (данные разных авторов различаются между собой) [8,22].

Авторы выражают глубокую благодарность ак. НАНУ Л.А.Булавину и проф. Н.П.Маломузу за полезные обсуждения результатов работы.

1. Эйзенберг Д., Кауцман В.. Структура и свойства воды. Ленинград : Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Burrows K., Pike E.R., Vaughan J.M. // Nature. 1976. V. 260.P.131.
3. Ashwell G. E., Eggett P. A., Emery R. et al. // Nature. 1974. V.247. P. 196 .
4. Bulavin L.A., Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chem. Phys. Lett. 2008. V.453 (4–6). P. 183.
5. Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liquids 2008.V.137 (1–3). P.1.
6. F. N. Keutsch, R. J. Saykally.// PNAS 2001 vol. 98 ,no. 19,p.10533–10540.
7. Физические величины. Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З., М.: Энергоатомиздат, 1991, стр. 297.
8. Moscow Power Engineering Institute: Mathcad Calculation Server. <http://tw.t.mpei.ac.ru/>
9. Маломуз Н.П., Махлайчук В.Н., Хранатый С.В.// ЖФХ, 2014,88,6.
10. Jorgensen W. L. // J. Am. Chem. Soc. 1981.V. 103. P. 335.
11. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // Intermolecular Forces / edited by B. Pullman. Reidel: Dordrecht. 1981. p. 331.
12. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V.79. P. 926.
13. Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269.
14. Lishchuk S.V., Malomuzh N.P., Mahlaichuk P.V. // Phys. Lett.A. 2010.V.374. P.2084-2088.
15. Махлайчук П.В. Роль водородных связей в формировании свойств воды: Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. ф.-мат.наук. Одесса: Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, 2013, 22 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч.1, М.: Наука, 1978. 583 стр.
17. Махлайчук П.В., Мороз К.О. // Вісник КНУ, Серія фізико-математичні науки, 2012,4, стр. 289-294.
18. Махлайчук П.В., Хранатый С.В.// ЖФХ, в печати.
19. Curtiss L. A., Frurip D. J., Blander M.// J.Chem. Phys., 1979,71(6),p.2703-2711.
20. Shillings A. J. L., Ball S. M., Barber M. J. et al. Atmos. Chem. Phys. 2011. V.11.P.4273.
21. M. Yu. Tretyakov, D. S. Makarov // J.Chem.Phys., 2011,V.134,p.084306-1 - 084306-9.
22. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М.:Наука,1972,721 стр.