Н. П. Саргаева, А. Б. Наймушин, П. М. Саргаев

ТЕХНОЛОГИЯ ПРЕПОДАВАНИЯ: КВАНТОВЫЙ ГАЗ ПО ЭЙНШТЕЙНУ КАК ИНСТРУМЕНТ ПОЗНАНИЯ СВОЙСТВ ВОДЫ

Обнаружена связь резкого повышения изохорной теплоемкости в области околокритических температур с квантовым состоянием частиц воды, которое характеризуется как идеальный одноатомный квантовый газ по Эйнштейну. В окрестностях критической температуры в обратимом переходе «квантовый газ—конденсат» участвуют тяжелые частицы (атомы кислорода и надмолекулярные соединения воды), а в переохлажденной жидкости — легкие частицы (водород). В рамках формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции получены соотношения, учитывающие обнаруженные явления и позволяющие с высокой точностью оценить состав-

144

ляющие изохорной и изобарной теплоемкости и другие термодинамические свойства жидкого состояния воды во всем интервале температур от нуля до критической. Обнаруженные явления могут быть использованы при решении ряда научных проблем и в учебном процессе.

N. Sargaeva, A. Naymushin, P. Sargaev

EDUCATIONAL RATIONALE: QUANTUM EINSTEINEAN GAS AS A TOOL FOR STUDYING THE PROPERTIES OF WATER

An high increase of isochoric heat capacity in transcritical temperature region is dependent on quantum state water particles characterized as the ideal monatomic quantum Einstein gas. Heavy particles (oxygen atoms and permolecular water compounds) are involved in the "quantum gas—condensate" reverse transition, while light particles (hydrogen atoms) are in supercooled liquid. Correlations, which take into account the revealed phenomena, have been derived within the formalism of percolation theory and the model of liquid structure units. These correlations allow precise estimation of isochoric and isobaric heat capacity components as well as other thermodynamic properties of liquid water in the full temperature range from zero to critical. The discoverted phenomena could be applied while resolving a number of scientific problems and in the educational process.

В разделах, посвященных жидкому состоянию сложных веществ, типовых ГОС для химических дисциплин отечественных вузов уделяется недостаточное внимание примерам применения теории конденсации по Бозе—Эйнштейну (БЭК) и квантовой теории идеального одноатомного газа по Эйнштейну [1–2]. Одной из причин может быть отсутствие таких примеров в работах по исследованию свойств жидкого состояния сложных веществ.

В нашей работе предлагаются примеры использования характеристик идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну (КГЭ) в процессе формирования концепции конфигурационной теплоемкости и изучения природы некоторых свойств обычной и тяжелой воды.

Для обоснования необходимости применения БЭК и КГЭ при изучении строения воды в жидком состоянии остановимся на некоторых особенностях свойств воды.

Конфигурационная теплоемкость воды

Одной из главных отличительных особенностей воды в жидком состоянии является существенное различие значений изохорной (C_v) и колебательной (C_{vib}) теплоемкостей [3]. Это обусловлено значительным вкладом конфигурационной (C_c) составляющей в теплоемкость воды [3–8]. Для установления связи со строением жидкости и интерпретации значений C_c последние находят по разности значений C_v и C_{vib} [3–8]. Однако, например, в случае переохлажденной жидкости, когда экспериментальные исследования затруднены, приходится теоретически оценивать значения C_c и соответственно C_v [4, 7–8]. В широком интервале температур в составе изохорной теплоемкости необходимо также учитывать инфинитную составляющую (C_{inf}), вклад которой в области околокритических температур достигает 8–9 Дж/(моль·К) [8–10]. Концепция конфигурационной теплоемкости может быть сформулирована только на основании модели строения жидкости [7]. Случаи, когда в одной и той же работе (модель случайной сетки) [4] приводятся расчетные значения теплоемкости воды, различающиеся в два и более раз, можно отнести к отсутствию концепции конфигурационной теплоемкости и неадекватности модели строения жидкого состояния воды.

В развиваемой авторами [7–28] модели структурных единиц жидкости конфигурационная теплоемкость воды обусловлена конфигурационными колебаниями (движениями) g различимых молекул структурной единицы, что открывает возможность применения теории перколяции [29–30] и комбинаторики различимых объектов [31] для оценки значений C_c. В нулевом приближении [7] все молекулы структурной единицы рассматриваются как однородные с позиций теории перколяции. Это дает соотношение [7]

$$C_{c1} = R \cdot G \cdot \ln \left(g \cdot f_0^p\right),\tag{1}$$

где f_0 — число активных центров молекулы; G, p — гель-фракция и доля занятых активных центров молекулы (рассчитываются по теории перколяции); R — универсальная газовая постоянная.

В случае воды $f_0 = 4$ формализм расчета значений *G*, *p* и *g* в зависимости от температуры и давления многократно апробирован [7–28], на основании чего выяснены погрешности применения формулы (1) в случае H₂O- и D₂O- жидкости. На рис. 1 приведено отклонение (Y, %) от расчетных и от экспериментальных [32–34] значений изохорной теплоемкости H₂O- и D₂O-жидкости в ортобарных условиях. Изохорную теплоемкость рассчитывали по методике, изложенной в работах [8–10, 14–15, 19–21]: учитывали конфигурационную C_c, колебательную C_{vib} и инфинитную C_{inf} составляющие. Колебательную теплоемкость рассчитывали по Эйнштейну. При оценке температурного сдвига частот учитывали коэффициенты расширения двух типов молекул первой координационной сферы.

Из рис. 1 следует, что значения погрешности (Y₀), соответствующие оценке изохорной теплоемкости воды на линии насыщения жидкости с использованием значений конфигурационной теплоемкости по формуле (1), в области температур ниже 600 К не превышают 9% как в случае H₂O-жидкости, так и в случае D₂O-жидкости. В этой области температур наибольшие погрешности (Y_{0d}) расчета теплоемкости характерны в случае D₂O-жидкости, которые существенно уменьшаются (Y_{1d}) при учете вклада конфигурационных колебаний «неоднородных» с позиций теории перколяции молекул. При температурах ниже 600 К погрешности расчета изохорной теплоемкости H₂O-жидкости (Y₀ на рис. 1), обусловленные применением формулы (1) при оценке значений Се, имеют как отрицательные значения, достигающие -4,5% (при температурах ниже 340 К), так и положительные значения (до 2,5%). По мере повышения температуры выше 600-620 К и приближения к критической температуре расчетные значения С_v, полученные на основании формулы (1), существенно понижаются относительно экспериментальных значений теплоемкости воды (значения Y0, Y0d достигают –50%). В этой области температур моделирование конфигурационной теплоемкости тяжелой и обычной воды дает дополнительное слагаемое

$$C_{c3} = R \cdot G \cdot (s \cdot g)^4 \cdot \ln (4 \cdot g), \qquad (2)$$

где s = 1 - G — золь-фракция.

Формулы для расчета конфигурационной теплоемкости в диапазоне от 0 K до критической температуры получаются суммированием всех слагаемых. В случае тяжелой воды (D_2O) расчетные формулы имеют вид

$$C_{c} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_{2} \cdot \ln \left(4 \cdot g^{2} \cdot f_{1} \cdot f_{2}\right) + C_{c3}, \qquad (3)$$

$$C_{c} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_{2} \cdot \ln(4 \cdot g^{4/3}) + C_{c3},$$
(4)

где $k_2 = 2 \cdot p^4$; x = 1 - p — доля свободных активных центров молекулы D₂Oжидкости; f₁, f₂ — фракции (доли) молекул типа 1 и 2 первой координационной сферы.



Рис. 1. Погрешности (Y,%) расчета изохорной теплоемкости тяжелой (Y_{0d}, Y_{1d}) и обычной (Y₀, Y₁) воды, соответствующие оценке значений C_c по формулам (1) (Y_{0d}, Y₀) и (4–5) (Y_{1d}, Y₁), при температурах (T, K) на линии насыщения жидкости

Моделирование в рамках теории перколяции и модели структурных единиц жидкости дает следующее соотношение для конфигурационной теплоемкости обычной воды:

$$C_{c} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_{3} \cdot \ln \left(4 \cdot g^{3/2}\right) + 0.5 R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot \ln \left(f_{1} \cdot f_{2}\right) + C_{c3},$$
(5)

где $k_3 = ((g/44,1)^{g^{2/3}} + 0,7 \cdot (2 - z/4) \cdot p^4) \approx ((g/44)^{g^{2/3}} + 0,65 \cdot p^4).$

Второе и четвертое слагаемые в уравнении (5) вносят положительный вклад, а третье — отрицательный в конфигурационную теплоемкость H_2O жидкости. Первое слагаемое коэффициента k_3 имеет значения, отличающиеся от нуля, в области максимума значений g, а второе — в более широком диапазоне температур. В области околокритических температур величина C_{c3} имеет большие значения. За счет этого конфигурационная теплоемкость воды резко возрастает по мере приближения к критической температуре (см. рис. 2). Значения конфигурационной теплоемкости тяжелой воды заметно превышают таковые H_2O -жидкости при температурах от 250 K до 630 K. В области околокритических температур большие значения C_c имеет обычная вода.



Рис. 2. Конфигурационная теплоемкость (Сс, J/(mole K)) обычной (С_с) и тяжелой (С_с) воды в зависимости от температуры (Т, K) на линии насыщения жидкости

На рис. З представлено сравнение температурной зависимости отношения теплоемкостей $C_c /(C_c + C_{vib})$ и $C_{c1} /(C_{c1} + C_{vib})$ для обычной воды. Переход от формулы (1) к (5) при оценке конфигурационной теплоемкости сопровождается увеличением угла наклона линейного участка в правом крыле температурной зависимости отношения $C_c /(C_c + C_{vib})$. Это приводит к изменению результата оценки температуры фазового перехода второго рода (T_g) по отношению теплоемкостей: ближе к области (T_g) попадает пересечение линии тренда линейного участка с горизонтальной линией, соответствующей коэффициенту гексагональной, а не пентагональной упаковки, как в случае учета значений C_{c1} в конфигурационной теплоемкости.



Рис. 3. Отношение теплоемкостей C_c/(C_c + C_{vib}) в зависимости от температуры (T, K) для обычной воды (*l*, 5) при оценке значений C_c по формулам (1) и (5)

Изохорная теплоемкость

Температурная зависимость изохорной теплоемкости обычной воды на линии насыщения жидкости, найденной по сумме конфигурационной [по формуле (5)], колебательной [8–9, 14–15, 19–21, 24–26] и инфинитной [8–10] составляющих, представлена на рис. 4. Скачок значений C_v при низких температурах обусловлен отсутствием конфигурационной теплоемкости при температурах ниже температуры фазового перехода второго рода (T_g) [7–8]. Полученные значения совпадают с наиболее надежными литературными данными [32–35] во всем интервале температур.



Рис. 4. Изохорная теплоемкость [Cv, J/(mole K)] обычной воды на линии насыщения жидкости при температурах (T, K) по нашим данным (C_v) в сравнении с данными других работ

Изобарная теплоемкость

Значения изобарной теплоемкости обычной воды на линии насыщения жидкости (см. рис. 5), полученные на основе изохорной теплоемкости и данных по плотности воды [32–44], при температурах выше 205 К совпадают с наиболее надежными литературными данными [32–35]. В области температур от 167 К до 205 К имеется явное расхождение с данными работ [33] и [35]: первые — понижены, а вторые — повышены относительно результатов наших оценок.

Энтальпия

Адекватность оценок значений изобарной и конфигурационной теплоемкости можно проверить путем расчета энтальпии жидкости (Н). Результатом такого расчета является значение температуры фазового перехода второго рода (T_g), при которой должен быть излом в температурной зависимости энтальпии жидкости и скачок значения изобарной теплоемкости на величину конфигурационной составляющей теплоемкости.



Рис. 5. Изобарная теплоемкость [C_p, J/(mole K)] обычной воды на линии насыщения жидкости при температурах (T, K) по нашим данным (C_p) в сравнении с данными работ [32–35]

Энтальпию обычной воды на линии насыщения жидкости рассчитывали интегрированием значений теплоемкости на линии насыщения жидкости по методике работы [8]. Результаты расчета при температурах в области значений (T_g) представлены на рис. 6. Значения H_0 получены при отсутствии конфигурационной составляющей в изохорной и изобарной теплоемкости при температурах от



Рис. 6. Энтальпия (H, J/mole) обычной воды на линии насыщения жидкости без учета (H₀) и с учетом (H, H₁) конфигурационной составляющей в изобарной теплоемкости при температурах (T, K) в области температуры фазового перехода второго рода (T_g)

0 К до температуры T_g. В качестве стандарта функции H₀(T) взято значение энтальпии твердой фазы H₂O (19 J/mole при 25 K) по работе [5]. Две серии (Н и H₁) значений получены при различных значениях $dH/dT \approx C_p$ в области температур 200–280 К: при составлении уравнения температурной зависимости C_p(T) в серии H₁ значения C_p взяты с шагом 10 К, а в серии H — с шагом 1 К. Из рис. 6 следует, что методика расчета чувствительна к столь незначительным вариациям теплоемкости: при уточнении функции C_p(T) значение T_g несколько повышается и достигает температуры 135,2 К. Подобное определение значения T_{g} на основании расчетов энтропии переохлажденной воды дает $T_{g} = 136,9$ К. Полученные значения температуры фазового перехода второго рода $T_{\rm g}$ вполне согласуются с нашими предыдущими оценками [7-8, 16, 24] и с наиболее вероятным значением температуры стеклования воды (136 К [34]). Близость значений Tg, полученных из расчетов энтальпии и энтропии переохлажденной воды, означает адекватность наших оценок значений теплоемкости, в том числе и в области температур ниже 205-220 К, где данные других авторов [33, 35] существенно расходятся.

Применение модели

Рассмотрим причины существенного различия значений C_c , соответствующих формуле (5), и C_{c1} [по формуле (1)] конфигурационной теплоемкости обычной воды на линии насыщения жидкости. Наибольшее отклонение значений C_c относительно значений C_{c1} наблюдается в области околокритических температур (см. рис. 1 и 2). Следует обратить внимание также на свойства воды в области низких температур, включая температуры «по man's land» [37], и при температуре 300 K, где формула (1) дает пониженные значения конфигурационной теплоемкости в случае как тяжелой, так и обычной воды.

Выбор критерия оценки состояния атомов и молекул среды

В качестве исходного постулата предположим возможность обратимого перехода любой частицы среды в состояние идеального одноатомного квантового газа, по Эйнштейну. Идеальный квантовый газ, по Эйнштейну [1–2], может быть ненасыщенным. Такой газ имеет изохорную теплоемкость 1,5 R, изобарную — 2,5 R и показатель адиабаты — 2,5 R / 1,5 R = 5/3.

Идеальный квантовый газ может переходить в насыщенное состояние. В таком случае изохорная теплоемкость газа равна 2R, а показатель адиабаты равен 3/2. Насыщенный квантовый газ не переходит в пересыщенное состояние: часть частиц квантового газа переходит в конденсат, а оставшиеся частицы остаются в равновесии с конденсатом [2]. Предположим, что в таком случае возможно понижение эффективного значения показателя адиабаты квантового газа вплоть до критического значения, равного 1.

Общей характеристикой жидкости и идеального квантового газа, по Эйнштейну, может быть скорость звука в жидкости. Эта величина определяется экспериментально, легко рассчитывается по плотности и адиабатической сжимаемости жидкости, а в случае идеального газа находится по формуле

$$\mathbf{c} = \left[\left(\mathbf{C}_{\mathrm{p}} / \mathbf{C}_{\mathrm{v}} \right)_{\mathrm{gas}} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} / \mathbf{M}_{\mathrm{gas}} \right]^{1/2}, \tag{6}$$

где значения теплоемкости C_p , C_v и масса (М) относятся к частицам, которые находятся или рассматриваются в состоянии идеального одноатомного квантового газа, по Эйнштейну.

Введем обозначения: c_1 — скорость звука, соответствующая квантовому газу с критической адиабатой (равной 1); c_2 — скорость звука, соответствующая насыщенному квантовому газу; c_3 — скорость звука идеального ненасыщенного одноатомного квантового газа по Эйнштейну.

Отметим, что при увеличении атомной массы частицы скорость звука идеального газа уменьшается. По формуле (6) можно найти атомную (молярную) массу идеального квантового газа, а также число молекул n среды (воды), из которого можно составить частицу квантового газа. Значения (n) в таком случае существенно зависят от выбора состояния идеального квантового газа.

На рис. 7 приведена температурная зависимость скорости звука *с* в обычной воде на линии насыщения жидкости. Зависимость *c*(T) характеризуется наличием максимума и существенным понижением скорости звука по мере удаления от температурной области максимума. Критическая температура соответствует границе термодинамической устойчивости жидкой фазы, которая определяется условием $(dp/dV)_T = 0$ [45]. Сжимаемость среды в таком случае равна бесконечности, а скорость звука равна нулю. Следовательно, при околокритических температурах скорость звука уменьшается по мере приближения к критической температуре. На рис. 7 приведены также значения скорости звука, найденные по формуле (6) для частиц с массой атомов легкого изотопа водорода при различных состояниях идеального квантового газа (c_1, c_2, c_3).



Рис. 7. Скорость звука в обычной воде (*c*, m/s) при температурах (T, K) на линии насыщения жидкости *c* и в условиях образования идеального одноатомного квантового газа Н-водорода, по Эйнштейну, в состоянии ненасыщенном *c*₃, насыщенном *c*₂ и при критическом показателе адиабаты, равном 1, *c*₁

Из рис. 7 следует, что во всех случаях скорость звука газа Н-водорода не стыкуется с кривой скорости звука обычной воды на линии насыщения. Это означает, что в обычной воде на линии насыщения Н-водород находится в кон-

денсированном состоянии. Более тяжелые частицы, например атомы кислорода, при температурах максимума скорости звука находятся в состоянии квантового газа.

Рассмотрим, что происходит с атомами кислорода и с другими более тяжелыми частицами по мере удаления от температуры максимума скорости звука.

Область околокритических температур

Конфигурационная теплоемкость воды проходит через минимум при температурах около 600 К. При этих температурах скорость звука уже существенно понижена (см. рис. 7). Из расчетов по формуле (6) следует, что в этой области температур по мере повышения температуры атомы кислорода равновесно переходят из состояния «квантовый газ» в состояние «конденсат». При дальнейшем повышении температуры все более крупные частицы участвуют в равновесном переходе «квантовый газ—конденсат», что, в частности, сопровождается резким ростом значений конфигурационной теплоемкости жидкости. Используя, например, значения скорости c_1 , по формуле (6) можно рассчитать число молекул воды n в таких надмолекулярных соединениях воды.

Результаты подобного расчета значений *n* приведены на рис. 8 в сравнении с числом молекул g в структурных единицах. Из рис. 8 следует, что найденные значения *n* при температурах выше 630 К практически совпадают с оценками значений g. Значения как g, так и *n* возрастают по мере приближения к критической температуре: все более крупные частицы участвуют в обратимом переходе квантовый газ—конденсат, который в данном случае может рассматриваться как частный случай конфигурационных колебаний.



Рис. 8. Температурная зависимость значений чисел молекул g в структурных единицах обычной воды и найденных из скорости звука значений *n* при околокритических температурах (T, K)

Полученный результат с совершенно новых позиций объясняет причины флуктуаций в жидкостях и истоки высоких значений конфигурационной теплоемкости воды при околокритических температурах.

Критические явления в переохлажденной воде

Как уже отмечалось, скорость звука в обычной воде существенно уменьшается по мере понижения температуры, поэтому предполагаемые [34–44] низкотемпературные критические явления в области температур крайней неустойчивости жидкости ('no man's land" [37]) так же, как и в случае высоких температур, могут быть связаны с обратимыми переходами квантовый газ—конденсат.

Обратимый переход квантовый газ—конденсат в случае тяжелых частиц, например, таких, как атомы кислорода, в условиях низких температур возможен лишь при низких значениях скорости звука в жидкости. Это обусловлено как большой массой атома кислорода, так и условиями низких температур, поскольку скорость звука идеального газа зависит от температуры. В данном случае атомы кислорода могут осуществить переход квантовый газ—конденсат лишь в непосредственной близости к границе термодинамической устойчивости жидкой фазы $(dp/dV)_T = 0$, характеризующейся низкими значениями скорости звука.

При низких температурах более благоприятные условия для осуществления обратимого перехода квантовый газ—конденсат имеют легкие частицы, например, такие, как атомы водорода. При каких температурах и давлениях могут осуществляться такие переходы, можно выяснить из рис. 9.

На рис. 9 представлены значения скорости звука, соответствующие различным состояниям идеального одноатомного квантового газа Н-водорода, по Эйнштейну (c_1 , c_2 , c_3), и две изотермы зависимости скорости звука от давления в обычной воде при 230 и 140 К. Изотерма 230 К представлена дважды. Сплошной линией обозначены результаты экстраполяции высокотемпературных данных [32]. В случае пунктирной кривой при давлениях 200–300 МРа имеется участок низких значений скорости звука, полученных расчетами по данным работы [38]. Рассматриваемый участок обладает одной особенностью:



Рис. 9. Скорость звука (c, m/s) в обычной воде в зависимости от давления (P, MPa) при температурах 140 К (c₁₄₀), 230 К (c₂₃₀) и в условиях образования идеального одноатомного квантового газа Н-водорода по Эйнштейну в состоянии ненасыщенном (c₃), насыщенном (c₂) и при показателе адиабаты, равном 1, (c₁)

значения скорости звука c_1 атомов водорода располагаются по обе стороны давления, соответствующего минимуму скорости звука при 230 К. При понижении температуры по обе стороны давления, соответствующего минимуму скорости звука, оказываются все три значения скорости звука (c_1 , c_2 , c_3), соответствующие условиям идеального одноатомного квантового газа Н-водорода, по Эйнштейну. Низкие значения скорости звука соответствуют высоким значениям сжимаемости жидкости. В жидкости по мере повышения давления значения сжимаемости уменьшаются, поэтому отклонения от этого закона могут быть связаны с самопроизвольным сжатием жидкости и скачкообразным переходом из состояния низкой плотности в более плотное состояние. Из анализа рис. 9 следует, что в случае обычной воды подобный скачкообразный переход осуществляется в условиях идеального одноатомного квантового газа водорода, по Эйнштейну.

Обычная вода при температуре 300 К

Обратимся к рис. 1. При температуре 300 К имеется участок наибольшего отклонения расчетных значений теплоемкости с использованием формулы (1). Это отклонение не превышает значения -2%, но оно относится к H₂O-воде и находится в области температур жизнедеятельности живых организмов. Для согласования расчетных и экспериментальных значений теплоемкости требуется учитывать повышенные значения конфигурационных колебаний, неоднородных с позиций теории перколяции молекул. Для выяснения причин повышенной конфигурационной активности молекул H₂O при температуре 300 К обратимся к рис. 7. Кривая температурной зависимости скорости звука на линии насыщения жидкости в большей степени приближается к линиям тренда значений скорости звука с1, с2, с3, соответствующих условиям образования идеального одноатомного квантового газа Н-водорода, по Эйнштейну, в состоянии ненасыщенном (c_3), насыщенном (c_2) и с эффективным значением показателя адиабаты, равным 1. В случае идеального одноатомного квантового газа, по Эйнштейну, пересыщенное состояние отсутствует, одна часть атомов равновесно переходит в состояние «конденсат», а другая часть — остается в состоянии «квантовый газ». Переходом части атомов водорода в состояние идеального одноатомного квантового газа Н-водорода, по Эйнштейну, можно объяснить рассматриваемую повышенную конфигурационную активность молекул H₂O-жидкости.

Непригодность D₂O-воды для утоления жажды

При температурах в области 300 К в случае D_2O -жидкости отклонения расчетных и экспериментальных значений теплоемкости при использовании формулы (1) для расчета конфигурационной составляющей достигают –8% (см. рис. 1). Это означает, что молекулы D_2O -жидкости проявляют более высокую конфигурационную активность по сравнению с молекулами H_2O . Из оценки значений скорости звука (c_1 , c_2 , c_3) для частиц с массой атомов D-водорода следует, что D-водород в рассматриваемых условиях находится в состоянии идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [8, 22, 26–27]. Животные погибают при потреблении D_2O -жидкости и концентрированных водных рас-

творов D₂O в качестве питьевой воды [46–50]. Некоторые животные погибают от жажды, но не пьют D₂O-воду [48].

* * *

Обнаружена связь резкого повышения изохорной теплоемкости в области околокритических температур с квантовым состоянием частиц воды, которое характеризуется как идеальный одноатомный квантовый газ, по Эйнштейну. В окрестностях критической температуры в обратимом переходе «квантовый газ—конденсат» участвуют тяжелые частицы (атомы кислорода и надмолекулярные соединения воды), а в переохлажденной жидкости — легкие (водород). В рамках формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции получены соотношения, учитывающие обнаруженные явления и позволяющие с высокой точностью оценить составляющие изохорной и изобарной теплоемкостей и другие термодинамические свойства жидкого состояния воды во всем интервале температур от нуля до критической. Обнаруженные явления могут быть использованы при решении ряда научных проблем и в учебном процессе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Эйнштейн А. Квантовая теория одноатомного идеального газа // Собрание научных трудов. Т. 3. М., 1966. С. 481–488.

2. Эйнштейн А. Квантовая теория одноатомного идеального газа. Второе сообщение // Собрание научных трудов. Т. 3. М., 1966. С. 489–502.

3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975.

4. Sceats M. G., Rice S. A. A random network model calculation of free energy of liquid water // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. № 111. P. 6183–6191.

5. Путинцев Н. М. Физические свойства вещества (лед, вода, пар). Мурманск, 1995.

6. *Путинцев Д. Н., Путинцев Н. М.* Теплоемкость и тепловое расширение воды // Вестник МГТУ. 2003. Т. 6. № 1. С. 155–158.

7. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Кластеры — суть структуры жидкого состояния воды // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2007. Т. 7(26). С. 112–126.

8. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Синергетика структурных единиц и термодинамические свойства D₂O жидкости // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. Т. 9(48). С. 44–60.

9. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Особенности движения молекул и комплексообразование в водных растворах // Всерос. симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах»: Тез. докл. Красноярск, 2006. С. 192–193.

10. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Компонента инфинитных движений молекул в теплоемкости внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научн. трудов № 138. СПб., 2006. С. 74–75.

11. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Сверхмолекулярные соединения в кинетических свойствах внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научн. трудов № 134. СПб., 2002. С. 99–101.

12. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Кластеры воды как доминанта структуры внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научн. трудов № 136. СПб., 2004. С. 109–111.

13. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Непрерывное и дискретное в структуре внутренней среды организма // Материалы Научной международной конференции профессорско-

преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПбГАВМ. СПб., 2005. С. 80-81.

14. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Координационно-угловое распределение молекул воды в растворах // Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах»: Тезисы докл. Красноярск, 2006. С. 193–194.

15. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Тепловое расширение и финитные движения молекул внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научн. трудов № 138. СПб., 2006. С. 72–73.

16. Саргаева Н. П., Саргаев П. М. Структура внутренней среды организма в экстремальных условиях // Материалы Международной научной конференции профессорскопреподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПбГАВМ. СПб., 2006. С. 97–98.

17. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Особенности коммуникаций тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2006. № 2. С. 43–46.

18. *Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М.* Строение и теплоемкость тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2006. № 3–4. С. 55–58.

19. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Моделирование особенностей структуры тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2006. № 3–4. С. 59–62.

20. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Влияние тяжелой воды на теплоемкость внутренней среды организма // Материалы Международной научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПГАВМ. СПб., 2007. С. 74–75.

21. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Угловое распределение молекул тяжелой воды во внутренней среде организма // Материалы Международной научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПГАВМ. СПб., 2007. С. 75–77.

22. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Моделирование конфигурационных особенностей тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2007. № 1. С. 80–83.

23. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Компоненты конфигурационной теплоемкости тяжелой воды во внутренней среде // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научных трудов СПГАВМ № 139. СПб., 2007. С. 76–78.

24. Sargaeva N. P., Naymushin A. B., Puchkov L. V., Sargaev P. M. Liquid heavy water structure and heat capacity // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in RUS-SIA (RCCT 2007) and 10 International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Abstracts. Vol. 1. Suzdal, July 1–6, 2007. P. 119–120.

25. Sargaeva N. P., Naymushin A. B., Puchkov L. V., Sargaev P. M. Vector component in the structure of heavy water // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in RUSSIA (RCCT 2007) and 10 International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Abstracts. Vol. 1. Suzdal, July 1–6, 2007. P. 120.

26. Sargaeva N. P., Naymushin A. B., Puchkov L. V., Sargaev P. M. The nature of heat capacity distinction of liquid D_2O and H_2O // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in RUSSIA (RCCT 2007) and 10 International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Abstracts. Vol. 1. Suzdal, July 1–6, 2007. P. 121.

27. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М. Катионы тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2007. № 3. С. 47–50.

28. Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Барышев А. Н., Саргаев П. М. Критерии взаимодействия акустических полей с компонентами внутренней среды // Материалы юбилейной Международной научной конференции, посвященной 200-летию высшего ветеринарного образования в России и 200-летию СПбГАВМ. СПб., 2008. С. 81–82.

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТОЧНЫХ НАУК

29. Broadbent S. B., Hammersley J. M. Percolation processes. I. Crystals and mazes // Pros. Cambridge Phil. Soc. 1957. V. 53. Part 3. P. 629–641.

30. Займан Дж. М. Модели беспорядка. М., 1982.

31. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1982.

32. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release.

33. *Murphy D. M., Koop T.* Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications // Q. J. R. Meteorol. Soc. 2005. V. 131. P. 1539–1565.

34. Chaplin M. Water Structure and Science. 2008. http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html.

35. *Kiselev S. B., Ely J. F.* Parametric crossover model and physical limit of stability in supercooled water // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 5657–5665.

36. Johari G. P., Hallbrucker A., Mayer E. Two calorimetrically distinct states of liquid water below 150 Kelvin // Science. 1996. Vol. 273. P. 90–92.

37. *Mishima O., Stanley H. E.* The relationship between liquid, supercooled and glassy water // Nature. 1998. Vol. 396, 26 November. P. 329–335.

38. *Stanley H. E., Barbosa M. C., Mossa S., Netz P. A., Sciortino F., Starr F. W., Yamada M.* Statistical physics and liquid water at negative pressures // Physica. 2002. Vol. A 315. P. 281–289.

39. Finney J. L., Bowron D. T., Soper A. K., Loerting T., Mayer E., Hallbrucker A. Structure of a New Dense Amorphous Ice // Phys. Review Letters. 2002. VOL. 89, № 20. 20553. P. 1–4.

40. Debenedetti P. B., Stanley H. E. Supercooled and glassy water // Physics Today. June 2003. P. 40-46.

41. *Dougherty R. C.* The PVT surface of water: critical phenomena near 0.195 GPa, 182 K // Chem. Phys. 298 (2004) 307–315.

42. *Kanno H., Miyata K.* The location of the second critical point of water // Chem. Phys. Lett. 422 (2006) 507–512.

43. Brovchenko I., Geiger A., Oleinikova A. Liquid-liquid phase transitions in supercooled water studied by computer simulations of various water models. 2005. cond-mat/0503584.

44. Brovchenko I., Oleinikova A. Liquid-liquid phase transition of water in hydrophobic and hydrophilic pores. 2006. cond-mat/0606207.

45. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., 1975.

46. Anbar M., Lewitus Z. Rate of Body-Water Distribution studied with Triple Labelled Water // Nature. 1958. V. 181. P. 344.

47. Coppen A. J., Gibbons J. L. Saliva-Serum Ratios of Tritium after the Administration of Tritiated Water // Nature. 1960. V. 186. № 4726. P. 724–725.

48. *Katz, J. J., Crespi H. Y. L., Czajka D. M., Finkel A. J.* Course of deuteriation and some physiological effects of deuterium in mice // Am. J. Physiol. 1962. V. 203(5). P. 907–913.

49. Uemura T., Moritake K., Akiyama Y., Kimura Y., Shingu T., Yamasaki T. Experimental validation of deuterium oxide — mediated antitumoral activity as it relates to apoptosis in murine malignant astrocytoma cells // J. Neurosurg. 2002. Vol. 96. P. 900–908.

50. *Hatta J., Hatta T., Moritake K., Otani H.* Heavy water inhibiting the expression of transforming growth factor–1 and the development of kaolin-induced hydrocephalus in mice // J. Neurosurg. 2006. Vol. 104. P. 251–258.