

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 8, №5 (2016) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol8-5>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/27TVN516.pdf>

Статья опубликована 13.10.2016.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Кочетков А.В., Федотов П.В. Гетерогенные фазы воды // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №5 (2016) <http://naukovedenie.ru/PDF/27TVN516.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

УДК 536-3

Кочетков Андрей Викторович

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, Пермь¹
Доктор технических наук, профессор
E-mail: soni.81@mail.ru

Федотов Петр Викторович

ООО «Научно-исследовательский центр технического регулирования», Россия, Саратов
Инженер
E-mail: klk50@mail.ru

Гетерогенные фазы воды

Аннотация. На примере воды показано, что понятие «термодинамическая фаза», как вещество, находящееся в одном из фазовых состояний: твердом, жидком или газовом состоянии, являющееся устойчивым термодинамически, является идеализацией, реальные вещества пребывают в смеси фаз. Существуют гетерогенные термодинамические системы гомогенного состава. В любом состоянии в веществе присутствуют наночастицы остальных фаз. Причем такая смесь фаз является термодинамически устойчивой. Такая смесь с полным правом должна называться гетерогенной термодинамической фазой. Гетерогенные термодинамические фазы могут быть гетерогенного и гомогенного состава.

Тщательные эксперименты и теоретические соображения показывают, что в воде всегда (при любых температурах) содержатся наночастицы льда и нанопузырьки пара. Т.е., вода является гетерогенной термодинамической системой гомогенного состава.

Представленная концепция может лечь в основу флуктуационной теории термодинамических фаз в рамках статистической физики.

Ключевые слова: термодинамическая фаза; статистическая физика; статистическое распределение; термодинамические параметры; состояние; вода; лед; туман; наночастицы; микроуровень; флуктуационная теория

Введение

Принято считать, что любое вещество, помимо плазмы, может находиться в одном из трех состояний: твердом, жидком и газообразном². Эти состояния имеют названия «фазы вещества».

¹ 410022, г. Саратов, ул. Азина, д. 38 «В», кв. 4

Существуют еще и другие «фазы», которые носят название «термодинамические фазы», их отличие в том, что вещество, находящееся в одной фазе, например жидкой или газообразной, состоит из двух аллотропических соединений, отличающихся по некоторым свойствам, и которые иногда можно разделить. Пример таких фаз можно наблюдать у кислорода, который в газообразном виде может состоять из кислорода O_2 и озона O_3 . Аналогичное свойство для твердых веществ называется полиморфизмом. «В любом случае фазой называется гомогенная часть системы, отделенная от других частей видимой границей раздела фаз» [2, с. 27].

Данное определение имеет один существенный недостаток. Это определение распространяется только на гомогенные фазы, например, фаза, состоящая только из газа, или фаза, состоящая только из жидкости, и между ними должна существовать четко видимая граница раздела фаз.

Но это определение совершенно исключает из рассмотрения гетерогенные состояния термодинамической системы, не разделенные видимыми границами.

Тем самым из рассмотрения термодинамических систем исключаются истинные растворы, коллоидные растворы, аэрозоли и т.д.

Дело в том, что независимо от состава, сложного или простого, термодинамическая система должна оставаться цельным объектом изучения.

Постановка задачи

Термодинамические свойства коллоидного раствора нельзя изучать в два приема, сначала изучить отдельно термодинамические свойства растворителя (дисперсионной среды), затем свойства отдельно изучить растворенного вещества (дисперсной фазы) и считать, что термодинамические свойства раствора будут простой суммой свойств составляющих систему.

На самом деле свойства растворенного вещества могут очень отличаться от свойств раствора, а свойства растворителя меняются при внесении растворимого вещества. Например, температура плавления соли сильно отличается от температуры плавления раствора соли в воде, в тоже время температура замерзания соляного раствора не совпадает с температурой плавления чистой воды. Для изучения термодинамических свойств растворов солей надо изучать именно растворы солей, а не свойства солей и воды по отдельности. Тоже самое касается и золь (коллоидных растворов) и аэрозолей.

Обычно в литературе рассматриваются гетерогенные термодинамические гетерогенные по химическому составу. В этот класс систем входят все суспензии, золи и аэрозоли. В которых диспергирующая среда (растворитель) и дисперсная фаза представляют собой различные химические вещества, например, раствор крахмала в воде, туман – взвесь капель воды в воздухе, дым и т.д.

Существуют еще и гетерогенные термодинамические системы гомогенного состава. Например, паро-водяной туман - взвесь капель воды в водяном паре. Общим свойством приведенных примеров является отсутствие видимых границ между разными фазами (жидкой, твердой или газовой). Что противоречит определению термодинамической фазы,

² Четвертое состояние вещества в виде плазмы мы пропускаем, т.к. плазма – это состояние, когда атомы вещества ионизированы, и в этом состоянии проявляются совсем другие свойства, не присущие веществу, а именно - свойства ионов и электронов (прим. Авт.).

приведенной в учебной и научной литературе, и требует введения либо дополнения в определение, либо введения нового термина с соответствующим определением.

Обсуждение задачи

Примем следующие определения:

Гетерогенная термодинамическая система гетерогенного состава – это дисперсные системы: золи, суспензии, эмульсии и аэрозоли, в которых диспергирующая среда и дисперсная фаза являются химически разными веществами.

Гетерогенная термодинамическая система гомогенного состава - это дисперсные системы: золи, суспензии, эмульсии и аэрозоли, в которых диспергирующая среда и дисперсная фаза химически идентичны.

Любопытно, что тонкодисперсные гетерогенные системы, которые в последнее время называют с приставкой «нано»: наноэмульсии, наносуспензии, наноаэрозоли и т.д., обладают высокой седиментационной и агрегативной устойчивостью [7, с. 340]. В отличие от грубодисперсных эмульсий, суспензий и аэрозолей. Как правило, грубодисперсные эмульсии и аэрозоли не обладают повышенной седиментационной и агрегативной устойчивостью. Причина в том, что изменение размеров в сторону наноразмеров приводит к появлению особых свойств, присущих именно наноматериалам [7, с. 9].

«Седиментационная устойчивость – это способность сохранять неизменным во времени распределение наночастиц (нанокпель) по объему дисперсионной среды, т.е. способность противостоять действию сил тяжести, стремящихся вызвать осаждение наночастиц (нанокпель). Обычно наносуспензии, наноаэрозоли и наноэмульсии обладают весьма высокой седиментационной устойчивостью.

Нарушение агрегативной устойчивости наносуспензии приводит к потере их седиментационной устойчивости, так как наночастицы, увеличиваясь в размерах, проявляют меньшую активность в броуновском движении. Аналогично, образование агрегатов из наночастиц или нанокпель приводит к потере седиментационной устойчивости наноаэрозолей и наноэмульсий.

В процессе коагуляции наносуспензии могут подвергаться структурированию. Различают два вида образующихся структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. При этом структура называется конденсационной, если наночастицы аморфны, и кристаллизационной, если наночастицы являются кристаллическими» [7, с. 341].

Естественно, что гетерогенные термодинамические системы стоит различать не только по составу и входящим фазам, но и по степени устойчивости.

Существование гетерогенных термодинамических систем в природе намного более распространено, чем это принято признавать.

Примером такой гетерогенной системы является, например, испарения воды. Принято считать, что над поверхностью воды, нагретой выше температуры окружающего воздуха, поднимается пар, видимый невооруженным глазом.

На самом деле, водяной пар совершенно прозрачный и не может быть замечен глазами. Видимость испарений придает эффект Тиндаля³ существующий в случае прохождения света

³ Эффект Тиндаля — оптический эффект, рассеивание света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду (Прим. Авт).

через коллоидные растворы и аэрозоли. Т.е., испарения от воды, на самом деле, не пар, а туман - гетерогенная аэрозоль. Кстати, и марево – оптическая неоднородность воздуха, видимая как восходящие потоки воздуха над любой (сухой) нагретой поверхностью той же самой природы.

Обычная ошибка состоит в том, что, говоря о влажности воздуха, обычно представляют себе, что в воздухе содержится исключительно водяной пар (газ), на самом деле в воздухе содержится водяной туман, смесь газовой (пар) и жидкой (наночастицы воды) фаз. Процентное отношение пара и капель в тумане (точка равновесия) сильно зависит от степени нагрева. При поступлении теплоты (нагрева) капли уменьшаются в размерах (испаряются), а при охлаждении агрегируются (укрупняются). Именно поэтому при понижении температуры воздуха (похолодании) выступает густой туман, сильно понижающий видимость. Густой туман фактически состоит не из нанокапель воды, а из микрокапель. Микрокапли обладают пониженной седиментационной устойчивостью, ввиду больших размеров, и, вследствие этого легче оседают под действием гравитации, что и приводит к выпадению росы. Образование облаков происходит по тому же механизму. Облака – это сконденсированный туман в результате снижения температуры воздуха на высоте, причем кучевые облака – это «легкий туман» из микроскопических капель воды, агрегированных из нанокапель, содержащихся в воздухе. Дальнейшая агрегация приводит к появлению дождевых туч, состоящих из «тяжелого тумана», содержащих уже крупные капли, выпадающие в виде дождя.

Но, кроме образования туманов различной степени «тяжести», туман, содержащийся в воздухе, играет еще и термостабилизирующую роль. Дело в том, что для испарения капель и превращения тумана в пар затрачивается теплота испарения, т.е. при нагреве тумана, вместо увеличения температуры теплота тратится на испарение капель. А при охлаждении наоборот. Поэтому при повышенной влажности (вблизи водоемов) перепады температур меньше, а максимальные перепады температур имеют место в горах и в пустынях. Но надо понимать, что если бы вся влага в атмосфере содержалась бы в виде пара, то эффект термостабилизации был бы намного ниже. Т.к. любое изменение количества тепла любого газа приводит к изменению температуры, а изменение количества тепла для тумана, приводит к смещению точки равновесия пар-вода и только частично к изменению температуры⁴.

Марево же получается вследствие обратного процесса. А именно, над более нагретыми поверхностями воздух прогревается сильнее, нанокапли воды, содержащиеся в воздухе, уменьшаются вплоть до полного испарения (в зависимости от температуры). А изменение размера капель приводит к изменению оптической прозрачности. Т.о. получают различные оптические свойства над нагретой поверхностью и окружающими более холодными поверхностями. Эти различия в степени прозрачности и замечаются глазом как марево.

Другой пример гетерогенной термодинамической системы гомогенного состава – это холодная вода. Точнее, вода при температурах от 0°C до 4°C.

Есть очень известное свойство воды: плотность жидкой воды при температуре 0°C на 9% выше, чем плотность льда при той же температуре⁵. Веществ с таким свойством очень

⁴ Удельная теплоемкость пара - 2 кДж/кг*К; удельная теплоемкость воды – 4,2 кДж/кг*К; удельная теплота испарения – 2260 кДж/кг. Из сравнения этих цифр становится ясно, что при сообщении 22,6 Дж теплоты:

1 г воды нагреется на 5,38°C;

1 г сухого пара нагреется на 11,3°C;

1 г тумана, содержащего 1% капель воды - перейдет в сухой пар при неизменной температуре (прим. авт.).

⁵ При нуле градусов Цельсия плотность льда – 916,7 кг/м³, а плотность воды – 998, кг/м³ [3, с. 60].

мало. У большинства веществ твердая фаза тонет в жидкой. Причина такой аномалии воды в ажурном строении кристаллов льда и неполном плавлении. Кристаллы льда имеют ажурное строение, в котором много пустот. В жидкости расположение молекул воды хаотичное, но и более плотное (см. рис. 1).

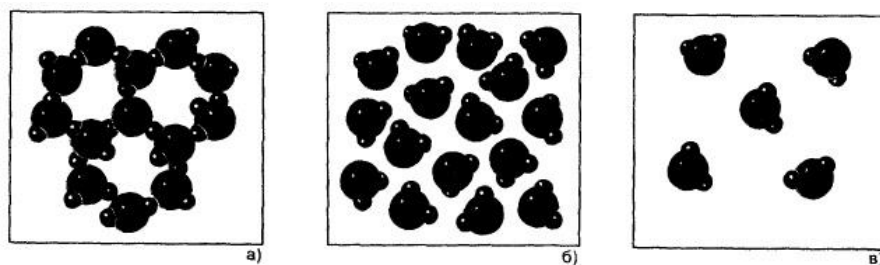


Рисунок 1. Расположение молекул воды в трех разных состояниях [8]

При нуле градусов Цельсия вопреки распространенному мнению разрушение кристаллов льда происходит не полностью. В воде остается некоторое количество кристаллов льда (с меньшей плотностью, чем у воды) в виде наночастиц. По мере плавления остаточных нанокристаллов льда, плотность воды повышается, самая высокая плотность наблюдается при 4°C, когда процесс разрушения кристаллов льда прекращается [9]. Строение воды при температурах от 0°C до 4°C характеризуется постепенным снижением содержания наночастиц льда. В указанном интервале температур вода представляет собой гетерогенную термодинамическую систему гомогенного состава, или, другими словами, коллоидный раствор нанокристаллов льда в воде.

Но кристаллические структуры в воде не разрушаются полностью при 4°C, на самом деле, некоторое минимальное количество кристаллов остается и при более высокой температуре [3].

«Распределение расстояний между атомами кислорода при температуре около 20°C дает три разных по интенсивности максимума, на длинах 2,8; 4,5 и 6,7 Å. Первый максимум соответствует значению, примерно равному длине водородной связи. Второй, меньший по амплитуде максимум, почти соответствует длине ребра в гексагональной упаковке «замороженных» молекул льда. Третий совсем слабый максимум соответствует расстоянию до более далеких соседних молекул воды. Другие максимумы отсутствуют. Однако третий максимум настолько слаб, что сделать достоверный вывод о наличии дальнего порядка в воде невозможно» [3, с. 61].

Проще говоря, большее число молекул воды при 20°C связаны между собой хаотичными водородными связями, меньшее сохраняют кристаллическую структуру ячейки льда (наночастицы), и практически исчезающее число молекул воды сохраняют пространственную структуру кристаллов льда в виде частиц крупных размеров. И все это при 20°C. Причем не только в интервале температур от 0°C до 4°C, а во всем интервале температур существования воды наблюдаются остаточные кристаллические структуры. Различия только в процентном содержании кристаллической и жидкой фаз при разных температурах и давлениях. Именно нанокристаллические частицы, растворенные в жидкой воде, являются зародышами кристаллизации при охлаждении и при 0°C кристаллы льда не зарождаются, а растут из нанозародышей.

Но в реальности ситуация еще сложнее. Гетерогенность состава воды даже не двух, а трехфазная. В состав воды кроме жидкой и кристаллической (твердой) фазы входят еще и нанопузырьки водяного пара (газа), растворенные в жидкой фазе. Растворенные в воде нанопузырьки кислорода, азота и др. газов, входящих в состав воздуха хорошо известны и

хорошо определяются химическими методами, но теми же методами невозможно выделить нанопузырьки водяного пара, т.к. они химически не отделимы от дисперсионной фазы.

Предложение считать каждую фазу не гомогенной, а гетерогенной кажется противоречит современной научной парадигме. На самом деле, только кажется.

Согласно научной и учебной литературы каждая термодинамическая система считается статистической, т.е. подчиняющейся законам математической статистики и теории вероятностей. Согласно теории статистики идеальных значений параметров не бывает, бывают средние значения со статистическими отклонениями от среднего.

Известны законы распределения Гаусса, Максвелла, Больцмана и другие, которым подчиняются большие физические системы атомов, молекул и т.д. Причем в статистической физике такие понятия как температура, энергия системы и т.д. воспринимаются не как единое значение для всех членов системы, а только как среднее, при условии, что в системе имеются и члены, у которых это значение превосходит среднее, и члены системы, у которых это значение меньше среднего. Все как в шутовском выражении «средняя температура по больнице».

Можно показать, что если большую термодинамическую систему разбить некоторое количество «ячеек» малых термодинамических систем, для каждой из которых могут быть определены термодинамические параметры, такие как температура, внутренняя энергия и т.д., то статистическое распределение параметров ячеек будет напоминать вид, приведенный на рис. 2.

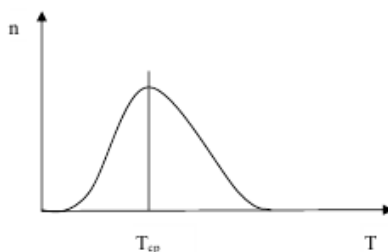


Рисунок 2. Примерный график распределения температурных полей в термодинамической системе (рис. авт.)

T – температура, n – количество ячеек имеющих определенную температуру

Теории, опирающиеся на статистическое распределение термодинамических параметров, называются флуктуационными, например, флуктуационная теория фазовых переходов.

О том, что в жидкой воде существуют мельчайшие пузырьки газовой фазы, говорят два факта, во-первых, исследования расстояния между молекулами воды, приведенные выше [3, с. 61], где указано, что даже при температуре 20°C имеется слабый максимум на 6,7 Å, что превышает и расстояния водородной связи и размеры кристаллов льда. Второе соображение в пользу существования газовой фазы в жидкости – это так называемое кипение жидкости. Обычно при невысоких температурах вода испаряется с поверхности, но при приближении к температуре кипения испарение идет по всему объему. Образующиеся макроскопические пузырьки пара поднимаются на поверхность и вода кипит. Но тщательные исследования поведения воды показывают, что вода не бывает спокойной при любых температурах. Понятие «спокойная вода» - это идеализация, наблюдаемая на макроуровне, на микроуровне в воде наблюдается постоянная и хаотичная конвекция.

«Из эксперимента и общей теории следует вывод: вода почти всегда находится в состоянии самоперемешивания... Интенсивность процесса конвекционного

самоперемешивания воды зависит от температуры, давления и граничных условий, т.е. от стенок бассейна» [3, с. 66].

Необходимо, также сказать об исследованиях Б.В. Дерягина и о существовании *плотной полимерной воды* или *аномальной воды*, названной Б.В. Дерягиным вода II.

Результаты работ Б.В. Дерягина с сотрудниками были доложены на сессии Отделения общей физики и астрономии в 1968 г. Первоначально идеи Дерягина вызвали полемику по вопросу существования аномальной воды, и даже, казалось бы, история закончилась опровержениями открытия Дерягина в 1973 г. А в 2015 г., написано буквально следующее: «В результате удалось приблизиться к пониманию механизма, создающего плотную воду, и тем самым согласиться с наличием в воде смеси из молекулярных неоднородностей разных типов, с большей и меньшей плотностью, примерно одинакового размера (1 – 2 нм)» [3, с. 66].

«Итак, вода – это динамическая система, состоящая как из отдельных молекул, так и из их кластеров, т.е. $(\text{H}_2\text{O})_n$, находящихся в состоянии динамического равновесия. На основе этих исследований можно утверждать, что вода имеет в своем составе, по крайней мере, два типа структур» [3, с. 59]. Кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ – ничто иное, как наночастицы плотной воды (по Дерягину, вода II). Но ошибка Б.В. Дерягина состояла в том, что он предполагал существование крупных массивов плотной воды, а они оказались наночастицами.

Т.о. вода (жидкая фаза) является сложной гетерогенной термодинамической фазой гомогенного химического состава. В состав «обычной» воды входят самые различные кластеры, отличающиеся разнообразными фазовыми состояниями. При этом различные фазы, входящие в состав «обычной» воды, находятся в состоянии динамического равновесия и благодаря химической однородности легко переходят друг в друга.

Обсуждение результатов

В данной статье рассматриваются вопросы, касающиеся исключительно строения воды, но т.к. это рассмотрение основывается на основополагающих принципах статистической физики, то нет никаких оснований отрицать, что статистический разброс температур и плотностей присущ не только для рассмотрения воды, но также и распространяются на все жидкости вообще, в той или иной степени.

Определение понятия «термодинамическая фаза» необходимо расширить на гетерогенные системы и узаконить возможность существования гетерогенных фаз из дисперсионных сред различного строения: твердые, жидкие, газообразные и включающие дисперсные среды, состоящие из частиц, капель, пузырьков, твердой, жидкой или газообразных субстанций.

Причем, если диспергированная фаза представлена наночастицами, то такая гетерогенная смесь может быть очень устойчивой. Но даже для неустойчивых гетерогенных систем время расслоения фаз может быть очень большим.

Необходимость такого расширенного понятия в том, что существующее определение термина «фаза» влечет за собой смысл, что гетерогенная система сама собой разделится на гомогенные фазы. Тем не менее, это часто не происходит, растворы, гели, газопылевые или воздушно-капельные и аэрозольные облака, например, при распределении жидких противогололедных составов, зачастую проявляют завидную устойчивость и отсутствие самопроизвольного разделения на отдельные гомогенные фазы. Либо происходит настолько медленно, что на время исследований их вполне можно причислить к устойчивым. Например, хорошо известно, что битум текуч как жидкость, но его текучесть настолько медленная, что битумы чаще относят к твердым веществам, чем к жидкостям.

Выводы

1. Понятие «термодинамическая фаза» является идеализированным и должно стоять в ряду понятий «идеальный газ», «идеальная жидкость» и т.д. Реальные вещества не имеют четкого разделения между фазами в результате статистических отклонений термодинамических параметров, флуктуаций, а являются гетерогенными фазами с гомогенным составом.

2. Подобные гетерогенные термодинамические фазы могут быть устойчивыми или неустойчивыми при неизменных внешних условиях. Основной фактор, влияющий на устойчивость – это размеры диспергированной фазы. Эмульсии и суспензии, включающие грубодисперсные частицы, крайне неустойчивы, а коллоидные растворы, содержащие наночастицы – устойчивые.

3. Объяснения таких природных явлений, как плотный туман (ухудшающий видимость), облака, выпадение росы, марево, термостабилизация климата при большой влажности объясняются присутствием в воздухе не водяных паров, как это принято указывать в современной учебной и научной литературе, а присутствием в атмосфере тумана, взвеси микрокапель воды в водяном паре. Различная оптическая плотность влажного воздуха и плотного тумана, кучевые облака и дождевые тучи, и т.д. объясняются размерами и концентрацией водяных капель в водяном паре. Сильная термостабилизация влажного климата объясняется изменениями скрытой теплоты при изменении процентного состава пара и водяных капель в смеси тумана.

4. Представленная концепция может лечь в основу флуктуационной теории термодинамических фаз в рамках статистической физики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dominik Marx Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations // ChemPhysChem. - 2006. - Vol. 7. - P. 1848-1870.
2. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии / Под общ. ред. Я.И. Герасимова. 2-е изд. - М.: Химия. 1963. Т. I. - 624 с.
3. Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Хижняк Е.П. Может ли существовать долговременная память воды? // УФН. Т. 184. № 1. 2014. - С. 43-74.
4. Кочетков А.В., Федотов П.В. Уточнение перечня базовых параметров термодинамического состояния газа // Интернет-журнал «Науковедение». 2016. №2. [Электронный ресурс]. URL: http://naukovedenie.ru_103TVN216.
5. Кочетков А.В., Федотов П.В. Необходимые дополнения к теории реальных газов // Интернет-журнал «Науковедение». 2016. №2. [Электронный ресурс]. URL: http://naukovedenie.ru_104TVN216.
6. Кочетков А.В., Федотов П.В. Интерпретация опытных данных по сжимаемости газов при различных условиях. Атомно-фотонный газ // Интернет-журнал «Науковедение». 2016. №2. [Электронный ресурс]. URL: http://naukovedenie.ru_130TVN216.
7. Наноматериалы и нанотехнологии // Под ред. В.Е. Борисенко и Н.К. Толочко. - Минск: Издательский центр БГУ. 2008. - 372 с.
8. Строение твердых, жидких и газообразных тел. // Интернет-ресурс: http://edufuture.biz/index.php?title=Строение_твердых,_жидких_и_газообразных_тел.
9. Электронный учебник по химии. Интернет-ресурс: // <http://www.alhimik.ru/teleclass/glava4/gl-4-2.shtml>.

Kochetkov Andrey Viktorovich

Perm national research polytechnical university, Russia, Perm
E-mail: soni.81@mail.ru

Fedotov Petr Viktorovich

JSC research center of technical regulation, Russia, Saratov
E-mail: klk50@mail.ru

Heterogeneous water phase

Abstract. On example of water it is shown that the concept "thermodynamic phase" as the substance which is in one of phase states: a firm, liquid or gas state, being steady thermodynamic, is idealization, real substances stay in mix of phases. There are heterogeneous thermodynamic systems of homogeneous structure. At any state in substance there are nanoparticles of other phases. And such mix of phases is thermodynamic steady. Such mix rightfully has to be called as a heterogeneous thermodynamic phase. Heterogeneous thermodynamic phases can be heterogeneous and homogeneous structure.

Careful experiments and theoretical reasons show that water always (at any temperatures) contains nanoparticles of ice and nanovials of steam. I.e., water is heterogeneous thermodynamic system of homogeneous structure.

The presented concept can form basis of the fluctuation theory of thermodynamic phases within statistical physics.

Keywords: thermodynamic phase; statistical physics; statistical distribution; thermodynamic parameters; state; water; ice; fog; nanoparticles; microlevel; fluktatsionny theory