

НАНОСТРУКТУРНОЕ СТРОЕНИЕ ВОДЫ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Стеценко В.Ю.

Стеценко Владимир Юзэфович – доктор технических наук,
Институт технологии металлов НАН Беларуси, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь,
г. Могилев, Республика Беларусь

Аннотация: в статье расчетным путем, используя метод теории вероятностей, показано, что в воде статистически могут образовываться кластеры, состоящие только из трех или четырех молекул. Установлено, что вода является двухфазной дисперсной равновесной термодинамической системой, состоящей на 13% из молекул воды и на 87% – из нанокристаллов льда. Процесс кристаллизации воды является наноструктурным. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы. Затем из них и молекул воды формируются центры кристаллизации. Из этих центров, структурообразующих нанокристаллов и молекул воды образуются кристаллы льда. Особенности кристаллизации воды можно объяснить ее наноструктурным строением и способностью атмосферного воздуха хорошо растворяться в воде и адсорбироваться ее нанокристаллами. Адсорбированные молекулы воздуха препятствуют объединению нанокристаллов льда в центры кристаллизации, что увеличивает переохлаждение воды. На кристаллизацию воды большое влияние оказывают пузырьки воздуха, которые выделяются на дендритных кристаллах льда. Эти пузырьки снижают степень разветвленности кристаллов льда и уменьшают скорость кристаллизации воды. Установлено, что звуки способствуют удалению пузырьков воздуха с формирующихся дендритных кристаллов льда. Поэтому музыка может влиять на их морфологию.

Ключевые слова: структура воды, кристаллизация, нанокристаллы льда, адсорбция, пузырьки воздуха, молекулы воды.

NANOSTRUCTURAL STRUCTURE OF WATER AND FEATURES OF ITS CRYSTALLIZATION

Stetsenko V.Yu.

Stetsenko Vladimir Yuzefovich – Doctor of Technical Sciences,
INSTITUTE OF METAL TECHNOLOGY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS, ASSOCIATION
OF FOUNDRYMEN AND METALLURGISTS OF THE REPUBLIC OF BELARUS,
MOGILEV, REPUBLIC OF BELARUS

Abstract: the article shows by calculation, using the method of probability theory, that clusters consisting of only three or four molecules can statistically form in water. It has been established that water is a two-phase dispersed equilibrium thermodynamic system consisting of 13% water molecules and 87% ice nanocrystals. The water crystallization process is nanostructural. First, structure-forming nanocrystals are formed. Then crystallization centers are formed from them and water molecules. Ice crystals are formed from these centers, structure-forming nanocrystals and water molecules. The peculiarities of water crystallization can be explained by its nanostructural structure and the ability of atmospheric air to dissolve well in water and be adsorbed by its nanocrystals. The adsorbed air molecules prevent the ice nanocrystals from combining into crystallization centers, which increases the supercooling of water. The crystallization of water is greatly influenced by air bubbles that are released on dendritic ice crystals. These bubbles reduce the degree of branching of ice crystals and reduce the rate of crystallization of water. It has been established that sounds contribute to the removal of air bubbles from the forming dendritic ice crystals. Therefore, music can influence their morphology.

Keywords: water structure, crystallization, ice nanocrystals, adsorption, air bubbles, water molecules.

УДК 543.39: 665.081

Вода является основным компонентом живых организмов на Земле. Поэтому многие считают, что вода – основа биологической жизни. Поскольку жизнь является тайной, то воде приписывают свойства живых организмов, исходя из особенностей ее кристаллизации. Эти особенности определяются структурой воды. Кроме этого, процессы кристаллизации воды и металлов аналогичны. Вода часто используется в качестве модельной жидкости для физического моделирования литейных процессов.

Принято считать, что вода имеет кластерную структуру, состоящую в основном из случайно образующихся (статистических) льдоподобных кластеров, имеющих время жизни 10^{-10} – 10^{-11} с [1]. Образование кластеров является случайным процессом, поэтому время образования кластеров в воде можно определить с помощью теории вероятностей. Каждый кластер воды состоит из n молекул воды.

Вероятность того, что одна молекула воды займет место среди n молекул воды равна n^{-1} . Вероятность события, в котором n молекул воды займут места среди n молекул воды в кластере, равна n^{-n} . Тогда время образования кластера воды (τ_n), состоящего из n молекул воды, будет определяться следующим уравнением:

$$\tau_n = \tau_1 \cdot n^n, \quad (1)$$

где τ_1 – время перескока одной молекулы воды.
Значение τ_1 определяется следующим уравнением:

$$\tau_1 = \frac{d_1}{v_1}, \quad (2)$$

где d_1 – диаметр действия молекулы воды; v_1 – средняя скорость молекул воды.

Величина d_1 равна 0,280 нм [1]. Будем считать свободные молекулы в воде идеальным газом. Тогда значение v_1 определяется следующим уравнением [2]:

$$v_1 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура воды; m_1 – масса молекулы воды, равная $3 \cdot 10^{-26}$ кг [3].

Принимаем $T = 300$ К. Тогда из (3) получаем $v_1 = 610$ м/с. Подставляя величины d_1 и v_1 в уравнение (2), получим $\tau_1 = 4,6 \cdot 10^{-13}$ с. Тогда имеем следующую расчетную формулу для определения времени образования кластера воды при температуре 300 К:

$$\tau_n = 4,6 \cdot 10^{-13} n^n. \quad (4)$$

Определим, какие кластеры могут образовываться в воде при температуре 300 К за время τ_n , равное 10^{-10} – 10^{-11} с. Подставляя величины τ_n в формулу (4), решая полученное уравнение относительно n , получаем n , равные 4 или 3 молекулам воды. Следовательно, за время 10^{-10} – 10^{-11} с в воде статистически могут образовываться только кластеры, состоящие из 4 или 3 молекул воды. Для образования минимального льдоподобного кластера гексагональной формы необходимо 12 молекул воды. Поэтому говорить о кластерной структуре воды не имеет смысла.

Экспериментально установлено, что средняя скорость в воде броуновской частицы размером 1 мкм составляет 0,35 мкм/с [4]. Расчетным путем показано, что для этого необходимо, чтобы в броуновскую частицу ударяли не молекулы воды, а нанокристаллы, состоящие из 24 молекул каждый [5]. Поэтому следует считать, что в воде стабильно существуют нанокристаллы льда, на которые распадаются кристаллы льда при их плавлении. Это подтверждается тем, что толстые слои воды и льда имеют одинаковый голубой цвет. Кроме этого, вода имеет экстремум (максимум) плотности при 277 К, что свидетельствует о структурном превращении в воде и стабильном существовании в ней нанокристаллов льда. На фазовой диаграмме этот процесс не отмечается, поскольку он происходит в равновесных условиях и без теплового эффекта.

Методом молоткового рентгеновского рассеяния (SAXS) было установлено, что в воде на наноуровне присутствует неоднородность плотности [1]. Это свидетельствует в пользу наноструктурного строения воды.

Удельная теплота сублимации (молекуляризации) льда составляет 2600 кДж/кг, а удельная теплота его плавления равна 340 кДж/кг [3]. Это означает, что после расплавления льда молекуляризуется только 13% его кристаллов, а остальные кристаллы распадаются на нанокристаллы льда. Следует считать, что вода состоит на 13% из молекул и на 87% – из нанокристаллов льда.

Наличие молекул и нанокристаллов, имеющих глобулярную форму с минимальной межфазной поверхностной энергией, создает в термодинамической системе дополнительное лапласовское давление. В таких условиях уравнение правила фаз будет иметь следующий вид [6]:

$$\Phi = K - C + 2, \quad (5)$$

где Φ – число фаз; K – количество компонентов; C – число степеней свободы.

Для воды $K = 1$; $C = 1$; $\Phi = 2$. Воды является двухфазной равновесной термодинамической системой. В ней одна фаза – это нанокристаллы льда, а другая – молекулы воды (молекулярный газ). Последние обеспечивают воде высокие текучесть и упругость пара.

Термодинамическую стабильность нанокристаллов льда в воде обеспечивает линейная зависимость удельной поверхностной энергии нанокристалла от радиуса его кривизны [7]. В этом случае повышение дисперсности термодинамической системы будет снижать ее энергию Гиббса. В результате в воде в равновесном состоянии будут находиться нанокристаллы льда, имеющие максимальную поверхностную энергию, и молекулы воды.

Кристаллизация воды имеет следующие особенности:

- вода замерзает с увеличением объема;
- при одинаковых условиях охлаждения горячая вода затвердевает быстрее холодной [8];
- вода может переохлаждаться более чем на 40 К и быстро кристаллизоваться после встряхивания бутылки с переохлажденной водой или удара по этой бутылке [1, 9];
- при кристаллизации воды музыка влияет на форму кристаллов льда таким образом, что с увеличением громкости и (или) снижением частоты звука дендритные кристаллы льда становятся более разветвленными [10].

Объяснить особенности кристаллизации воды можно, исходя из ее наноструктурного строения. Лед имеет достаточно рыхлую гексагональную кристаллическую решетку ($a = 0,782$ нм, $c = 0,736$ нм), в узлах которой находятся молекулы воды с максимальным размером 0,264 нм [11, 12]. В поры кристаллической решетки льда свободно проникают молекулы кислорода и азота атмосферного воздуха (воздуха), имеющие максимальные размеры 0,264 нм и 0,248 нм соответственно [11]. Поэтому растворимость воздуха в воде относительно велика, благодаря чему в водной среде живут многие живые организмы.

Экспериментальным путем установлено, что величина расширения льда, при затвердевании воды, пропорциональна концентрации растворенного в ней воздуха [13]. Это можно объяснить тем, что выделяющийся воздух оказывает давление на окружающую среду, заставляя ее расширяться. Это одна из основных причин расширения воды при ее замерзании. Если не теплоизолировать верхнюю часть бутылки с водой, то вода на мениске относительно быстро затвердевает с образованием толстой и прочной корки. Это препятствует выходу воздуха и приводит к возрастанию его давления в бутылке. В этом случае образующийся лед будет расширяться в основном от центра к периферии, что приводит к трещинам и разрушению не только бутылки, но и ледяной отливки (рис. 1).



Рис. 1. Отливки из льда, затвердевшие в морозильной камере при 253 К: левая – без теплоизоляции верхней части бутылки с водой; правая – с теплоизоляцией верхней части бутылки с водой.

Если теплоизолировать верхнюю часть бутылки с водой, то выделяющийся воздух будет беспрепятственно уходить из бутылки. В этом случае трещины не образуются, а бутылка и ледяная отливка остаются невредимыми (рис. 1). Направленное затвердевание отливки оказывает существенное влияние на ее расширение.

Концентрация воздуха, растворенного в воде, с повышением ее температуры существенно снижается. При 283 К растворимость кислорода в воде составляет $11,3 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, а при 353 К – $2,9 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ [14].

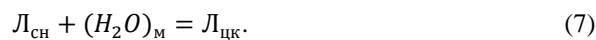
Пузырьки воздуха тормозят процесс кристаллизации воды. Нагревание воды приводит к ее дегазации, которая снижает интенсивность выделения на фронте затвердевания пузырьков воздуха. Поэтому при одинаковых условиях охлаждения горячая вода затвердевает быстрее холодной, в которой выше концентрация воздуха [13]. Низкое содержание воздуха в горячей воде способствует ее быстрому затвердеванию на морозном воздухе с образованием мелких кристаллов льда.

В очень холодной (ледяной) чистой воде самая высокая концентрация растворенного кислорода. Поэтому чистая и очень холодная вода, взятая из ледяной проруби или водоема в религиозный праздник «Крещение», может оказывать биологическое воздействие на человека.

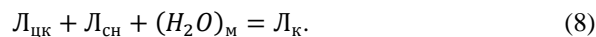
При плавлении льда его кристаллы (L_k) распадаются на нанокристаллы льда (L_n) и свободные молекулы воды – $(H_2O)_m$ [5]. Процесс кристаллизации воды является наноструктурным и происходит аналогично наноструктурной кристаллизации металлов [15]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы льда (L_{cn}) согласно следующей реакции:



Затем образуются центры кристаллизации ($L_{цк}$) кристаллов льда:



Заканчивается процесс кристаллизации воды формированием L_k по следующей реакции:



Молекулы воздуха хорошо растворяются в воде, а значит, хорошо адсорбируются нанокристаллами льда [6]. Воздух, адсорбированный нанокристаллами льда, препятствует их объединению в $L_{цк}$. Это основная причина переохлаждения воды при ее затвердевании. Если хорошо встряхнуть бутылку с переохлажденной водой или ударить по этой бутылке, то произойдет интенсивная десорбция молекул воздуха с нанокристаллов льда. Об этом свидетельствуют пузырьки воздуха, появляющиеся при встряхивании или ударе бутылки с переохлажденной водой. Освободившиеся от адсорбционной блокировки нанокристаллы льда, согласно реакции (7), интенсивно объединяются в $L_{цк}$, что приводит к быстрой кристаллизации воды.

Согласно реакции (8), на процесс формирования кристаллов льда большое влияние будут оказывать пузырьки воздуха, выделяющиеся при кристаллизации воды. Кристаллы льда имеют дендритную форму. Пузырьки воздуха, выделяющиеся на дендритных кристаллах льда, определяют степень их разветвленности. Чем выше концентрация воздуха в воде (холодная, чистая вода), тем менее разветвленными формируются дендритные кристаллы льда. При этом они имеют, как правило, симметричную форму [10] (рис. 2).

И наоборот, чем меньше концентрация воздуха в воде (теплая, грязная вода), тем более разветвленными формируются дендритные кристаллы льда. При этом они имеют, как правило, несимметричную форму [10] (рис. 3).

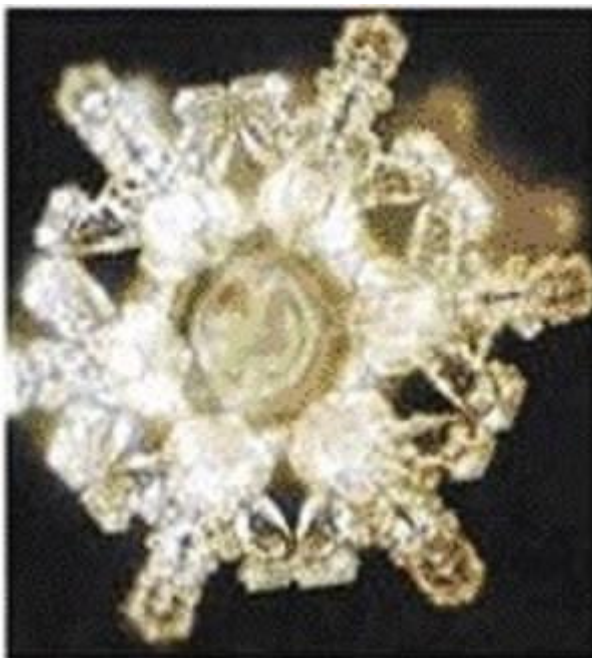


Рис. 2. Кристаллы льда воды из горного источника

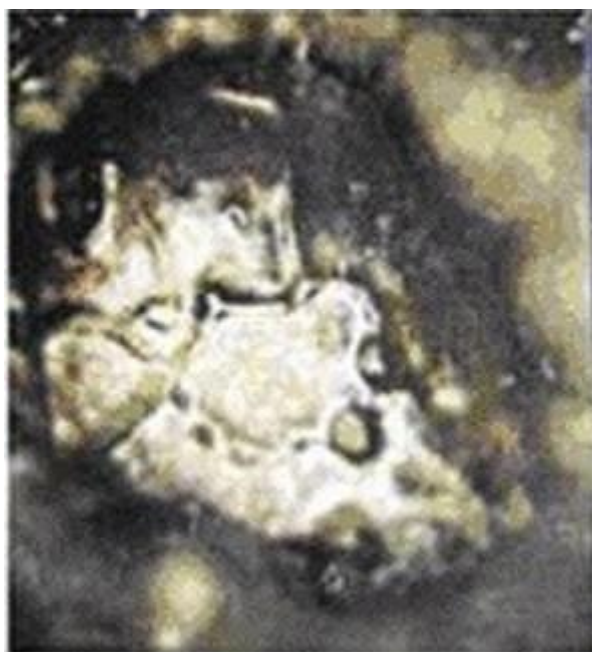


Рис. 3. Кристаллы льда воды из водохранилища

Пузырьки воздуха, формирующиеся на дендритных кристаллах льда, могут интенсивно удаляться при внешнем воздействии на процесс кристаллизации воды. Таким воздействием являются акустические волны (звук): слова, музыка и т. п. Для определения влияния музыки на процесс удаления формирующихся пузырьков газа, растворенного в воде, был проведен следующий эксперимент. В чашку Петри диаметром 0,09 м наливали газированную чистую воду. Толщина слоя воды в чашке составляла 0,012 м. Пузырьки газа образовывались на внутренней поверхности чашки Петри и удалялись, всплывая на поверхность воды. Интенсивность удаления пузырьков газа определялась по количеству всплывших пузырьков за 30 с. Было установлено, что музыка средней громкости (50 дБ), в зависимости от времени выдержки газированной воды в чашке Петри, повышала интенсивность удаления пузырьков газа на 50–20% по сравнению с процессом дегазации без музыки. Поэтому в результате эксперимента установлено, что музыка влияет на форму дендритных кристаллов льда при кристаллизации воды.

Влияние звука на кристаллизацию воды можно определить по величине звукового давления (P), согласно следующему уравнению [3]:

$$P = P_0 \cdot 10^{\frac{L}{20}}, \quad (9)$$

где L – громкость звука в децибелах (дБ); P_0 – стандартный порог слышимости.

При частоте звука 1000 Гц $P_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Па, а при частоте звука 160 Гц – $2 \cdot 10^{-4}$ Па [3]. Поэтому с увеличением громкости звука и (или) снижением его частоты величина звукового давления акустической волны будет увеличиваться. Это приведет к повышению интенсивности удаления пузырьков воздуха с формирующихся дендритных кристаллов льда и увеличению их разветвленности при кристаллизации воды. Увеличение громкости звука и (или) снижение его частоты будет уменьшать время затвердевания воды.

Очень шумный звук имеет громкость 80 дБ. При частоте 160 Гц такой звук создает давление, согласно уравнению (9), равное всего 2 Па. Это очень малая величина, которая не может оказывать разрушающее воздействие на кристаллы льда, но будет значительно повышать интенсивность удаления пузырьков воздуха с формирующихся дендритных кристаллов льда при кристаллизации воды.

Заключение

Броуновское движение является экспериментальным подтверждением наноструктурного строения воды. Она на 13% состоит из молекул и на 87% – из нанокристаллов льда.

Особенности кристаллизации воды можно объяснить ее наноструктурным строением и способностью атмосферного воздуха хорошо растворяться в воде и адсорбироваться ее нанокристаллами.

Величина расширения льда, при затвердевании воды, пропорциональна концентрации растворенного в ней воздуха, которая существенно снижается при повышении температуры воды.

Горячая вода затвердевает быстрее холодной, потому что в горячей воде меньше концентрация воздуха. Его пузырьки, выделяющиеся на кристаллах льда, уменьшают скорость кристаллизации воды.

Большое переохлаждение чистой воды происходит в результате блокирующего действия адсорбированного воздуха, который препятствует объединению нанокристаллов льда в центры кристаллизации. Встряхивание бутылки с переохлажденной водой приводит к десорбции молекул воздуха и ускоренной кристаллизации воды.

Пузырьки воздуха, выделяющиеся на дендритных кристаллах льда, снижают степень разветвленности этих кристаллов. Музыка повышает интенсивность удаления пузырьков воздуха и способна влиять на форму дендритных кристаллов льда при кристаллизации воды.

Увеличение громкости звука и (или) снижение его частоты ускоряют удаление пузырьков воздуха с дендритных кристаллов льда и увеличивают разветвленность этих кристаллов.

Вода не обладает энергоинформационными свойствами.

Список литературы / References

1. *Захаров С.Д., Мосягина И.В.* Кластерная структура воды (обзор): препринт. М.: Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 2011. 24 с.
2. *Трофимова Т.И.* Курс физики. М.: Академия, 2007. 560 с.
3. *Аксенович Л.А., Зенькович В.И., Фарино К.С.* Физика в средней школе. Минск: Аверсэв, 2010. 1102 с.
4. Физическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. 704 с.
5. *Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.* О броуновском движении в жидкостях // *Литье и металлургия*. 2020. № 4. С. 75–77.
6. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. 688 с.
7. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
8. *Kell G.S.* The Freezing of Hot and Cold Water // *American Journal of Physics*. AIP Scitation. 1969. Vol. 37. No. 5. P. 564–565.
9. *Амелюшкин И.* Сверххолодная вода // *Квант*. 2013. № 4. С. 27–28.
10. *Ловлин Н.М.* Свойства воды. Информационная память воды // *Старт в науке*. 2017. № 6. С. 88–99.
11. Свойства элементов. Физические свойства. Справочник. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
12. Физико-химические свойства окислов: справочник / *Под ред. Г.В. Самсонова*. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
13. *Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.* Методика физического моделирования макропроцессов затвердевания отливок на прозрачных моделях и жидкостях // *Литье и металлургия*. 2021. № 1. С. 53–55.
14. *Толстой М.Ю., Шишелова Т.И., Шестов Р.А.* Исследование растворимости кислорода // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. № 1. С. 86–90.
15. *Стеценко В.Ю.* Структура и кристаллизация жидких металлов // *Сталь*. 2024. № 10. С. 5–7.