



УДК 543.39: 665.081

СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru.

Расчетным путем с использованием метода 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.

STRUCTURE AND CRYSTALLIZATION OF WATER

V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru.

By calculation, using the method of probability theory, it is shown 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 nanostructured. 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. Adsorbed air molecules prevent the integration of ice nanocrystals 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.

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, которые определяются структурой воды. Кроме того, 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 с временем жизни 10^{-10} – 10^{-11} с [1]. Образование кластеров – случайный процесс, поэтому его время можно определить с помощью теории вероятностей. Каждый кластер воды состоит из n молекул. Вероятность того, что одна молекула воды займет место среди n молекул равна n^{-1} . Вероятность события, в котором n молекул воды займут места среди n молекул в кластере, равна n^{-n} . Тогда время образования кластера воды (τ_n), состоящего из n молекул, определяется уравнением:

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

где τ_1 – время перескока одной молекулы воды.

Значение τ_1 определяется 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 как [2]:

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

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

Принимаем $T = 300$ К. Тогда из (3) получаем $v_1 = 610$ м/с. Подставляя величины d_1 и v_1 в (2), получаем $\tau_1 = 4,6 \cdot 10^{-13}$ 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 (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. Для образования минимального льдоподобного кластера гексагональной формы необходимо 12 молекул. 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 того, 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 молотого рентгеновского рассеяния (SAXS) установлено, что в воде на наноуровне присутствует неоднородность плотности [1]. Это свидетельствует в пользу ее наноструктурного строения.

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 молекуляризируется только 13% его кристаллов, а остальные 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 $K = 1$, $C = 1$, $\Phi = 2$. Вода 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, имеющие максимальные размеры 0,264 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). Если теплоизолировать верхнюю часть бутылки с водой, то выделяющийся воздух будет беспрепятственно уходить. В этом случае трещины не образуются, а бутылка и ледяная отливка остаются невредимыми (рис. 1). Направленное затвердевание отливки оказывает существенное влияние на ее расширение.



Рис. 1

Концентрация растворенного в воде воздуха 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 ледяной чистой воде самая высокая концентрация растворенного кислорода. Поэтому такая вода, взятая из 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)_м [5]. Процесс кристаллизации воды является наноструктурным и происходит

аналогично наноструктурной кристаллизации металлов [15]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы льда ($L_{сн}$) согласно реакции:



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



Заканчивается процесс формированием $L_{к}$:



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 большого переохлаждения воды при ее затвердевании. Если хорошо встряхнуть бутылку с переохлажденной водой или ударить по ней, то произойдет интенсивная десорбция молекул воздуха с нанокристаллов льда. Об этом свидетельствуют появляющиеся пузырьки воздуха. Освободившиеся от адсорбционной блокировки нанокристаллы льда, согласно реакции (7), интенсивно объединяются в $L_{цк}$, что приводит к быстрой кристаллизации воды.

Согласно (8), на процесс формирования кристаллов льда большое влияние оказывают 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), 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), тем более разветвленными формируются дендритные кристаллы льда. При этом они имеют, как правило, несимметричную форму [10] (рис. 3).



Рис. 2



Рис. 3

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, 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 определяли по количеству всплывших пузырьков за 30 с. 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 уравнению [3]:

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

где L – громкость звука, дБ; P_0 – стандартный порог слышимости.

При частоте звука 1000 Гц $P_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Па, при 160 Гц $P_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ 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 будут уменьшать время затвердевания воды.

Очень шумный звук имеет громкость 80 дБ. При частоте 160 Гц он создает давление всего 2 Па (уравнение (9)). 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.

Выводы

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

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

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

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

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

6. 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.

7. Вода не обладает энергоинформационными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров, С. Д. Кластерная структура воды (обзор) / С. Д. Захаров, И. В. Мосягина. – М.: Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 2011. – 24 с.
2. Трофимова, Т. И. Курс физики / Т. И. Трофимова. – М.: Академия, 2007. – 560 с.
3. Аксенович, Л. А. Физика в средней школе / Л. А. Аксенович, В. И. Зенькович, К. С. Фарино. – Минск: Аверсэв, 2010. – 1102 с.
4. Физическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 704 с.
5. Марукович, Е. И. О броуновском движении в жидкостях / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 4. – С. 75–77.
6. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
7. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
8. Kell, G. S. The freezing of hot and cold water / G. S. Kell // American Journal of Physics. AIP Scatation. – 1969. – Vol. 37, no. 5. – P. 564–565.
9. Амелюшкин, И. Сверххолодная вода / И. Амелюшкин // Квант. – 2013. – № 4. – С. 27–28.
10. Ловлин, Н. М. Свойства воды. Информационная память воды / Н. М. Ловлин // 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. Методика физического моделирования макропроцессов затвердевания отливков на прозрачных моделях и жидкостях / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 1. – С. 53–55.
14. Толстой, М. Ю. Исследование растворимости кислорода / М. Ю. Толстой, Т. И. Шишелова, Р. А. Шестов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 1. – С. 86–90.
15. Марукович, Е. И. Наноструктурная кристаллизация металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 2. – С. 23–26.

REFERENCES

1. **Zakharov S.D., Mosyagina I.V.** *Klasternaya struktura vody (obzor)* [Cluster structure of water (review)]. Moscow, Physical Institute named after P.N. Lebedeva RAS Publ., 2011, 24 p.
2. **Trofimova T.I.** *Kurs fiziki* [Physics course]. Moscow, Akademiya Publ., 2007, 560 p.
3. **Aksenovich L.A., Zenkovich V.I., Farino K.S.** *Fizika v srednej shkole* [Physics in secondary school]. Minsk, Aversev Publ., 2010, 1102 p.
4. *Fizicheskaya enciklopediya. T. I.* [Physical encyclopedia. Vol. 1]. Moscow, Sovetskaya enciklopediya, 1988, 704 p.
5. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Y., Stetsenko A.V.** O brounovskom dvizhenii v zhidkostyah [About brownian movement in liquids]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 4, pp. 75–77.
6. **Zhukhovitsky A.A., Shvartsman L.A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
7. **Rusanov A.I.** *Fazovye ravnovesiya i poverhnostnye yavleniya* [Phase equilibria and surface phenomena]. Leningrad, Himiya Publ., 1967, 388 p.
8. **Kell G.S.** The freezing of hot and cold water. *American Journal of Physics*. AIP Scatation, 1969, vol. 37, no. 5, pp. 564–565.
9. **Amelyushkin I.** Sverhkhokolodnaya voda [Ultracold water]. *Kvant = Quantum*, 2013, no. 4, pp. 27–28.
10. **Lovlin N.M.** Svoystva vody. Informacionnaya pamyat' vody [Properties of water. Information memory of water]. *Start v nauke = Start in science*, 2017, no. 6, pp. 88–99.
11. *Svoystva elementov. Fizicheskie svoystva: spravochnik Ch. 1* [Element properties. Physical properties: reference book. Part 1]. Moscow, Metallurgy, 1976, 600 p.
12. **Samsonov G.V. (ed.)** *Fiziko-himicheskie svoystva okislov: spravochnik* [Physico-chemical properties of oxides: reference book]. Moscow, Metallurgy Publ., 1978, 472 p.
13. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Y., Stetsenko A.V.** Metodika fizicheskogo modelirovaniya makroprocessov zatverdevaniya otlivok na prozrachnyh modelyah i zhidkostyah [Method of physical simulation of macro processes of solidification of castings on transparent models and liquids]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 1, pp. 53–55.
14. **Tolstoy M. Yu., Shishelova T.I., Shestov R.A.** Issledovanie rastvorimosti kisloroda [Study of oxygen solubility]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya = News of universities. Applied chemistry and biotechnology*, 2015, no. 1, pp. 86–90.
15. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Y., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructural crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.