# Структура воды: новые экспериментальные факты

А.Н.Смирнов

e-mail <u>a.n.smirnov@mail.ru</u>

Возможность генерации акустических колебаний при любых химических реакциях и физико-химических процессах вытекает из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики:

# $dG = pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq + \sigma ds + \dots$

G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; p – давление; σ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности;

µ*і* – химический потенциал компонента; *n* – количество молей компонента; φ – электрический потенциал; *q* – электрический заряд.

Наряду с широко известными процессами прямого превращения химической энергии в электрическую ( $\varphi dq$ ), тепловую (TdS) и электромагнитную, должно происходить непосредственное превращение её в механическую работу (pdV). Какой процесс будет преобладать определяется условиями.

#### Акустические сигналы при растворении гидроперита



#### Сигнал акустической эмиссии (время мкс; амплитуда dB)



# Акустическая эмиссия при добавлении 0.1 мл различных реагентов в дистиллированную воду

| Параметры   | Добавляемое вещество            |                                   |                                     |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| акустической эмиссии  | Дистиллированная<br>вода 0,1 мл | Серная<br>кислота 0,1 мл<br>конц. | Уксусная<br>кислота<br>0,1 мл конц. |
| Продолжительность<br>генерации акустических<br>импульсов, с | 1,5                             | 100                               | 8                                   |
| Сумма импульсов АЭ  | 6                               | 5 000                             | 40                                  |
| Активность АЭ, кол-во<br>импульсов /с                       | до б                            | до 300                            | до 25                               |
| Амплитуда, дБ   | 35                              | 51.25                             | 48.5                                |
| Энергия, дБ   | 71.6                            | 94.5                              | 86                                  |
| Выбросы, количество<br>осцилляций/с                         | 10                              | 326.5                             | 93.75                               |
| Длительность сигнала,<br>мкс                                | 557                             | до 65000                          | до 5000                             |
| Время нарастания, мкс                                       | 102                             | 2875                              | 267.5                               |

5

# Акустическая эмиссия при растворении в воде различных солей

| Измеряемый параметр    | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KCI        |
|------------------------|---------------------------------|------------|
| Суммарный счет         |                                 |            |
| импульсов АЭ, имп.     | 3320                            | 1100       |
| Активность АЭ, имп./с  | 96 — макс.                      | 32 — макс. |
| Амплитуда, дБ          | 33—41                           | 38—40      |
| Энергия, относит ед.   | 62—80                           | 63—75      |
| Длительность, мкс      | ~400                            | 100—1000   |
| Время нарастания       | ~50                             | 600 — макс |
| амплитуды, мкс         |                                 |            |
| Число осцилляций, имп. | 30 — макс                       | 20 — макс  |

#### Растворение серной кислоты



# Схема экспериментальной установки для изучения сигналов акустической эмиссии (АЭ).



Акустико-эмиссионный комплекс A-Line32; Эксперименты проводились одновременно на нескольких объектах для получения достоверной информации.

# Изменение амплитуды сигналов АЭ и температуры воды в процессе таяния льда



## Оптический метод



1 - лазер, 2- оптическая система, 3-кювета, 4-держатель, 5-объект, 6-экран.

### Растворение спирта в воде.





### Изменение структуры воды с температурой.



4ºC







80<sup>0</sup>C

#### «Структура гексана»



 Ряд фактов свидетельствует о том, что в воде могут существовать гигантские упорядоченные структуры (ФЕСЕНКО ; ИВАНИЦКИЙ и др.).



# Структура воды при максимально достигнутом увеличении.

#### Затопленная струя воды



## Mass Transfer •Water is transported through the bridge



Взаимодействие электродов с разными зарядами с водной поверхностью.





Отрицательный электрод

Схема ориентации СНМ комплексов образующих парящий водяной мостик в электростатическом поле.

Размерные спектры супранадмолекулярных комплексов бидистиллированной воды.



мкм

19

# Изменения размерных спектров супранадмолекулярных комплексов воды в зависимости от рН и ионной силы растворов.



20

#### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Возникновение сигналов АЭ в талой воде можно объяснить структурными перестройками, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными ранее нами акустическими и оптическими методами.

Наличие супранадмолекулярных комплексов в воде подтверждается также классическим методом термического анализа, разработанным академиком Н.С.Курнаковым с сотрудниками и недавно успешно использованным нами применительно к водным растворам.



Охлаждение воды



Температура, °С.

Относительное изменение температры при нагревании воды.

#### Изменения размерных спектров супранадмолекулярных комплексов

талой воды во времени



#### Изменения содержания супранадмолекулярных комплексов в

#### талой воде во времени



## Структура воды

АЭ в процессе таяния льда





#### ТЕРМИЧЕСКИЙАНАЛИЗ



 $dG = pdV - TdS + \sum \mu i dni + \varphi dq + \sigma ds + \dots$ 

Влияние температуры на структуру воды.





20ºC





Автор выражает благодарность: д.ф-м.н., А.В. Савину,к.б.н. Е.В. Успенской, д.т.н.Д.М.Кузнецову,д.б.н.А .В.Сыроешкину, инженерам И.В.Гордеевой и Е.А. Власенко и всем сотрудникам оказавшим помощь в проведении исследований.



# Благодарю за внимание!

Дополнительные материалы

Вода +спирт







#### Действительно вода- драгоценный дар природы, обеспечивающий жизнь на Земле.



Стоимость литра бутылированной воды прерышает стоимость 1л бензина. Уже сечас вода определяет геополитику.

- Сложная организация структуры воды как единого ансамбля, включающего в себя СНМ-комплексы, приводит к тому, что свойства водной системы не оказываются простой суммой свойств отдельных структурных элементов, а возникает новое качество — свойство кооперативности. В таком ансамбле отдельные структурные элементы могут менять свою форму и размеры согласованно, система как бы испытывает бесконечные структурные переходы.
- При построении различных моделей жидкой воды опускается факт постоянного наличия в ней гидратированных ионов водорода и гидроксила в количестве 6,02•10 <sup>16</sup> л<sup>-1</sup>. По нашему мнению, эти ионы играют решающую роль в создании структуры воды. Они образуют как бы динамическую сверхрешетку из СНМ-комплексов и благодаря дальнодействию электростатических сил обеспечивают стабилизацию ансамбля и его чуткое реагирование на любые внешние воздействия (электромагнитные, акустические, тепловые и др.).

## Влияние состава на структуру воды

СНМ комплексы в различных водных растворах



**1** – дистиллированная вода. **2** – препарат природной минеральной воды «Боржоми». **3** – 70% спиртовая настойка.

### Сеть СНМ-комплексов в дистиллированной воде



# Зависимость теплоемкости воды от температуры



# Зависимость плотности воды от температуры



## График зависимости β от Т



# Температурная зависимость скорости звука в воде







#### Относительное изменение температры при нагревании воды.



Исследовались следующие образцы:

- а) дистиллированная пирогенная вода, очищенная с помощью системы MilliQ (Academica), очистку проводили за сутки до исследования;
- б) смесь вода-этанол, воду и этанол (х.ч.) фильтровали через ядерные фильтры (Дубна) с диаметром пор 0,2 мкм и исследовали через 24 час.
- в) препарат латексных сфер (Ø 6 мкм) для флуоцитометрии был получен от фирмы «IDC»;
- г) тяжелая вода (99,9%, ТУ 95-1893-89).

- Вследствие сравнительно небольшой концентрации СНМкомплексов в объемной («континуальной») воде и их невысокой подвижности, небольшого различия в упаковке молекул по сравнению с «континуальной» водой, а также из-за сравнительно больших размеров СНМ-комплексов воды современные методы структурного анализа малоэффективны для их исследования.
- Измерениея методом светорассеяния не могут дать прямой информации по колебательно усредненной структуре жидкости. Измерения углового распределения рассеянного света дают информацию только об объемных свойствах воды [Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Химия 19. Развиваемые нами представления о существовании СНМкомплексов позволяют объяснить не только наличие максимумов в радиальных функциях распределения молекул в жидкой воде при 3,5; 4,5 и 7 Å, но и изменение этой функции при изменении температуры: максимумы при 4,5 и 7 Å становятся менее четкими при по-вышении температуры и почти полностью исчезают при 75°С, что соответствует температуре, при которой раз-рушаются СНМ-комплексы При 4°С эти максимумы наиболее выражены, что согласуется с наибольшей плотностью воды и с наиболее плотной упаковкой СНМ-комплексов. Остаточные максимумы при 3,5 и 7 Å, не исчезающие на кривых функций радиального распределения жидкой воды при тем-пературах выше 75°С, соответствуют тетраэдрической конфигурации структур объемной воды, которая более устойчива и сохраняется при температурах до 200°

## Выводы

- Тремя независимыми методами в дистиллированной воде установлено наличие крупных структурных образований: СНМ-комплексов с размерами от 3 до 150 мкм.
- Предложено объяснение необычных свойств «талой воды».

Взаимодействие электродов с разными зарядами с водной поверхностью.







Вытянутая (фибриллярная) и свернутая (глобулярная) конфигурации гидрофильного полимера. В вытянутой конфигурации полимер окружен структурированной водой, а при переходе в глобулярную конфигурацию

вода деструктурируется.

Общепринято, что все особые свойства воды связаны с ее уникальным строением



More Experiments with the More xperiments with the Floating Water Bridge Floating Water Bridge Elmar C. Fuchs TTIW Wetsus, Excellence Center for Sustainable Water Technology, Agora 1, 8900 CC Leeuwarden, The Netherlands Invited Presentation at the Invited Presentation at the 3rd rd Annual Conference on the Physics, Chemistry



## Mass Transfer •Water is transported through the bridge





### Mass Transfer

#### •Water is transported through the bridge

Approximate flow rate: 40 - 300 mg / s from anode to cathode
 Backflow is disregarded or kept low, respectively



E.C. Fuchs1, J. Woisetschläger2, K.
Gatterer3, E. Maier3, R. Pecnik2, G. Holler5 and H. Eisenkölbl3, J. Phys. D: Appl. Phys.
40 (2007) 6112-6114
E.C. Fuchs1, K.Gatterer3, G.Holler5 and J.
Woisetschläger2, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 185502-7

#### Заряженная палочка (электрод)





E.C. Fuchs1, J. Woisetschläger2, K. Gatterer3, E.
Maier3, R. Pecnik2, G. Holler5 and H. Eisenkölbl3,
J. Phys. D: Appl. Phys. 40
(2007) 6112-6114
E.C. Fuchs1, K.Gatterer3, G.Holler5 and J.
Woisetschläger2, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008)
185502-7