Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 2, с. 92 – 94

Обнаружение в воде неравновесных фазовых переходов

Л. Н. Батуров, И. Н. Говор[1], *А. С. Обухов**, *В. Г. Плотниченко*+, *Е. М. Дианов*+

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений 141570 Менделеево, Московская обл., Россия

+*Научный центр волоконной оптики РАН, 119333 Москва, Россия*

**ЗАО НТЦ Экспертцентр, 141570 Менделеево, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 23 ноября 2010 г.

После переработки 9 декабря 2010 г.

При исследовании зависимости температуры дистиллированной воды от времени при ее охлаждении и нагреве в диапазоне температур от 3 до 5 °C обнаружены неравновесные фазовые переходы, что свидетельствует о наличии в воде упорядоченных надмолекулярных структур.

Нами исследовались зависимости температуры T дистиллированной воды (удельная проводимость 4 мкСм/см) от времени t при ее охлаждении и нагреве. При температурах ниже 5 °C были обнаружены процессы аномальных поглощений и выделений энергии, предварительное изучение и интерпретация которых и явились содержанием данной работы.

Нержавеющий металлический контейнер цилиндрической формы (массой 900 г, внутренним размером 90×110 мм^2 и рабочим объемом 700 мл) с залитой в него водой теплоизолировался и помещался в термокамеру с температурой -12 °C. Изоляция подбиралась так, чтобы вода охлаждалась со скоростью 0.1 °C примерно за 100 с вблизи 5 °C. Температура воды измерялась тремя ХА термопарами, рабочие спаи которых находились на оси цилиндра соответственно вблизи дна, в центре водного объема и вблизи поверхности воды. Термопары работали в комплекте с многоканальным цифровым термометром с шумами не более ± 0.005 °C. Значения температуры, измеряемые с интервалом в 10 с, архивировались с последующей выгрузкой в Microsoft Office Excel. При такой процедуре охлаждения ниже 5 °C воспроизводимо наблюдались характерные зависимости $T(t)$ (рис.1), дающие основания говорить о фазовом переходе, необычном по форме своего проявления: протяженный во времени экзогенный процесс в придонных слоях с медленно меняющейся температурой плавно переходил в сравнительно быстрые изменения температуры уже эндогенного характера вблизи поверхности. По достижении примерно 0 °C (± 1 °C) контейнер извлекался из камеры, дополнительно теплоизолировался и при комнатной температуре в 20–25 °C происходил нагрев воды примерно с той же скоростью. В этом случае кривые $T(t)$ также демонстрировали фазовый переход с теми же особенностями, но с обратным знаком энерговыделений (рис.2).

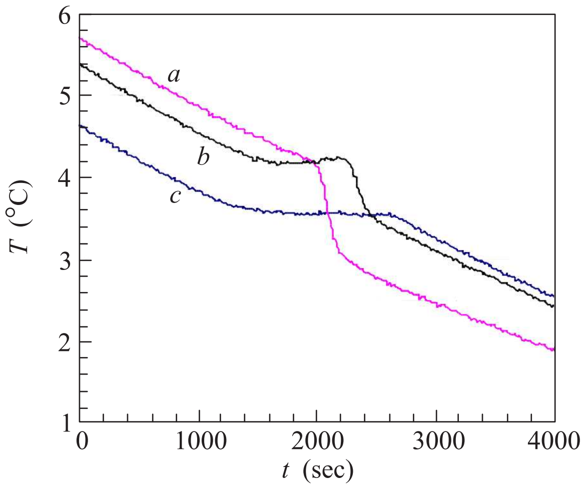

Рис.1. Зависимость температуры воды при ее охлаждении в различных слоях исследуемого объема: a – вблизи поверхности; b – в центре объема; c – вблизи дна

Наблюдаемая длительность процессов "кристаллизации" $\Delta t_{\rm cr}$ и "плавления" $\Delta t_{\rm fus}$ в придонной области имела место при скорости охлаждения или нагрева в пределах 0.1 °C за 60–200 с. С понижением этой скорости величины $\Delta t_{\rm cr}$ и $\Delta t_{\rm fus}$ уменьшались, и при скорости 0.1 °C за 10 мин аномалии не наблюдались. Таким образом, наблюдаемые нами фазовые переходы являются термодинамически неравновесными [1] с потерей устойчивости первоначальной фазы, вызываемой быстрым изменением температуры. (При неравновесных фазовых переходах возможно невыполнение законов равновесной термодинамики. Так, из рис.1, 2 видно, что в данном случае в поверхностном слое не выполняется принцип Ле-Шателье.)

[1]e-mail: test-center@vniiftri.ru

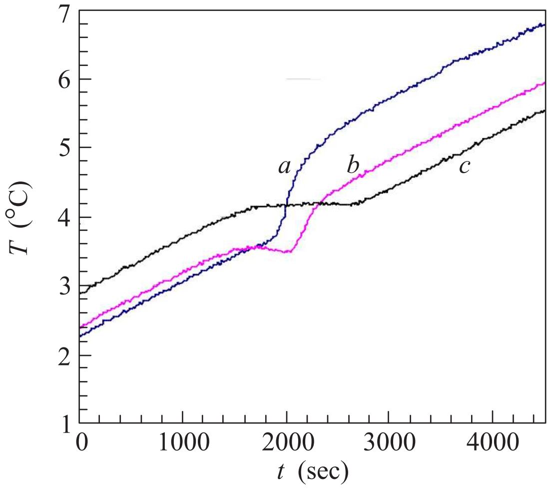

Рис.2. Зависимость температуры воды при ее нагреве в различных слоях исследуемого объема: a – вблизи поверхности; b – в центре объема; c – вблизи дна

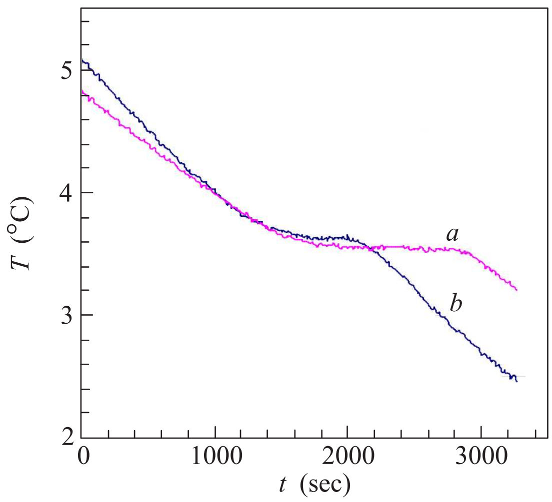

Рис.3. Длительность фазового перехода вблизи дна для разных объемов воды: a – 700 мл; b – 450мл

Как видно из рис.1c, вид кривой $T(t)$ вблизи дна совпадает с подобной зависимостью, наблюдаемой при фазовых переходах 1-го рода, что позволяет легко оценить величину удельной скрытой энергии фазового перехода в придонных слоях воды. Ширина перехода в этих слоях – 0.1 °C, и поэтому величина избыточной энергии пропорциональна коэффициенту $k = (\Delta t_{\rm cr}/\Delta t_{\rm cool}) - 1$, где $\Delta t_{\rm cool}$ – интервал времени, требуемый для охлаждения воды на 0.1 °C и вычисляемый из зависимостей $T(t)$ вне аномалии. Тогда величина искомой энергии на 1 г придонной воды равна $E = 0.1kC = 4.2$ Дж/г (при $k = 10$ и $C = 4.2$ Дж/г·град) или 1.25% от удельной энергии плавления льда. Энергия примерно такой же величины наблюдается при фазовых переходах и при нагреве. Однако в отличие от классических фазовых переходов 1-го рода, в рассматриваемых переходах величина скрытой энергии оказалась величиной не постоянной. На рис.3 дано сравнение кривых $T(t)$ для придонных слоев, полученных при охлаждении воды объемом 700 и 450 мл в одном и том же контейнере. Оказалось, что в последнем случае значение $\Delta t_{\rm cr}$ примерно в два раза меньше, коэффициент $k = 4.8$ и, соответственно, $E = 2$ Дж/г. Дополнительные опыты показали, что значения $\Delta t_{\rm cr}$, а с ней и значения E, увеличиваются с ростом высоты столба исследуемой воды и, по крайней мере, в первом приближении не зависят от ее объема.

Отметим, что все указанные явления не зависели от материала контейнера (пластик, стекло, металл) и от величины проводимости воды (до 600 мкСм/см). Какой-либо зависимости величин $\Delta t_{\rm cr}$ и $\Delta t_{\rm fus}$ от времени хранения дистиллированной воды (от 4 ч до трех месяцев) не наблюдалось.

Таким образом, в ходе воспроизводимых экспериментов ниже 5 °C впервые[2)] обнаружено аномальное поведение воды и естественно предположить, что связано оно с фазовыми превращениями в ее упорядоченных надмолекулярных структурах, существование которых является ее “врожденным” свойством, и с временами жизни, никак не меньше длительности процессов “кристаллизации” $\Delta t_{\rm cr}$ и “плавления” $\Delta t_{\rm fus}$, наблюдаемых в придонной области, а это более тысячи секунд. (Отметим, что в известных к настоящему времени экспериментальных работах [3–6] приводятся результаты, указывающие на наличие в воде надмолекулярных структур, но все они получены при внешних воздействиях на воду).

Для объяснения характеристик наблюдаемых фазовых переходов и их наличия именно в диапазоне температур от 3 до 5 °C требуются дальнейшие, более широкие, исследования. Одно из возможных направлений таких исследований – проверка связи наблюдаемых нами явлений с развиваемыми в [7] представлениями о долгоживущих надмолекулярных структурах, в основе которых лежат льды высоких давлений VI, VII и VIII. Действительно, согласно теории [1], фазовые неустойчивости возникают вблизи критических точек на фазовой диаграмме состояний рассматриваемой системы. В нашем случае – это P–T-диаграмма воды, на которой критические температурные точки в диапазоне от 3 до 5 °C для жидкой

[2)] По крайней мере, в недавнем фундаментальном обзоре [2] литературных данных о структурной гетерогенности чистой жидкой воды ничего подобного не рассматривалось.

воды при нормальных условиях, как известно, отсутствуют. Но именно в этом диапазоне температур на той же диаграмме имеется тройная точка T_{tr} для льдов VI, VII, VIII (при 5 °C по данным [8]), а кривая, разделяющая льды VII и VIII, с повышением давления плавно уходит от T_{tr} в сторону более низких температур. Такое совпадение наших данных с теоретическими выводами из [7] дает серьезные основания для рассмотрения их в качестве рабочей гипотезы.

Наконец отметим, что предварительные эксперименты с тяжелой водой также показали наличие в ней схожих аномалий в диапазоне температур от 9 до 12 °C. Примечательно, что интервалы температур, в которых наблюдаются фазовые переходы, включают в себя те значения, при которых у H_2O и D_2O имеется максимум плотности (вблизи 4 и 11 °C соответственно).

1. Ю. А. Климонтович, *Введение в физику открытых систем*, М.: Янус-К, 2002.
2. Roy Rustum, W. A. Tiller, Iris Bell, and M. R. Hoover, Materials Research Innovations **9**, issue 4, 577 (2005).
3. В. И. Лобышев, Б. Д. Рыжиков, Р. Э. Шихлинская, Вестник МГУ, сер. "Физика" **36**, 48 (1995).
4. М. В. Березин, Г. Н. Зацепина, В. Ф. Кисилев, А. М. Салецкий, Журн. физ. химии **65**, 1338 (1991).
5. В. В. Гончарук, В. Н. Смирнов, А. В. Сыроешкин, В. В. Маляренко, Химия и технология воды **29**, 3 (2007).
6. G. S. Anagnostatos, P. Pissis, and K. Viras, *Atomic and Nuclear Clusters*, Eds.: G. S. Anagnostatos, W. Von Oertzen, Springler-Verlag, Heidelberg, 1995, p. 215.
7. А. А. Стехин, Г. В. Яковлева, *Структурированная вода. Нелинейные эффекты*, М.: ЛКИ, 2008.
8. D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, London, 1969.