

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Н. В. ЧУРАЕВ,  
Я. П. РАБИНОВИЧ, О. А. КИСЕЛЕВА, С. П. ВЛУКОВ

## ПЛОТНОСТИ ПАРА, ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВОДЫ II

Ранее было показано (<sup>1-5</sup>), что модифицированная вода (м.в.) представляет собой раствор некоторого «аномального» компонента с молекулярным весом  $\mu \sim 180$  (<sup>6,7</sup>) в обычной воде. Спектрохимический анализ м.в., выполненный Лишпикоттом с сотрудниками (<sup>8</sup>), а также исследование ее поверхностного натяжения (<sup>9</sup>) и термической стойкости (<sup>10</sup>), подтвердили высказанное ранее предположение (<sup>2-5</sup>), что эффект модифицирования не связан с присутствием примесей и объясняется образованием стойких полимерных молекул  $(\text{H}_2\text{O})_m$ . Последние образуются, по-видимому,

в результате каталитической реакции полимеризации пересыщенных паров на поверхности стекла или кварца. Квантово-химические расчеты Аллена и Коллмена (<sup>11</sup>) дают подтверждение реальности этой гипотезы.

Удаляя из м.в. отгонкой растворитель (обычную воду), можно получать нелетучий при нормальных условиях остаток, представляющий собой практически чистый «аномальный» компонент, — или полимерную воду II, как можно его теперь назвать в отличие от обычной воды I. В настоящее время хорошо изучены свойства м.в.: растворов воды II в воде I (<sup>1-10,12</sup>). Свойства чистой воды II исследованы пока что менее подробно. Получены лишь оценочные

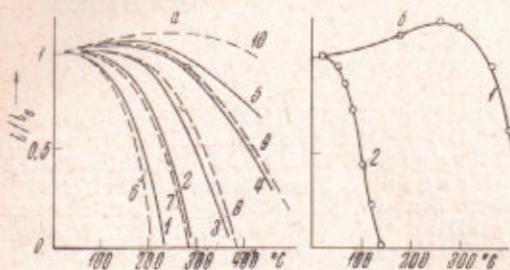


Рис. 1. Зависимости относительной длины столбиков жидкостей в запаянных кварцевых капиллярах от температуры. а — предельно-модифицированная вода ( $n = 1,46-1,49$ ). Сплошные кривые №№ 1—5 построены по экспериментальным точкам.  $L/l_0$ : 1—350, 2—245 ÷ 143, 3—120 ÷ 70, 4—50 ÷ 42, 5—23 ÷ 22. Штриховые линии №№ 6—10 — результаты расчетов по уравнению (6).  $L/l_0$ : 6—400, 7—200, 8—100, 9—50, 10—20. б — глицерин (1),  $l_0 = 0,45$  мм,  $L/l_0 = 132$ .  $n$ -гексан (2),  $l_0 = 0,88$  мм,  $L/l_0 = 52$

значения ее плотности  $\rho_0 \sim 1,4$  г/см<sup>3</sup> (<sup>4</sup>), показателя преломления  $n = 1,48-1,5$  (<sup>5,8,12</sup>) и коэффициента теплового расширения  $\beta = 4 \cdot 10^{-4}$  1/град для интервала температур от  $-30^\circ$  до  $\pm 30^\circ$  (<sup>2</sup>). Лишпикоттом с сотрудниками (<sup>8</sup>) исследованы и.к. спектры воды II, давшие основание для введения представлений о новом типе химической связи между атомами О—Н—О. Именно эта трехцентровая связь, действующая между сближенными до расстояния 2,3—2,4 Å атомами О через симметрично расположенный между ними протон (<sup>8,11</sup>), ответственна, по-видимому, за стойкую полимеризацию мономерных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в воде II. Образующиеся при этом за счет коллективной электронной связи плоские кольцевые структуры  $(\text{H}_2\text{O})_m$  обладают большей устойчивостью по сравнению с изолированными молекулами воды (<sup>11</sup>).

Наблюдения за перегонкой столбиков М. В. в капиллярах показали, что вода II нелетуча при  $10-30^\circ$ , однако ее летучесть растет при повышении температуры и уже при  $200-300^\circ$  можно было перегонять столбики в капиллярах, сохраняя при этом их аномальные свойства (<sup>2,8,10</sup>).

Для изучения температурной зависимости плотности пара воды II проведены наблюдения за изменением длины столбиков предельно-модифицированной воды ( $n = 1,46-1,50$ ) в запаянных кварцевых капиллярах



$d = 10-20 \mu$  в широком интервале температур (от  $20^\circ$  до  $500^\circ$ ). Капилляры, длина которых равна  $L$ , помещались в прозрачной кварцевой печи, укрепленной на подвижном столе компаратора, позволявшего измерять длину столбиков жидкости  $l$  с точностью до  $1 \mu$ . Температура капилляра контролировалась термопарой.

Рис. 1а иллюстрирует полученные этим методом температурные изменения относительной длины  $l/l_0$  различных столбиков воды II (сплошные кривые 1-5);  $l_0$  — длина столбиков жидкости при  $20^\circ$ . Температурные изменения длины вызваны двумя причинами: тепловым расширением жидкости и фазовым переходом жидкость — пар. Увеличение длины столбиков (тем более заметное, чем меньше отношение  $L/l_0$ , где  $L$  — длина канала капилляра) на начальной стадии нагрева обусловлено первой из этих причин. При дальнейшем нагревании начинает заметно проявляться влияние испарения. Это приводит к уменьшению длины столбиков, вплоть до их полного исчезновения. Аналогичные зависимости  $l/l_0(t)$  получены также для эталонных столбиков глицерина и *n*-гексана (рис. 1б), введенных в такие же кварцевые капилляры.

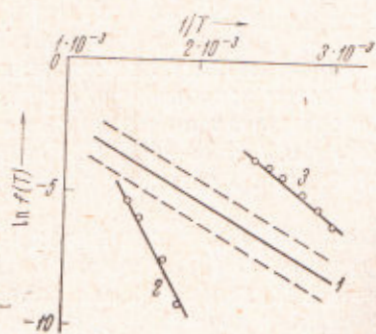


Рис. 2. Экспериментально полученные зависимости  $\ln l(T)$  от  $1/T$  для воды II (1), для глицерина (2) и *n*-гексана (3)

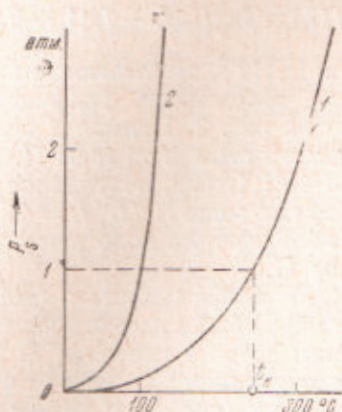


Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенного пара  $p_s$  воды II (1) и воды I (2)

Температурная зависимость плотности пара исследуемых капиллярным методом жидкостей выявляется на основе учета уменьшения объема столбика за счет испарения. Для уменьшения влияния теплового расширения необходимо было использовать столбики достаточно малой длины. Оптимальным является отношение  $L/l_0 = 50-100$ , так как в случае очень малых  $l_0$  растут ошибки определения объема жидкости.

Запишем условие сохранения массы жидкости в объеме капилляра:

$$\rho_0 l_0 + \rho_{v0}(L - l_0) = \rho l + \rho_v(L - l), \quad (1)$$

где  $\rho_0$  и  $\rho$ ;  $\rho_{v0}$  и  $\rho_v$  — значения плотности жидкости и ее пара при  $t_0$  и  $t > t_0$ , соответственно. Для жидкостей с постоянным объемным коэффициентом теплового расширения  $\beta$  можно записать:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta(t - t_0)} = \frac{\rho_0}{1 + \beta\Delta T}. \quad (2)$$

Подставляя  $\rho$  в уравнение (1), найдем выражение, позволяющее рассчитать  $\rho_v$  по температурной зависимости длины столбиков:

$$\rho_v = \frac{\rho_0}{(L/l_0) - (l/l_0)} \left[ 1 - \frac{l/l_0}{1 + \beta\Delta T} \right] + \frac{\rho_{v0} [(L/l_0) - 1]}{(L/l_0) - (l/l_0)}. \quad (3)$$

Для малолетучих при  $t = t_0$  жидкостей, таких как вода II, вторым членом в уравнении (3) можно пренебречь.



Для нормальных жидкостей, в которых внутренние степени свободы молекул можно считать одинаковыми для конденсированного состояния и пара, давление насыщенного пара равно <sup>(13)</sup>:

$$p_s = (\rho RT / \mu) \exp(-\lambda / RT). \quad (4)$$

Здесь  $\lambda$  — теплота испарения и  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Давление и плотность пара связаны зависимостью:

$$\rho_v = p_s \mu / RT. \quad (5)$$

Подставляя в (5) значения  $p_s$  из (4) и приравнивая правые части уравнений (3) и (5), получим:

$$l/l_0 = \frac{1 + \beta \Delta T - (L/l_0) \exp(-\lambda/RT)}{1 - \exp(-\lambda/RT)}. \quad (6)$$

Для экспериментального определения значений  $\lambda$  удобно переписать уравнение (6) следующим образом:

$$\ln f(T) = \ln \{(l_0/L - l) [1 + \beta \Delta T - (L/l_0)]\} = -\frac{\lambda}{R} (1/T). \quad (7)$$

Значения  $\ln f(T)$ , вычисленные по уравнению (7) на основании экспериментально полученных графиков  $l/l_0(t)$  (рис. 1) в функции  $(1/T)$ , изображены на рис. 2. Прямая  $I$  построена по методу наименьших квадратов для десяти столбиков воды II. В расчетах использовано среднее значение  $\beta = 8 \cdot 10^{-4}$  1/град, полученное экспериментально из опытов с длинными столбиками воды II ( $L/l_0 = 22-23$ ) для  $t = 50-100^\circ \text{C}$ . Штриховые линии ограничивают все поле точек, полученных в опытах с десятью столбиками воды II.

По угловым коэффициентам графиков  $\ln f(T)$  для каждого из десяти опытов с водой II были рассчитаны по уравнению (7) значения  $\lambda$ . По ним найдено затем среднее значение  $\lambda$ :  $\lambda = 6 \pm 1$  ккал/моль. Это значение  $\lambda$  близко к рассчитанному по методу наименьших квадратов для всего поля точек на графике (рис. 2) и равному  $\lambda = 5,8$  ккал/моль. Таким образом, можно считать, что теплота испарения воды II составляет примерно 6 ккал/моль для средней температуры опытов  $t \sim 200^\circ$ .

На рис. 2 показаны также экспериментальные точки, полученные аналогичным методом для столбиков глицерина (2) и *n*-гексана (3). Для глицерина при проведении расчетов  $\lambda$  использован средний (для  $t = 300^\circ$ ) коэффициент теплового расширения  $\beta = 8 \cdot 10^{-4}$  1/град <sup>(14)</sup>. Полученное для глицерина значение  $\lambda = 17,8$  ккал/моль (для средней  $t = 350^\circ$ ) близко к табличному  $\lambda = 18,2$  ккал/моль для  $t = 200^\circ$  <sup>(14)</sup>. Для *n*-гексана  $\beta = 1,65 \cdot 10^{-3}$  1/град (для  $t = 90^\circ$ ) <sup>(14)</sup>. Расчеты по углу наклона прямой 3 (рис. 2) дали  $\lambda = 7,8$  ккал/моль (для  $t = 90^\circ$ ), что также близко к табличным данным для *n*-гексана:  $\lambda = 7,7$  ккал/моль (для  $t = 70^\circ$ ) <sup>(14)</sup>. Таким образом, эксперименты с эталонными жидкостями дали хорошее подтверждение применимости капиллярной микрометодики.

Полученные для воды II средние значения  $\lambda$  можно использовать для контроля первичных экспериментальных данных. Подставив  $\lambda = 5,8$  ккал/моль в уравнение (6), найдем теоретический ход зависимостей  $l/l_0$  для различных значений  $L/l_0$ . Результаты этих расчетов показаны штриховыми линиями №№ 6—10 на рис. 1а. Как видно из графиков, экспериментальные кривые (№№ 1—5) располагаются, как правило, в достаточно хорошем соответствии с расчетными.

Основное преимущество разработанного капиллярного метода — возможность экспериментирования с весьма малыми количествами жидкости: до  $10^{-8} - 10^{-10}$  см<sup>3</sup>. Он может найти самостоятельное применение, как микрометод физико-химического анализа. Однако, его можно использовать лишь для жидкостей, не способных в заметном количестве диффундировать при нагревании в стенки кварцевого капилляра.



Найденные средние значения  $\lambda$  воды II позволяют по формуле

$$\rho_v = [\rho_0 / (1 + \beta \Delta T)] \exp(-\lambda / RT), \quad (8)$$

полученной из уравнений (4), (5) и (2), рассчитать температурную зависимость плотности ее паров. Перейдя по формуле (5) к соответствующему выражению для давления насыщенного пара воды II, рассчитаем ход зависимости  $p_s(t)$ , полагая  $\mu = 180$ . Результаты этих расчетов показаны на рис. 3. Как видно из графика, температура кипения воды II при атмосферном давлении ( $p_s = 1$  атм) близка к  $t_k \sim 250^\circ$ , что значительно превышает  $t_k$  обычной воды. Ясно, что критическая температура воды II лежит еще выше. Однако еще ранее ее достижения, по-видимому, наступает термический распад молекул воды II (<sup>2, 10</sup>).

Несмотря на приближенный характер расчетов, ясно, что теплота испарения воды II ниже, чем у обычной. Это может указывать либо на уменьшение координационного числа  $Z$ , либо на снижение энергии межмолекулярного взаимодействия  $U$ , поскольку (<sup>15</sup>)  $\lambda = \frac{1}{2} N_A Z U$ , где  $N_A$  — число Авогадро. Так как обычная вода отличается аномально низким координационным числом  $Z \sim 4,6$ , естественно выбрать второе предположение. Вероятно, молекулы воды II не связаны водородной связью и взаимодействуют между собой только за счет более слабых сил Ван-дер-Ваальса.

В ряде опытов со столбиками воды II наблюдалось прекращение изменений их длины при нагревании до  $500-600^\circ$ . Длина нелетучего остатка, выраженная в процентах по отношению к начальной длине столбика, в некоторых опытах доходила до 15%. Если бы жидкость была однородна по составу, то она должна была бы испариться полностью, без остатка. Эффект модифицированной воды не связан с этим нелетучим остатком, поскольку носителем аномальности являлась именно летучая фракция. В этом легко убедиться, конденсируя пар воды II. Конденсат имеет показатель преломления  $n = 1,48-1,5$ , т. е. обладает теми же свойствами, что и исходная вода II. Нелетучий остаток можно отнести за счет присутствия в исходном столбике воды II или образования в нем в процессе испарения полимерной фракции с более высоким  $\mu$ . Это объяснение согласуется со взглядами Липпинкотта и др. (<sup>8, 11</sup>). Предположение, что остаток образован загрязнениями, менее вероятно, так как по условиям образования воды II в нее могут попадать только примеси, летучие при температуре много ниже  $500-600^\circ$ .

Так же, как и в опытах (<sup>8, 12</sup>), обнаружено, что некоторые образцы м.в. (при  $n \geq 1,46$ ) являются двулучепреломляющими. Такие столбики состоят из аморфных и анизотропных участков, отделенных резкой границей. При разбавлении обычной водой двойное лучепреломление исчезает. В соответствии с квантово-химическими представлениями о структуре воды II (<sup>11</sup>), появление двойного лучепреломления можно связать с упорядочиванием микрокристаллитных участков воды II при определенных условиях выпаривания нормального компонента из М. В.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 V 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова и др., ДАН, 172, 1121 (1967). <sup>2</sup> Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2178. <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, И. Г. Ершова и др., Теоретич. и эксп. хим., 4, 527 (1968). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, Д. С. Лычкиков и др., ДАН, 181, 823 (1968). <sup>5</sup> Б. В. Дерягин, З. М. Зорин, Н. В. Чураев, ДАН, 182, 811 (1968). <sup>6</sup> Б. В. Дерягин, Б. В. Железный и др., ДАН, 189, № 6 (1969). <sup>7</sup> Б. В. Дерягин, Б. В. Железный и др., ДАН, 190, № 2 (1970). <sup>8</sup> E. R. Lippincott, R. R. Stromberg et al., Science, 164, 1482 (1969). <sup>9</sup> Б. В. Дерягин, З. М. Зорин и др., ДАН, 187, 605 (1969). <sup>10</sup> Б. В. Дерягин, З. М. Зорин и др., ДАН, 191, № 4 (1970). <sup>11</sup> L. C. Allen, P. A. Kollman, Science, 167, 1443 (1970). <sup>12</sup> E. Willis, G. K. Rennie et al., Nature, 222, 159 (1969). <sup>13</sup> Цянь Сюэ-сень, Физическая механика, М., 1965. <sup>14</sup> Справочник химика, 3, 1962. <sup>15</sup> J. T. Davies, E. K. Rideal, Interfacial Phenomena, 1961, p. 43.