

### SECTION 3. CHEMISTRY

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-611-9-3>

#### ON SOME FEATURES OF THE STRUCTURE OF WATER IN COMPARISON WITH EXISTING HYPOTHESES

#### ПРО ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ВОДИ В ПОРІВНЯННІ ДО ІСНУЮЧИХ ГІПОТЕЗ

**Voloshyn V. S.**

*Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Professor at the Industry Thermal  
Power Engineering Department  
SHEI «Pryazovskyi State Technical  
University»  
Dnipro, Ukraine*

**Волошин В. С.**

*доктор технічних наук, професор,  
професор кафедри промислової  
теплоенергетики  
ДВНЗ "Приазовський державний  
технічний університет"  
м. Дніпро, Україна*

**Klenin O. V.**

*Doctor of Economic Sciences,  
Professor,  
Professor at the Economic Engineering  
Department  
SHEI «Pryazovskyi State Technical  
University»  
Dnipro, Ukraine*

**Кленін О. В.**

*доктор економічних наук, професор,  
професор кафедри економічної  
інженерії  
ДВНЗ "Приазовський державний  
технічний університет"  
м. Дніпро, Україна*

Аналіз останніх досліджень в області інтерпретації орієнтаційного впорядкування води як на гідрофільних поверхнях [1, с. 1331], так і всередині білкових порожнин [2, с. 587] дозволяє розглядати кластерну структуровану воду як предмет досліджень для підтвердження або спростування існування мобільних, але локально обмежених молекул води іншими методами досліджень. Ми будемо оцінювати можливості кластерної структури води з позицій ентропії, розуміючи її зростання як стан невлпорядкованості системи і її дезорганізації, і звернемося до загального правила термодинаміки, згідно з яким структурована і впорядкована система має більш низьку ентропію, ніж невлпорядкована і менш організована система.

Розглянемо умовні «типи» стану води: мономер (по одній молекулі) і кластери фіксованого розміру  $n$  молекул. Частка молекул, що входять в запропоновані кластери, позначається як  $f \in [0,1]$ . Тоді число

кластерів на 1 моль молекул дорівнює  $N_c = (f \cdot N_A)/n$ . Кількість мономерів  $N_m = (1 - f) \cdot N_A$ . Кластери будуть розглядатися як взаємно нерозрізнені комплекси з внутрішнім коливальним/обертальним внеском у модель.

Розглядаючи ентропію змішування «видів» (мономери $\leftrightarrow$ кластери), звернемо увагу на невеликий позитивний внесок, який виникає при змішуванні двох «видів» незалежних рухомих сутностей – мономерів і кластерів. Кількість «сутностей» (entities) на 1 моль молекул в даному випадку  $e_c = (1 - f) + f/n$ . Мольні частки «суттєвостей» серед entities  $x_m = \frac{1-f}{e_c}, x_c = \frac{f/n}{e_c}$ . Тоді ідеальна ентропія змішування на 1 моль entities  $S_{mix,entities} = -R \cdot [x_m \ln(x_m) + x_c \ln(x_c)]$ , а в перерахунку на 1 моль молекул:  $\Delta S_{mix} = e_c \cdot S_{mix,entities}$ .

Підсумкова оцінка молярної ентропії води (при 298 К, 1 бар):  $S(f, n) \approx S_{H_2O,l}^0 + \Delta S_{perm}(f, n) + \Delta S_{mix}(f, n)$ .

Такі розрахунки покажемо з урахуванням впливу тонкої динаміки структурних зв'язків, введенням коефіцієнта, що відображає частку «ефективного» впорядкування в межах кластера  $\varphi(\tau) = \frac{\tau}{\tau + \tau_{rel}}$  ( $\tau$  – термін «життя» кластера  $10^{-14} - 10^{-12}$  с;  $\tau_{rel} = 1 \cdot 10^{-12}$  – характерний час релаксації/переорієнтації водного зв'язку). Така форма надає  $\varphi \rightarrow 0$  при дуже швидких розпадах і  $\varphi \rightarrow 1$  – з умовно стійкими кластерами. Оскільки умови формування кластера зв'язуються з низькочастотними колективними модами, і при цьому втрачається частка незалежності локальних librational/rotational ступеней молекули, ми апроксимуємо молярну «внутрішню» корекцію у вигляді  $\Delta S_{unt}(f, n) = f \cdot s_{cl}$ , як таку, що відноситься до «молекули», пов'язаної з кластером. Загальна скоригована молярна ентропія:  $S(f, n, t) = S^0 + \varphi(\tau)[\Delta S_{perm}(f, n) + \Delta S_{int}(f, n) + \Delta S_{mix}(f, n)]$ .

Початкові суми (без вагової  $\varphi$ ) для  $n=200$ :  
— при  $f=0.5$ :  $\Delta S_{perm} + \Delta S_{mix} + \Delta S_{int} \approx -18,1786$  Дж/(моль · К);

— при  $f=1.0$ : сумарно  $\approx -36.6191$  Дж/(моль · К).

Далі розрахунок проводиться з уточненням розподілу розмірів кластерів  $P(n)$ , щоб результат із сумою  $n$  з ваговими коефіцієнтами  $\varphi(\tau(n))$  і  $f(n)$  надавав більш точні результати по зміні сумарної ентропії води (табл. 1).

При тривалості життя кластерів порядку  $1 \times 10^{-12}$  с, яку можна порівняти з часом релаксації локальної сітки водних зв'язків, динамічна поправка для внутрішньо кластерних зв'язків залишається значною: при  $f = 0,5$  сумарна молярна ентропія знижується до  $\approx 60,9$  Дж/(моль · К) (14,7%), а при повній «склеїці» ( $f=1$ ) – до  $\approx 51.6$  Дж/(моль · К) (35%). Це помітне зниження в порівнянні

з  $S_{H_2O(1)}^0$ . З дуже короткими інтервалами життєвого циклу кластера ( $10^{-13}$ – $10^{-14}$  с) ефект термодинамічного впорядкування зникає. Системи змішуються, впорядкованість «осереднюється», їх ентропія близька до  $S_{H_2O(1)}^0$ .

Таблиця 1

**Варіанти розрахунку термодинамічного стану води  
при різних комбінаціях між молекулярними мономерами  
і кластерними угрупованнями**

| Варіант                                                     | Доля в<br>кластерах, f            | $\Delta S_{perm}(f, n)$ ,<br>Дж/мольК | $\Delta S_{mix}(f, n)$ ,<br>Дж/мольК              | $S(f, n)$ ,<br>Дж/мольК                                                 |                                                           |                                    |                                      |                         |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 100%<br>мономери                                            | 0,0                               | 0,000                                 | 0,000                                             | 69,91                                                                   |                                                           |                                    |                                      |                         |
| 50% молекул<br>в кластерах                                  | 0,5                               | -17,869                               | +0,131                                            | 52,17                                                                   |                                                           |                                    |                                      |                         |
| 100% молекул<br>в кластерах                                 | 1,0                               | -35,738                               | 0,000                                             | 34,17                                                                   |                                                           |                                    |                                      |                         |
| З урахуванням тонкої динаміки зв'язків в середині кластерів |                                   |                                       |                                                   |                                                                         |                                                           |                                    |                                      |                         |
| Доля<br>в клас-<br>терах, f                                 | $\tau(c)$                         | $\varphi(\tau)$                       | Сума (без<br>$\varphi$ ) $\Delta S$ ,<br>Дж/мольК | Скорегований<br>$\Delta S_{eff} = \varphi \cdot \Delta S$ ,<br>Дж/мольК | $S(f, n, \tau) =$<br>$S^0 + \Delta S_{eff}$ ,<br>Дж/мольК |                                    |                                      |                         |
| 0,5                                                         | $1 \times 10^{-12}$               | 0,50                                  | -18,1786                                          | -9,08                                                                   | 60,86                                                     |                                    |                                      |                         |
| 0,5                                                         | $1 \times 10^{-13}$               | 0,0909                                | -18,1786                                          | -1,65                                                                   | 68,30                                                     |                                    |                                      |                         |
| 0,5                                                         | $1 \times 10^{-14}$               | 0,00990                               | -18,1786                                          | -0,17                                                                   | 69,77                                                     |                                    |                                      |                         |
| 1,0                                                         | $1 \times 10^{-12}$               | 0,50                                  | -36,6191                                          | -18,3                                                                   | 51,64                                                     |                                    |                                      |                         |
| 1,0                                                         | $1 \times 10^{-13}$               | 0,0909                                | -36,6191                                          | -3,32                                                                   | 66,62                                                     |                                    |                                      |                         |
| 1,0                                                         | $1 \times 10^{-14}$               | 0,00990                               | -36,6191                                          | -0,36                                                                   | 69,59                                                     |                                    |                                      |                         |
| З урахуванням розподілу за розмірами кластерів              |                                   |                                       |                                                   |                                                                         |                                                           |                                    |                                      |                         |
| Total<br>f                                                  | Моно-<br>мір<br>$f_{mono}$ ,<br>с | E,<br>с/моль                          | $\varphi_{mix}$                                   | $\Delta S_{perm_{eff}}$<br>Дж/мольК                                     | $\Delta S_{int_{eff}}$<br>Дж/мольК                        | $\Delta S_{mix_{eff}}$<br>Дж/мольК | $\Delta S_{total_{eff}}$<br>Дж/мольК | $S_{final}$<br>Дж/мольК |
| 0,0                                                         | 1,0                               | 1,000                                 | 0,00                                              | 0,0000                                                                  | 0,0000                                                    | 0,0000                             | 0,0000                               | 69,91                   |
| 0,5                                                         | 0,5                               | 0,504                                 | 0,04                                              | -1,5721                                                                 | -0,2544                                                   | -0,1140                            | -1,9405                              | 68,01                   |
| 1,0                                                         | 0,0                               | 0,005                                 | 0,1                                               | -16,4444                                                                | -1,4534                                                   | -0,8745                            | -18,7722                             | 51,18                   |

При обраній моделі розподілу молекул у кластері (логнормальне  $P(n)$  з медіаною 200 і  $\sigma_{ln=0,5}$ ) і обраними параметрами динаміки ( $\tau(n) = 10^{-12}(n/200)^{0,5}$ ,  $\tau_{rel} \geq 10^{-12}$ ,  $\gamma = 0,02$  підсумкова молярна ентропія для:

–  $f=0.0$  (мономери) залишається на рівні  $S_0 = 69.91$  Дж/(моль·К);

–  $f=0.5$  (половина молекул присутні в кластерах, що розподілені по  $P(n)$ ) –  $S \approx 68.01$  Дж/(моль·К) надає зменшення  $\approx 1.90$  Дж/(моль·К) відносно  $S_{H_2O(1)}^0$ . Більша частина маси кластерів припадає на великі  $n$  (близько сотень молекул), але при  $f = 0,5$  ефективна  $\varphi_{mix}$  (зважена

за внеском entities) виявилася малою ( $\sim 0,039$ ), тому внески  $\Delta S_{perm\,eff}$  и  $\Delta S_{int\,eff}$  сильно редуцировані в порівнянні з «повним» (статичним) випадком;

–  $f=1.0$  (всі молекули в кластерах по розподілу) –  $S \approx 51.18$  Дж/(моль·К) дає більше зниження,  $\approx -18.73$  Дж/(моль·К)). Доля entities сильно впадає ( $e_c \approx 0.005$ ),  $\varphi_{mix}$  вище ( $\sim 0.098$ ) і сумарний ефект стає крупнішим  $S_{final} \approx 51.20$  Дж/(моль·К), аналогічно попередній оцінці для повного «склеювання», але з відмінностями через розподіл розмірів і  $\varphi(n)$ .

Таку аргументацію можна вважати актуальною, якщо є дані про те, що експериментальні версії стану води, в яких передбачається наявність кластерів як об'єктивної форми її існування, дають розрахункові значення ентропії нижче, ніж для стандартної води. Такими результатами можна вважати експериментальні дослідження [3, с. 386–387], де на основі квантово-хімічного аналізу можливих конфігурацій водневих мереж у кластері  $(H_2O)_{20}$  були отримані статистичні дані щодо квантово-механічних та термодинамічних властивостей просторової та електронної структури молекулярних кластерів. Те ж саме можна віднести і до роботи [2, с. 600], де експериментально було доведено наявність сильного міжфазного поля ( $0,1\text{--}1$  В·нм<sup>-1</sup>) на межі розділу та орієнтацію деяких асоціацій молекул води. Наша розрахункова оцінка ступеня зниження орієнтаційної ентропії води в приповерхневому впорядкованому шарі води в межах  $\Delta S(f, n, t) = 3,09 \div 5,31$  Дж/(моль·К)), пов'язана зі зміною провідності каналу, може бути вагомим аргументом на користь підтвердження існування локальної кластерної структуризації води. Однак тут ефект обмежується експериментальним інтерфейсом і не поширюється на всю сферу застосування.

Спостережувані авторами релаксації і кореляції, що розрізняються в часі в гідратних оболонках білків в порівнянні з водою в її об'ємі, підтверджують існування структурних доменів води, пов'язаних з макромолекулами. Коректне розрахункове значення ентропії для таких структурних доменів у прикордонному шарі складає  $S(f, n, t) \approx 64,3 \div 68,0$  Дж/(моль·К), що незначно відрізняється від стандартного значення ( $1,91 \div 5,61\%$ )

**Висновки.** Термодинамічна інтерпретація якостей структурованої води показує, як в розрахунковому, так і в експериментальному варіантах її здатність до кластерної самоорганізації, але це явище виражено слабо, насамперед у наданих прикладах, і може претендувати на критеріальні якості по відношенню до цієї властивості, як обґрунтовано, тільки в граничних областях окремих біохімічних систем.

Показано, що структурована вода, принаймні на межі з біологічними клітинами, є термодинамічно впорядкованим середовищем, для якого існують короткоживучі молекулярні кластери, які безумовно стабільні поблизу клітин і впливають на біохімію, електричні процеси, механіку органічних взаємодій.

#### Література:

1. Jurema M. J., Kirschner K. N., Shields G. C. Modeling of magic water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$  with the PM3 quantum-mechanical method. *Journal of Computational Chemistry*. 1993. P. 1326–1332.
2. Konovalov A. I., Ryzhkina I. S. Highly diluted aqueous solutions: formation of nanoassociates and their properties. *Journal of Solution Chemistry*. 2014. Vol. 43, № 3. P. 586–601.
3. Tokmachev A. M., Tchougréeff A. L., Dronskowski R. Hydrogen-bond networks in water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ : an exhaustive quantum-chemical analysis. *ChemPhysChem*. 2010. Vol. 11. P. 384–388.