

Э.А МАСИМОВ

ВОДА

**▪ СОСТОЯНИЕ И РОЛЬ ВОДЫ В
БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

▪ ВОДА В ПРИРОДЕ

Bakı Dövlət Universitetinin
Fizika fakültəsinin Elmi Şurasının
12.10.2017-ci il 05/2017 sayılı
iclasının qərarı ilə çap edilir.

БАКУ – 2018

Научный редактор: **к.ф.-м.н., доц. Гасанов А.А.**

Рецензенты: 1. **академик НАНА Каджар Ч.О.**
 2. **д.ф.-м.н., проф. Годжаев Н.М.**
 3. **д.ф.-м.н., проф. Эйвазов Э. А.**

Масимов Э.А. ВОДА. Состояние и роль воды в биологических системах. Вода в природе. Для студентов, докторантов и научных работников. «Ляман Няшрийят Полиграфия», Баку, 2018, 368 стр.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	8
------------------	---

Ч А С Т Ь П Е Р В А Я СОСТОЯНИЕ И РОЛЬ ВОДЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

ГЛАВА I

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ. СТРУКТУРА ЖИДКОЙ ВОДЫ

§1.1. Развитие представлений о строении жидкостей.....	10
§1.2. Строение молекулы воды. Энергии образования молекулы воды	18
§1.3. Модели структуры воды. Водородная связь	32
§1.4. Кластерная модель строения воды.....	45
§1.5. Современные представления о структуре воды	50
Литература	55

ГЛАВА II

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ВОДЫ

§2.1. Вода – универсальный биологический растворитель	60
§2.2. Изменение свойств воды под влиянием растворенных в ней веществ	63
§2.3. Химические реакции с участием воды	67
§2.4. Диссоциация воды. рН воды.....	69
§2.5. Роль рН в живых организмах. Методы измерения рН.....	76
Литература	81

ГЛАВА III
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ВОДЫ.
АНОМАЛИЯ СВОЙСТВ ВОДЫ

§3.1. Физические свойства воды	83
§3.2. Аномалия плотности воды	84
§3.3. Удельная теплоемкость воды.....	86
§3.4. Поверхностное натяжение воды	90
§3.5. Вязкость воды.....	93
§3.6. Сжимаемость и тепловое расширение воды	95
§3.7. Распространение ультразвука звука в воде	98
§3.8. Температура кипения и температура кристаллизации воды.....	99
§3.9. Теплопроводность воды	103
§3.10. Электропроводность воды	105
§3.11. Диэлектрическая проницаемость воды.....	105
§3.12. Диаграмма состояния воды.....	106
§3.13. Влияние внешних (электрических и магнитных) полей на структуру и свойства воды и ее спектральные характеристики	107
§3.14. Свойства тяжелой (D_2O) и сверхтяжелой (T_2O) воды.....	113
Заключение	115
Литература	116

ГЛАВА IV
ГИДРАТАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§4.1. Введение в теорию гидратации	118
§4.2. Молекулярно-кинетическая теория гидратации (теория Самойлова)	123
§4.3. Модели гидратации растворов электролитов	132
§4.4. Координационные числа и числа гидратации	140

§4.5. Изучение влияния ионов на структуру и свойства воды	149
§4.6. Рефрактометрическое определение чисел гидратации ионов в разбавленных водных растворах электролитов	154
Литература	165

ГЛАВА V

СТРУКТУРНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

§5.1. Структурная температура по Берналу и Фаулеру	172
§5.2. Структурная температура по Уберрейтеру	173
§5.3. Определение структурной температуры	177
§5.4. Вычисление структурной температуры методом оптимизации	180
§5.5. Определение энергетических параметров свободных жидкостей	182
§5.6. Определение активационных параметров структурных жидкостей	186
§5.7. Активационные параметры вязкого течения и связь между ними	189
§5.8. «Структурная температура» и свободная энергия активации вязкого течения водных растворов	192
§5.9. Изменение структуры воды в водных растворах уксусной кислоты в зависимости от концентрации и температуры	197
Литература	200

ГЛАВА VI

СОСТОЯНИЕ И РОЛЬ ВОДЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

§6.1. Роль воды в биологических системах	202
§6.2. Роль гидрофобного эффекта в биологических системах	211

§6.3. Солюбилизация углеводов в водных растворах белков	216
§6.4. Гидрофобные взаимодействия в белках	219
§6.5. Состояние воды в растворах и в студнях агарозы	225
§6.6. Приспособленность живых организмов к водной среде	231
§6.7. Нарушение водно-солевого обмена в организме	233
Литература	235

ГЛАВА VII

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ГИДРОФОБНОСТЬ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

§7.1. Разработка метода определения относительной гидрофобности водно-солевых растворов макромолекул	243
§7.2. Относительная гидрофобность физиологических растворов некоторых полисахаридов	253
§7.3. Относительная гидрофобность физиологических растворов полимеров - гемокорректоров	257
§7.4. Относительная гидрофобность физиологических растворов некоторых синтетических полимеров	267
Заключение	271
Литература	272

ГЛАВА VIII

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ГИДРОФОБНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

§8.1. Водные двухфазные системы	278
§8.2. Относительная гидрофобность некоторых полисахаридов	281
§8.3. Относительная гидрофобность полимеров-гемокорректоров ...	288
§8.4. Относительная гидрофобность некоторых синтетических полимеров	295

§8.5. Взаимосвязь между относительной гидрофобностью макромолекул и их влиянием на термодинамическое состояние водно-солевой среды	301
§8.6. Экспериментальный подход к количественной оценке относительной гидрофобности биологических жидкостей и тканей	309
Заключение	314
Литература	315

Ч А С Т Ь В Т О Р А Я

В О Д А В П Р И Р О Д Е

Введение	318
----------------	-----

ГЛАВА I

ВИДЫ ВОДЫ

§9.1. Талая вода	326
§9.2. Серебряная вода	330
§9.3. Магнитная вода	332
§9.4. «Скользкая» и «сухая» вода	335
§9.5. «Живая» и «мертвая» вода	337
§9.6. Морская вода	341
§9.7. Кластеры воды. Память воды	345
Литература	353

ГЛАВА II

КРУГОВОРОТ ВОДЫ. ЗАПАСЫ ВОДЫ В МИРЕ

§10.1. Круговорот воды	354
§10.2. Запасы воды в мире.....	358
§10.3. Запасы воды в Азербайджане	364

Предисловие

Без преувеличения можно утверждать, что особенности физического и биологического мира в значительной степени обуславливается специфическими физическими и химическими свойствами воды. Необычные свойства воды связаны как со строением ее молекул, которое определяется как специфическим распределением в них электронной плотности, так и наличием межмолекулярных водородных связей.

Многочисленные исследования свойств воды самыми различными методами (ЯМР, ИК, КР, рентгеноструктурный анализ и т.д.) показали, что молекулы воды нелинейны, сильно полярны и вода обладает четырехкоординированной тетраэдрической структурой, направленными водородными связями кооперативного характера.

Структура воды изменяется – либо упорядочивается, либо разрушается благодаря внешним условиям и под влиянием введенных в воду различных ионов, полярных и неполярных неионогенных низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений самой различной природы. В книге под термином «структура воды» подразумевается совокупность таких параметров, как энергия теплового движения молекул воды (КТ), количество (плотность), длина и энергия водородных связей, ориентация и направленность водородных связей, и считается, что изменение одного из этих параметров означает изменение структуры и (или) термодинамического состояния воды.

В книге строению молекулы воды и структуре жидкой воды, ее физическим и химическим свойствам посвящены отдельные главы. Широко освещены водные растворы, водные смеси различных веществ.

Отдельные главы посвящены методам «структурной температуры» и гидратации веществ. Описан новый подход к понятию о гидратации и разработка метода определения степени гидратации. Показана возможность экспресс метода «структурной температуры» для определения структурирующего и деструктурирующего действия веществ различной природы на воду.

Отдельные главы посвящены разработке метода количественной оценки относительной гидрофобности высокомолекулярных соедине-

ний и их водных растворов, определение которой непосредственно из эксперимента невозможно.

Отдельная (вторая) часть книги посвящена распространению воды в природе и различным типам воды.

В книгу включены труды профессора Э.А. Масимова и его сотрудников (проф. А.У.Махмудова, доц. Г.Ш.Гасанова, доц. В.В.Прудько, проф. Т.О.Багирова, доц. А.А. Гасанова, доц. Б.Г.Пашаева, доц. Х.Аббасова, доц. А.Имамвердиева, доц. Н.Ф. Ахмедова, Х.Т.Гасановой, Р.Н.Исмаиловой, Дж.Хасаева и других) по кафедре «Строение вещества» БГУ и по отделу «Физика биологических систем» НИИ проблем физики при БГУ, выполненные в период 1980-2015 гг. в ИНЭОС АН СССР (г. Москва), в БГУ (г. Баку), в СГУ (г. Саратов), в КГУ (г. Казань).

Книга написана исходя из того, что отдельной, посвященной физико-химическим свойствам этой удивительной жидкости книг мало и что она будет полезна для физиков, химиков, биологов, геологов и т.д., и широкому кругу читателей – неспециалистов.

В заключении автор считает своим долгом выразить благодарность своему магистранту А.Атагою, вложившего огромный труд по сбору материалов в части оригинальных работ и в части литературных материалов. Выражаю благодарность также сотрудникам кафедры «Строения вещества» и отдела «Физики биологических систем» Института физических проблем БГУ.

Ч А С Т Ь П Е Р В А Я

СОСТОЯНИЕ И РОЛЬ ВОДЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

ГЛАВА I

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ. СТРУКТУРА ВОДЫ

§1.1. Развитие представлений о строении жидкостей

Сущность агрегатных состояний вещества была определена Энгельсом. Эти определения служат основой и современных представлений. Согласно Энгельсу, агрегатные состояния отличаются друг от друга характером движения их молекул. Переходы же агрегатных состояний – это «узловые точки, где количественные изменения (прибавление или убавление движения) вызывают качественные изменения в состоянии тела». [1]

В газах молекулы преимущественно движутся свободно, в жидкостях движение молекул ограничено их взаимным притяжением, в твердых телах молекулы в основном только колеблются вокруг определенных положений равновесия.

С этими особенностями природы агрегатных состояний связаны их основные физические свойства, например, расширяемость газов, текучесть жидкостей и устойчивость формы твердых тел.

Следует отметить, что приведенные выше определения агрегатных состояний не являются абсолютными. Исследования показывают, что в зависимости от скорости приложения внешней силы одно и то же тело при одной и той же температуре может проявлять себя либо как твердое, либо как жидкое.

Пьер Симон Лаплас в конце XVIII в. предположил, что все свойства жидкости определяются короткодействующими силами между молекулами, которые практически исчезают, когда расстояние между молекулами превышает некоторое значение R . Он получил для скрытой теплоты испарения и поверхностного натяжения выражения в форме интегралов от потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Сравнив численные значения полученных интегралов с экспериментальными данными, он грубо оценил величину R –

эффективный радиус молекулы, обосновав тем самым молекулярный подход к проблеме жидкости [2].

Плотная упаковка молекул в жидкости, близкая к упаковке молекул в твердом теле, давала основания подойти к проблеме жидкости со стороны другого ее граничного состояния – твердого тела. Следствием плотной упаковки молекул в жидкости и в твердом теле является близость потенциальных энергий межмолекулярного взаимодействия в этих состояниях. Эти соображения послужили основой для создания квазикристаллических теорий жидкого состояния, в чем большая заслуга принадлежит Я.И. Френкелю.

Я.И. Френкель [3] в 1945 г. создал теорию, рассматривающую твердое и газообразное состояние как предельные формы жидкого состояния. Подобно молекуле в твердом теле молекула в жидкости какое-то время колеблется около какого-то положения равновесия, но в жидкости это состояние временное, и силовое поле представляет собой потенциальный рельеф из последовательных максимумов и минимумов. Частица переходит из одного положения с минимумом потенциальной энергии в другое.

В отличие от кристаллической структуры твердого тела под структурой жидкости следует понимать статистическую закономерность межмолекулярных расстояний и ориентаций, характерную для любой плотноупакованной системы.

Удобным методом описания структуры простой жидкости является функция радиального распределения, которая может быть рассчитана на основании данных по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов [4]. Метод исследования структуры жидкости посредством функции радиального распределения был предложен в 1920 г. Дебаем и Менке [5].

На рис. I.1 представлена функция радиального распределения для простых жидкостей. Ряд авторов показали, что для всех простых жидкостей в соответственном состоянии функции радиального распределения оказываются одинаковыми. Из функции радиального распределения было определено число ближайших соседей. В кристалле из простых молекул при плотной упаковке максимальное число соседей $\sim 12 \div 14$. Это число зависит от температуры и давления

$$g(r) = \frac{4\pi N_0}{v} \int_0^r r'^2 g(r') dr' ,$$

где V – объем моля жидкости, N_0 – число Авогадро.

Функция радиального распределения для сложных многоатомных молекул естественно не совпадает с функцией радиального распределения сферически симметричных простых молекул. Прежде всего это связано с тем, что для несимметричных молекул функция распределения является функцией не только расстояния, но и углов. На рис. I.2 представлена функция радиального распределения аргона (сплошная кривая) и воды.

Большое теоретическое значение функции радиального распределения состоит в следующем. Во-первых, она непосредственно экспериментально связана с функцией рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Во-вторых, если известна температурная зависимость $g(r)$, зависимость ее от числа частиц в объеме и потенциал межмолекулярного взаимодействия $\varphi(r)$, то определены все свойства жидкости, так как потенциальная энергия системы пропорциональна интегралу $U(r) = \int_0^\infty r^2 \varphi(r) g(r) dr$, однако: явный вид функции $\varphi(r)$ известен с очень малой точностью; точной связи $g(r)$ и $\varphi(r)$ нет; роль многочастичных взаимодействий не выяснена до конца.

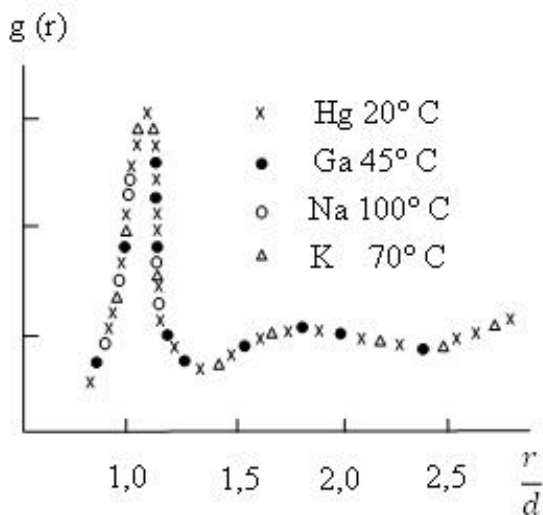


Рис. I.1. Функция радиального распределения для ряда простых жидкостей в одинаковом соответственном состоянии

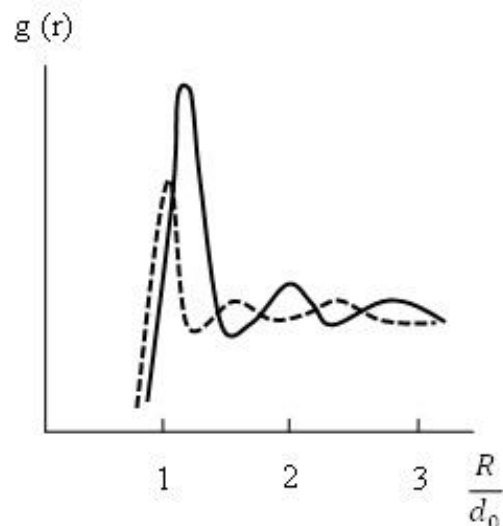


Рис. I.2. Функция радиального распределения аргона и воды

Структура жидкости весьма существенно зависит от теплового движения составляющих жидкость частиц (атомов, молекул, ионов). Для выяснения этой зависимости особый интерес представляют одноатомные жидкости, т.е. жидкости, состоящие из одного сорта атомов и не содержащие молекул: тепловое движение атомов в одноатомных жидкостях значительно проще, чем тепловое движение частиц в жидкостях более сложного состава. Вместе с тем именно для жидкостей, состоящих из одного сорта атомов, разработана теория, позволяющая на основании экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей делать количественные заключения об их структуре [4].

Открытие в 1912 г. дифракции рентгеновских лучей на кристаллах позволило вписать новую страницу в познание структуры твердых и жидких тел. Первые попытки использования рентгеноструктурного анализа для изучения строения жидкостей оказались весьма успешными и ознаменовали важный этап в изучении природы жидкого состояния. Широкое использование рентгенографии сразу же подсказало пути изучения такого интересного и важного вещества, каким является вода, издавна привлекавшая внимание исследователей. В конце XIX в. большинство исследователей склонялись к мнению, что в воде, с одной стороны, присутствуют ассоциированные молекулы, по своему состоянию близкие или тождественные молекулам, образующим кристаллы льда – «льдоподобные», а с другой – имеются такие частицы, которые можно назвать «истинно жидкими» - мономерные молекулы [2]. Теории, рассматривающие жидкую воду как состоящую из различного вида молекул, получили название гидрольных теорий. В этих ранних теориях выдвинутая «двухструктурная» модель давала возможность достаточно удовлетворительно объяснить отдельные свойства воды, связав их с ее строением. Однако до открытия рентгеноструктурного анализа эти учения были не в состоянии объяснить строение воды и по существу сводились к обсуждению наличия в жидкой воде наиболее вероятных форм ассоциатов: $(\text{H}_2\text{O})_2$ – дигидроля; $(\text{H}_2\text{O})_3$ - тригидроля и т.д. Первые экспериментальные данные о строении кристаллического льда дали возможность отойти от гидрольных представлений и признать их ошибочными, а двухструктурная модель стала развиваться на совершенно новой основе с учетом тех достижений, которые были сделаны в области

изучения структуры твердых и жидких тел с развитием рентгеноструктурного анализа¹ [2].

В 1916 г. П. Дебай и П. Шеррер [6] впервые использовали рентгенографию для изучения строения жидкостей. Это было одним из важнейших достижений науки на пути познания строения жидких тел².

В 1933 г. Дж. Бернал и Р. Фаулер [7] создали классическую теорию структуры воды, впервые показав, что каждая молекула воды окружена четырьмя другими и благодаря существованию направленных межмолекулярных связей расположение молекул напоминает тетраэдрическую координацию³.

Для развития теории жидкого состояния большое значение имеют работы по изучению строения воды, являющейся основным компонентом водных растворов. В сущности говоря, мы даже не всегда представляем, насколько значительна роль растворов в нашей жизни. С растворами связано не только развитие тех или иных отраслей промышленности на протяжении всей истории человечества, но и возникновение жизни на земле, развитие любых ее биологических циклов. Роль воды в растворах в связи с открытием все новых и новых аномальных свойств уже не кажется такой простой, и предпринимаются попытки по выяснению ее структуры.

Состав воды окончательно был установлен работами А. Л. Лавуазье в 1783 г. А. Ф. Фуркруа высказывает предположение, что вода представляет собой раствор водяного пара в воде, и тем самым обращает внимание на неоднородность частиц, взаимодействующих между собой в жидкой воде [2].

Несмотря на значительный интерес к проблеме структуры воды и водных растворов, который особенно возрос в последнее время, в литературе эти вопросы не нашли до сих пор достаточно полного освещения.

¹ Гидрольные теории, хотя и не в состоянии были дать какой-либо строгой и единой картины строения воды в твердой, жидкой и парообразной фазах, все же получили сравнительно широкое развитие в конце XIX и начале XX вв., поскольку являлись единственным ключом к объяснению строения и свойств ассоциированных жидкостей, в частности воды.

² Дебай считал, что жидкость является вполне однородной средой, имеющей ближний порядок только в пределах 10-20 Å.

³ Бернал и Фаулер также установили, что с изменением температуры воды наблюдается переход от одного типа структуры к другому.

Вода оказалась объектом многочисленных исследований, и изучение свойств воды на раннем этапе чаще всего приводило к мысли о ее специфическом строении. Это положение согласовалось и с тем, что практически не удавалось провести какую-либо аналогию свойств воды со свойствами других жидкостей. Сравнение с соединениями-аналогами воды, т.е. с гидридами (H_2S , H_2Se и др.), показывает, что при комнатной температуре они находятся в газообразном состоянии и свойства их существенно отличаются от свойств жидкой воды.

Молекулы воды стремятся объединиться в те или иные ассоциаты благодаря наличию водородной связи, и только при высоких температурах эти связи начинают разрушаться, вода переходит в пар, который состоит из мономерных молекул воды. В отличие от пара жидкая вода обладает структурой, но существующие экспериментальные методы исследования структуры жидкой воды не позволяют расшифровать ее однозначно. Первые представления об ассоциированном строении воды были выдвинуты еще в 1884 г. [8]. На раннем этапе попытки раскрыть строение воды сводились в основном к весьма произвольным оценкам количества молекул в различных ассоциатах, характеризующих твердое, жидкое и парообразное состояние воды.

Экспериментальное исследование различных свойств воды показывало, что вода скорее всего является ассоциированной жидкостью. Такой подход дал возможность объяснить некоторые ее аномалии и выдвинуть первые предположения относительно строения жидкой воды.

В 1884 г. в США Г. Уайтинг в работе «Теория сцепления» [9] одним из первых высказал идею, согласно которой вода представляет собой смесь «льдоподобных» и «истинно жидких» частиц. В этом исследовании была предпринята попытка найти зависимость, учитывающую изменение объема с изменением температуры, давления, а также некоторых других параметров, характеризующих свойства воды и жидкостей. Идея Уайтинга получила дальнейшее развитие в работе Г. Вернона [10], опубликованной в 1891 г. Вернон, исследуя максимальную плотность воды, высказывает интересную мысль относительно существования в жидкой воде ассоциатов различного типа. Он отмечает, что при конденсации водяного пара свободные молекулы объединяются в более сложные формы и в

интервале температур $100 - 4^{\circ}\text{C}$ существуют ассоциаты типа $(\text{H}_2\text{O})_2$, а ниже 4°C – типа $(\text{H}_2\text{O})_4$.

Вода, по мнению Рамзая и Шильдса [11], может быть представлена ассоциатами типа $(\text{H}_2\text{O})_4$. Повышение давления и понижение температуры сдвигает равновесие в сторону образования ассоциированных молекул. В воде с повышением температуры ассоциированные молекулы переходят в свободные, число которых значительно увеличивается вблизи температуры кипения.

В 1900 г. опубликована интересная работа австралийского физика В. Сазерленда [12] по изучению молекулярного состава воды. Им рассмотрены различные агрегатные состояния воды с учетом конкретных представлений о существовании двух видов молекул: ассоциированных и свободных. Парообразное состояние можно характеризовать свободными молекулами - H_2O , в то время как лед состоит из ассоциатов типа $(\text{H}_2\text{O})_3$. Жидкая вода представляет собой смесь таких ассоциатов, как «дигидроль» $(\text{H}_2\text{O})_2$ и «тригидроль» $(\text{H}_2\text{O})_3$. Лед, по его мнению, в силу большого объема имеет гексагональное строение и состоит из молекул, как уже отмечалось, тригидроля. При таянии льда наблюдается переход $2(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow 3(\text{H}_2\text{O})_2$. Число молекул в ассоциатах различными исследователями оценивалось в весьма широком интервале: от 2 до 24.

Гидрольные теории раскрывали строение воды исходя из чисто гипотетических соображений. Выдвинутая «двухструктурная» модель в этих ранних теориях давала возможность все же удовлетворительно объяснить отдельные свойства воды, связав их с ее строением. Гидрольные теории опирались в основном на более или менее удачную фантазию и интуицию их авторов, однако уже в этих теориях намечился правильный путь описания модели жидкой воды как состоящей из частиц различного сорта. «Двухструктурная» модель, таким образом, оказалась наиболее совершенной из выдвинутых на раннем этапе, поскольку давала возможность с наименьшими противоречиями объяснить целый ряд свойств такой ассоциированной жидкости, как вода [2].

Первые экспериментальные данные о строении кристаллического льда дали возможность отойти от гидрольных представлений и признать их ошибочными, а двухструктурная модель, рассматривающая жидкую воду как смесь «льдоподобных» и «истинно жидких» молекул, стала развиваться на совершенно новой основе с учетом тех

достижений, которые были сделаны в области изучения структуры твердых и жидких тел благодаря рентгенографии.

Раскрыть строение жидких объектов оказалось возможным только с появлением рентгеноструктурного анализа. Применение рентгенографии произвело переворот в прежних представлениях о строении жидких тел. Первый рентгенографический анализ жидкости, как уже отметили, выполнен Дебаем и Шеррером в 1916 г. Для исследования был выбран бензол. Обнаруженные на рентгенограмме дифракционные кольца указывали на определенное строение жидкого бензола. Эти результаты оказались весьма неожиданными и положили начало многочисленным рентгенографическим исследованиям жидких объектов. Данные рентгеноструктурного анализа дали возможность показать, что жидкости существенно отличаются от газов, поскольку в размещении частиц, составляющих жидкость, наблюдается некоторая регулярность, т.е. ближний порядок. Становилось понятным, что строение жидкости в общих чертах можно охарактеризовать определенной закономерностью в размещении частиц. Первые попытки установить закономерности в пространственном расположении молекул и атомов в жидкостях не всегда приводили к однозначным выводам, но главное заключалось в том, что исследователи получили возможность в качестве отправных позиций опираться на экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа, а не на абстрактные рассуждения о гидродных группах [2].

В отличие от Дебая и других, Г. Стюарт полагал [13], что в жидкостях существуют некоторые локальные области с высокой степенью упорядоченности молекул. Их различная конфигурация соответствующим образом ориентирует свое окружение в жидкости и тем самым создает некоторую регулярность в распределении частиц. Работы Стюарта и его сотрудников ясно показали, что жидкость нельзя рассматривать как однородную массу подобно сильно сжатому газу, согласно теории Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, к концу 1920-х годов возникают принципиально новые представления о строении жидкости. Рентгеноструктурный анализ показал, что частицы, составляющие жидкость, обладают ближним порядком, следовательно, можно говорить о наличии структуры в жидких системах. До начала 1930-х годов в работах почти без исключения принимались гипотезы о плотной упаковке атомов в жидкости. Г. Мейер полагал [14], что в жидкой воде

молекулярные комплексы содержат небольшое число молекул. Эти комплексы с повышением температуры могут распадаться, и, следовательно, будет наблюдаться увеличение числа свободных молекул. Взгляды Мейера на строение воды, очевидно, формировались под влиянием гидродинамических теорий. Исследования Мейера также показали наличие ближнего порядка в размещении молекул воды, которое ослабляется с увеличением температуры. Выявление такой зависимости приблизило Мейера вплотную к созданию представления о структурной температуре, которое окончательно было сформулировано в классической работе Дж. Бернала и Р. Фаулера [7]. Стюарт полагал, что молекулярные комплексы Мейера, состоящие из нескольких единиц или десятков молекул, не способны объяснить те изменения, которые происходят в жидкой воде с повышением температуры и маловероятны с точки зрения межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, первые рентгенографические исследования воды, выполненные Мейером, Стюартом и Амальди [14 - 16], указывали на определенное размещение молекул или ассоциированных групп в жидкой фазе. Взаимное расположение молекул воды (ближний порядок) нарушается тепловым движением, но наблюдаемое с температурой изменение физических свойств воды, по мнению Мейера и Стюарта, скорее всего, определяется структурными переходами. Выводы, полученные на основании первых рентгенографических работ, отчетливо показали, насколько сложным вопросом является строение воды. Для решения всех этих вопросов нужно было, прежде всего, уяснить, как именно связана молекула воды со своими соседями, какие силы лежат в основе таких связей и чем обусловлен ближний порядок в воде?

Ответ на эти вопросы удалось получить в 1933 г., когда Бернал и Фаулер разработали принципиально новую модель структуры жидкой воды. Этому способствовало активное развитие работ по изучению структуры кристаллического льда [17, 18].

§1.2. Строение молекулы воды. Энергия образования молекулы воды

Исходя из чисто геометрических соображений, П. Дебай предложил симметрично-треугольную модель с дипольным моментом $1,34D$ (Дебая) и углом между протонами, равным 64° . Увеличение

угла до тетраэдрического (110^0) повышало в его модели дипольный момент до $4,32D$ [19]. Такая величина дипольного момента не соответствовала экспериментальным данным, а сама модель, будучи слишком упрощенной, явилась лишь начальной ступенькой при дальнейшем формировании представлений о строении молекулы воды.

В 1933 г. Р. Мекке [20], изучая спектр паров воды, нашел, что расстояние Н – О составляет $0,97\text{\AA}$, а угол Н – О – Н равен $105^06'$, следовательно, близок к тетраэдрическому - $109^028'$. Расстояние между протонами Н – Н равно $1,539\text{\AA}$. Результаты Мекке были уточнены М. А. Ельяшевичем [21], показавшим, что валентный угол Н – О – Н не превышает $104^040'$, а связь О – Н сокращается до $0,956\text{\AA}$.

На основании спектроскопического изучения водяного пара Г. Герцберг [22] показал, что валентный угол Н – О – Н составляет $105^03'$, расстояние О – Н равно $0,9568\text{\AA}$. Во льду оно увеличивается до $0,99\text{\AA}$. Результаты, полученные Герцбергом, отличаются наиболее высокой точностью и широко используются в литературе.

Согласно электростатической модели Дж. Бернала и Р. Фаулера [7] центр отрицательного заряда (O^-), создаваемого шестью электронами, сдвинут от центра атома кислорода О на $0,15\text{\AA}$ в сторону атомов водорода и располагается между последними и атомом кислорода на биссектрисе угла Н – О – Н (рис. 1.3) [2]. Обсуждая распределение зарядов в молекуле воды, Бернал и Фаулер высказали предположение, что протоны и два полюса отрицательных зарядов будут размещены, скорее всего, по тетраэдру [7, с. 518].

В 1933 г. М. Мага [23] провел ряд исследований по изучению распределения зарядов в молекуле воды и показал, какие варианты размещения соседних молекул воды в воде наиболее выгодны с энергетической точки зрения. Результаты исследований показали, что свойства жидкой воды лучше всего характеризуются моделью Бернала и Фаулера с учетом поправок Мекке. В такой модели отрицательный заряд расположен в центре сферы, описываемой радиусом молекулы воды $1,4\text{\AA}$, и смещен от центра ядра кислорода на $0,15\text{\AA}$. Положительные заряды размещены по углам равнобедренного треугольника Н – О – Н и составляют $+0,45e$. Бернал и Фаулер принимали смещение от ядра $0,15\text{\AA}$, заряд протона $+0,49e$.

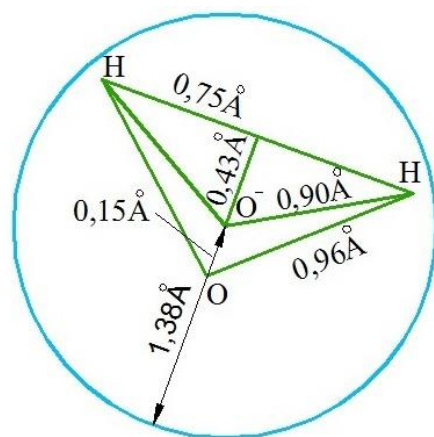


Рис. 1.3. Модель размещения зарядов в молекуле воды по Берналу - Фаулеру

Полученные результаты показали, что вокруг одной молекулы можно разместить только четыре соседних; при такой конфигурации энергия системы будет отвечать минимуму. Таким образом, Мага подтвердил тетраэдрическую структуру жидкой воды с четверной координацией, предложенную Берналом и Фаулером.

В 1951 г. Н. Бьеррум в работе «Структура и свойства льда» [24] предложил модель с точечным распределением зарядов. Он разместил два положительных и два отрицательных заряда в вершинах правильного тетраэдра, причем каждый заряд был удален от центра тетраэдра на $0,99\text{Å}$ (рис. 1.4) [2]. Бьеррум показал, что при сохранении экспериментальной величины дипольного момента ($1,87\text{ D}$) для такой модели заряды в вершинах тетраэдра должны быть равны $\pm 0,171e$.

Л. Полинг [25] выдвинул так называемую полупротонную модель молекулы воды, в которой протоны расположены статистически равновероятно в каждом из двух положений на линии кислород - кислород. Построение такой модели основывалось на экспериментальных данных. Расстояние $\text{O} - \text{H}$ для молекулы воды в парообразном состоянии равно $0,95\text{Å}$. Если опираться на модель В. Барнса⁴ [18], то протоны размещены в центре линии $\text{O} - \text{O}$, длина которой $2,76\text{Å}$. При переходе от пара ко льду свойства молекулы воды несколько изменяются в силу образования водородных связей, что приводит к незначительному увеличению дипольного момента.

⁴ В. Барнс показал, что во льду атомы кислорода расположены на расстоянии $2,76\text{Å}$ друг от друга.

Однако эти изменения не очень значительны, и трудно ожидать, чтобы они сместили протоны в структуре льда до $1,38\text{\AA}$, как полагал Барнс.

Электронная конфигурация молекулы воды детально изучалась в работах Р. Малликена [26], Дж. Ленарда-Джонса и Дж. Попла [27]. Ленард-Джонс и Попл применили метод молекулярных орбиталей для изучения пространственного распределения электронных пар и выяснили их роль в установлении конфигурации зарядов в молекуле H_2O . Весьма существенное значение на распределение зарядов оказывают так называемые уединенные пары (lone pair) или неподеленные пары электронов, расположенные на противоположной стороне от протонов в молекуле H_2O .

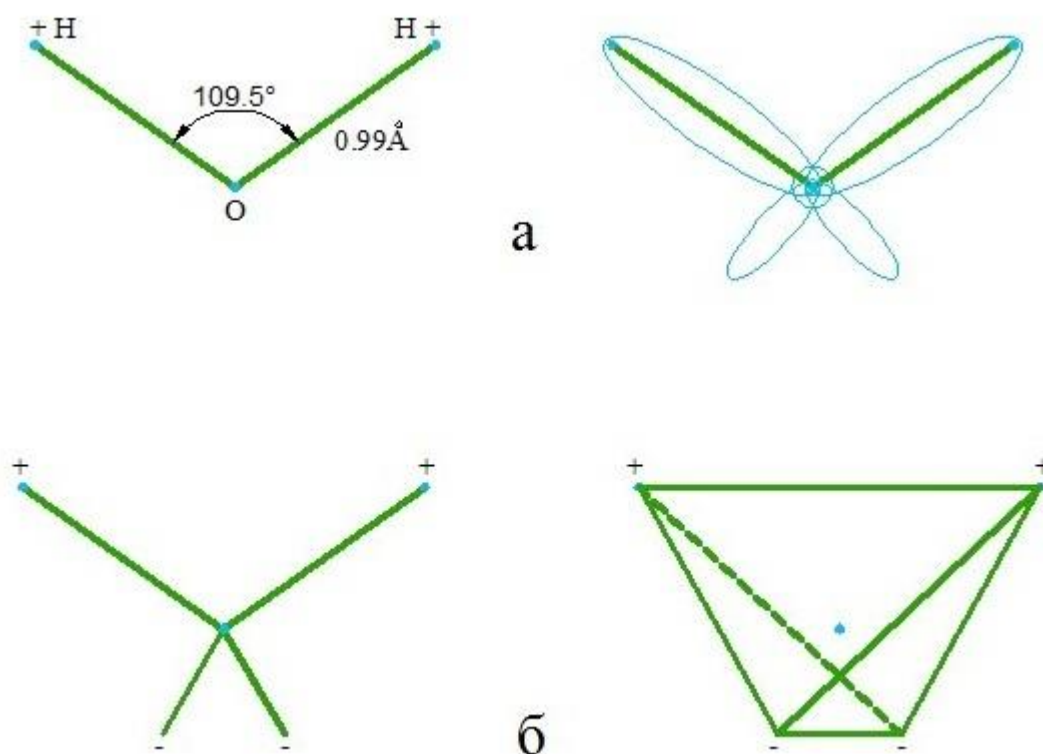


Рис. I.4. Модель молекулы воды по Бьерруму

Неподеленные пары электронов движутся по вполне определенным направлениям, которые зависят от валентного угла $\text{H} - \text{O} - \text{H}$. В случае изменения последнего будет наблюдаться иное расположение неподеленных пар, а следовательно, изменится отталкивание между ними. Неподеленные пары, как указывают Ленард-Джонс и Попл, фактически играют важную роль в определении молекулярной

структуры. Неподеленные пары обуславливают наличие двух полюсов с отрицательными зарядами и вносят определенный вклад в общий дипольный момент.

Таким образом, модель молекулы H_2O , предложенная Ленард-Джонсом и Поплом наиболее удовлетворительно объясняет многие структурные особенности воды и льда. Эти представления использовались при исследовании структуры воды и находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Наличие в молекуле воды неподеленных пар электронов оказывает существенное влияние на образование водородных связей [28]. За счет неподеленных пар в молекуле воды могут возникнуть две водородные связи, а две другие осуществляются двумя атомами водорода. В целом каждая молекула воды способна иметь четыре направленные водородные связи, которые полностью реализуются только во льду.

Дипольный момент молекулы воды самым непосредственным образом связан с существованием водородных связей. Возникновение водородных связей в воде с энергетической точки зрения довольно выгодно, однако соотношение ковалентного и электростатического вклада при образовании водородной связи выяснено далеко не полностью.

При образовании молекул воды связь $O - H$ является преимущественно ковалентной, а связь $H...O$ носит в основном электростатический характер. Для молекулы воды в кристалле льда водородная связь в значительной степени носит электростатический характер, а вклад ковалентности составляет лишь несколько процентов [29]. Водородные связи, обуславливающие структуру льда, сохраняются лишь частично в жидкой воде. При низких температурах ($-183^\circ C$) для льда наблюдается картина полного сохранения четверной координации (тетраэдрической структуры). При температуре плавления некоторое количество водородных связей рвется, и часть молекул имеет только две-три связи. По данным Полинга, при $40^\circ C$ на одну молекулу приходится около 50% из максимального числа связей [30]. Неполная реализация водородных связей в воде послужило основой для создания различных моделей, рассматривающих преимущественно двухструктурное состояние жидкой воды. «Структура воды, - пишет Полинг, - частично сходна со структурой льда, а частично основана на плотнейшей упаковке.

Максимум плотности при 4°С обусловлен равновесием между этими двумя типами структур» [30].

Современным представлениям о строении молекулы воды предшествовал длительный путь развития, связанный с разработкой более или менее удачных электростатических моделей, проверка которых в значительной степени зависела от совершенства применяемых методов исследования и техники самого эксперимента. Общее количество работ, посвященных непосредственному изучению строения воды или касающихся этого вопроса лишь частично, достигает значительной цифры.

Все необычные (аномальные) физико-химические свойства воды обусловлены строением ее молекулы и пространственной структурой. Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, устойчиво связанных друг с другом, т. е. молекула воды представляет с собой диполь, содержащий положительный и отрицательный заряды на полюсах. Каждый из двух атомов водорода (в молекуле воды) объединяет свой электрон с одним из электронами атома кислорода. Взаимное расположение возникающих при этом двух электронных пар обуславливает V-образную форму молекулы воды (рис. I.5 А, Б) [31]. Поскольку у атома кислорода имеются еще две неподеленные электронные пары, он несет частичный отрицательный заряд (в вершине V-образной структуры). Более электроотрицательный атом кислорода стремится притянуть электроны атомов водорода; поэтому на ядрах обоих атомов водорода локализуются частичные положительные заряды. Хотя молекула воды в целом электрически нейтральна, ее частичные отрицательный и положительный заряды пространственно разделены, что приводит к возникновению у нее электрического дипольного момента ($M=0,613 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Благодаря такому разделению зарядов две соседние молекулы воды могут притягиваться друг к другу за счет сил электростатического взаимодействия между частичным отрицательным зарядом, локализованным на атоме кислорода одной молекулы, и частичным положительным зарядом, локализованным на атоме водорода другой молекулы. Такой тип электростатического притяжения называется водородной связью (рис. I.5 В) [31].

Спектроскопическими исследованиями воды в парообразном состоянии показано, что молекулы воды не линейны и ядра атомов образуют равнобедренный треугольник с двумя протонами в

основании и кислородом в вершине. Угол связи Н – О – Н для низшего колебательного уровня составляет $104,5^\circ$, межъядерные расстояния О – Н и Н – Н составляют $0,9650 \text{ \AA}$ и $1,54 \text{ \AA}$ (рис. I.5 В) [31]. Сама молекула воды очень устойчива. Молекулы воды из-за сложной формы и наличия электрического заряда друг относительно друга могут располагаться по-разному.

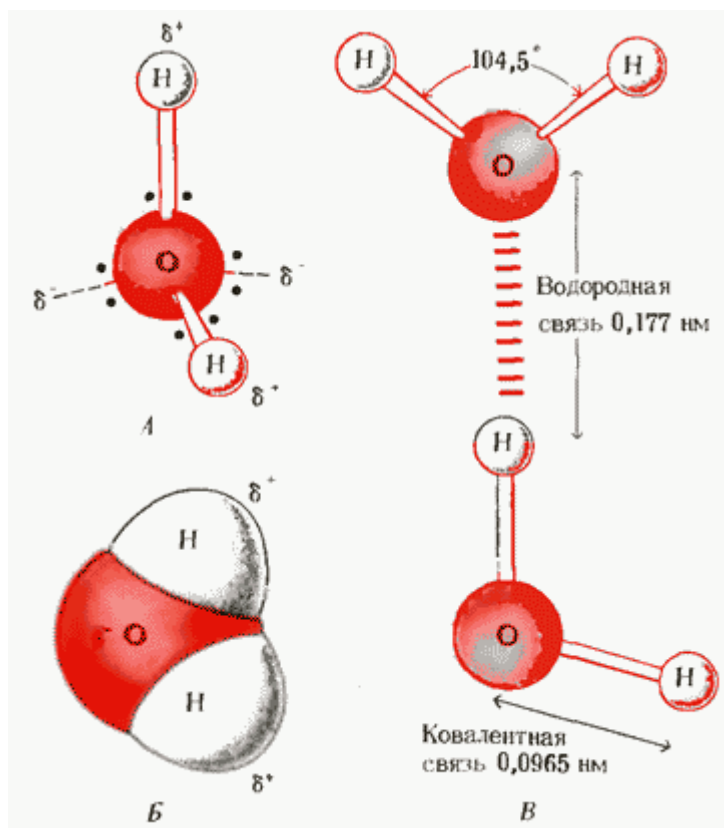


Рис. I.5. Биполярная природа молекулы H_2O , показанная при помощи модели из шариков и стержней (А) и пространственной модели (Б). Две молекулы H_2O , связанные друг с другом водородной связью (В)

Правильное истолкование свойств воды возможно только на основании изучения строения электронного облака молекулы воды. Молекулы воды с этой точки зрения описывают при помощи электростатических моделей и моделей, основанных на теории молекулярных орбиталей, а также путем изучения распределения электронной плотности, использования точных волновых функций и расчетов физических свойств. Так как масса и заряд ядра кислорода больше чем у ядер водорода, то электронное облако стягивается в сторону кислородного ядра, т.е. электронное облако имеет неоднородную плотность: около ядер водорода имеется недостаток

электронной плотности, а на противоположной стороне молекулы, около ядра кислорода, наблюдается избыток электронной плотности. Эта модель согласуется с моделями, полученными на основе теории молекулярных орбиталей, распределения электронной плотности и др. Именно такая структура и определяет полярность молекулы воды. Благодаря полярности молекул воды электролиты в ней диссоциируют на ионы [2].

После фундаментальной работы Бернала стало ясно, что молекулы воды в жидкой воде, как и в структуре льда четырежды координированы. Исследование радиальной функции распределения электронной плотности подтвердило этот вывод и выявило тесное соответствие структуры воды и льда; как и в структуре льда, три соседа каждой молекулы расположены в одном слое и находятся на большем друг от друга расстоянии ($2,94\text{\AA}$), чем от четвертой молекулы из соседнего слоя ($2,77\text{\AA}$). Представление о тетраэдрическом окружении молекул воды приводит к выводу о высокой ажурности ее строения и о наличии в воде пустот. Размеры этих пустот равны или превышают размер молекулы воды. Это позволило Самойлову выдвинуть идею о заполнении пустот тетраэдрических локальных молекулярных образований молекулами воды.

В жидкой воде наряду с обычными молекулами H_2O содержатся ассоциированные молекулы, т.е. соединенные в более сложные агрегаты $(\text{H}_2\text{O})_x$ благодаря образованию водородных связей. Наиболее устойчивым являются удвоенные молекулы $(\text{H}_2\text{O})_2$, удерживаемые друг около друга двумя водородными связями (рис. 1.6) [31].

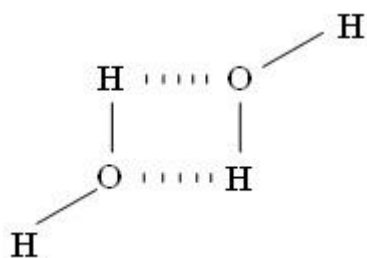


Рис. 1.6. Удвоенная молекула воды с двумя водородными связями

Возможность образования водородных связей обусловлено строением молекулы воды. Эта способность обусловлена специфическим распределением электронной плотности в молекуле, содержащей два водородных атома и один электроотрицательный

атом кислорода в нелинейной конфигурации. Поскольку расположение электронов вокруг атома кислорода близко к тетраэдрическому, каждая молекула воды в принципе может образовать водородные связи максимально с четырьмя соседними молекулами воды. Предполагается, что в любой данный момент в жидкой воде при комнатной температуре каждая молекула воды образует водородные связи в среднем с 3 – 4 других молекул. Молекулы в жидкой воде находятся в непрерывном движении, поэтому образующиеся водородные связи постоянно и быстро разрываются и вновь восстанавливаются. В отличие от жидкой воды, во льду молекулы воды зафиксированы в пространстве, и каждая из них оказывается связанной водородными связями с максимально возможным числом соседних молекул, т.е. с четырьмя; при этом образуется регулярная кристаллическая структура (рис. I.7).

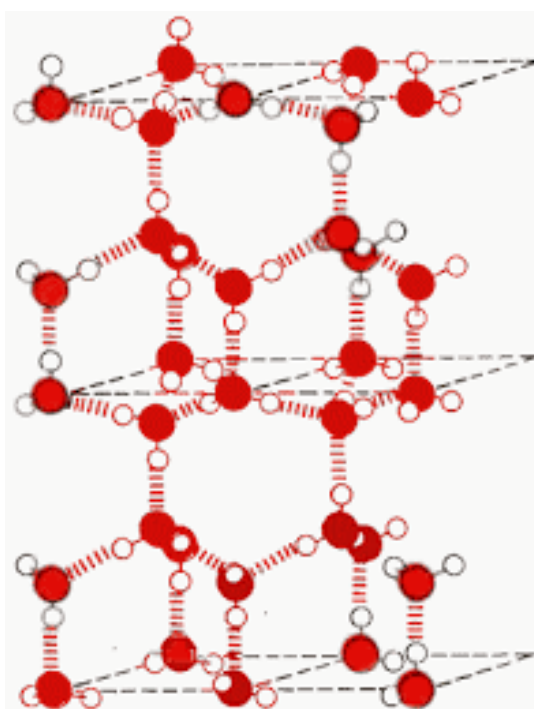


Рис. I.7. Регулярная кристаллическая структура льда

Весьма важным для свойств жидкой воды является относительно большой постоянный дипольный момент молекулы воды – 1,83D (Дебая).

Вода может служить примером полярной жидкости. В отличие от воды молекулы неполярных жидкостей, таких, как бензол или

гексан, не проявляют заметной тенденции к электростатическому притяжению. Поэтому для разрушения межмолекулярных взаимодействий в таких жидкостях требуется гораздо меньше энергии, и значения теплоты испарения у бензола и гексана, как показывает опыт, действительно на много меньше, чем у воды.

Энергии образования молекулы воды. Причина образования молекулы из свободных атомов заключается в понижении полной энергии системы при сближении атомов. Понижение энергии при этом в основном определяется понижением энергии электронов молекулы, так как колебательная и вращательная энергии ядер, как и энергия кулоновского отталкивания ядер в молекуле, малы по сравнению с электронной энергией. Разность между полной энергией электронов молекулы и энергией электронов отдельных атомов, составляющих молекулу, называется электронной энергией связи молекулы. Для воды электронная энергия связи составляет $\sim 1/200$ от полной электронной энергии молекулы.

На рис. I.8 представлена зависимость электронной энергии образования молекулы от расстояния между атомами, образующими молекулу, - кривая потенциальной энергии. Расстояние R_e называется равновесным, однако из-за колебаний ядер величина R колеблется около значения R_e . Глубина D_e потенциальной кривой в точке минимума представляет собой электронную энергию связи или электронную энергию диссоциации молекулы. Энергия образования молекулы равна D_0 и другими словами может быть определена как истинная энергия диссоциации ($\epsilon_0=0,575$ эв, $D_e= -10,086$ эв и $D_0= -9,511$ эв) [32].

На рис. I.8 вверху представлено распределение плотности центра тяжести атома, совершающего ангармоническое движение по линии валентной связи. Для многоатомной молекулы потенциальная энергия является функцией нескольких переменных. Такими переменными в случае молекулы H_2O служат длины ОН-связей и угол молекулы НОН. Изменение потенциальной энергии молекулы H_2O в зависимости от длины ОН-связи и от угла молекулы представлены на рис. I.9. По оси ординат отложено отклонение энергии молекулы от ее минимального значения. Возрастание энергии (рис. I.9 а) определяется изменением длины связи молекулы H_2O для фиксированного угла НОН, а на рис. I.9 б изменение энергии

определяется изменением угла молекулы НОН для фиксированной длины связи.

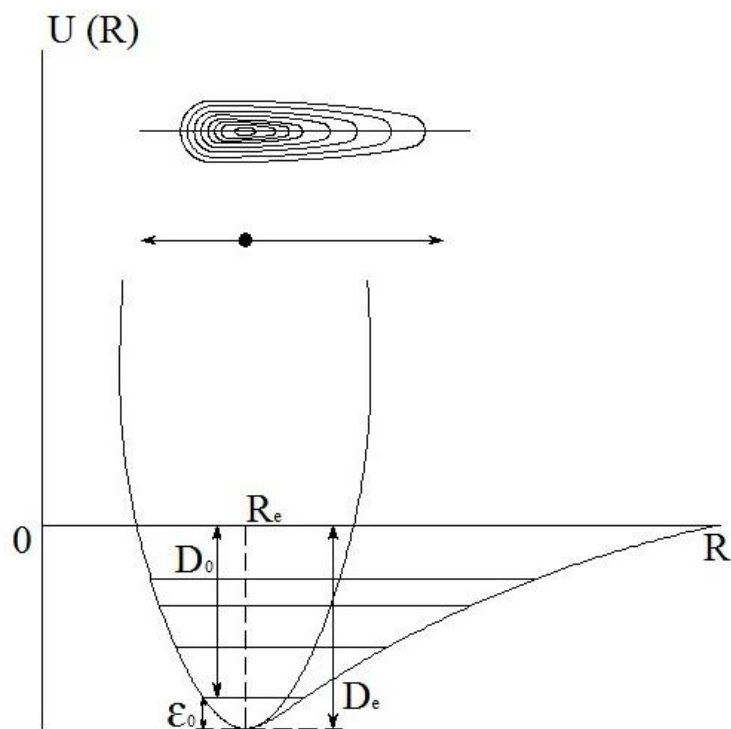


Рис. I.8. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между атомами.

Как видно из рис. I.9, различие в расчетной энергии связи молекулы для длины связи свободной молекулы H_2O (раной $0,96\text{\AA}$) и длины связи молекулы воды во льду 1 (равной $1,01\text{\AA}$) составляет $\sim 0,5$ эв (если угол молекулы фиксирован и равен 104°). Это значение энергии очень велико, оно много больше, чем КТ, приблизительно равное $0,025$ эв. Интервал углов, который соответствует такому изменению энергии связи молекулы, как видно из рисунка, соответствует $135 - 85^\circ$ [32].

Средняя энергия связи ОН группы молекулы H_2O составляет $\sim 109,6$ ккал/моль. Однако чтобы разорвать любую из двух связей ОН, в молекуле H_2O при $T=0^\circ\text{K}$ требуется энергия $117,8$ ккал/моль, в то время как для разрыва оставшейся ОН связи только $101,5$ ккал/моль. Разница в энергиях разрыва первой и второй ОН связи объясняется перестройкой электронной структуры ОН-фрагмента после удаления одного атома водорода. Средняя энергия связи SH группы в молекуле H_2S составляет ~ 83 ккал/моль. Это показывает, что связь атомов уже в молекуле H_2S значительно менее прочная, чем в молекуле воды.

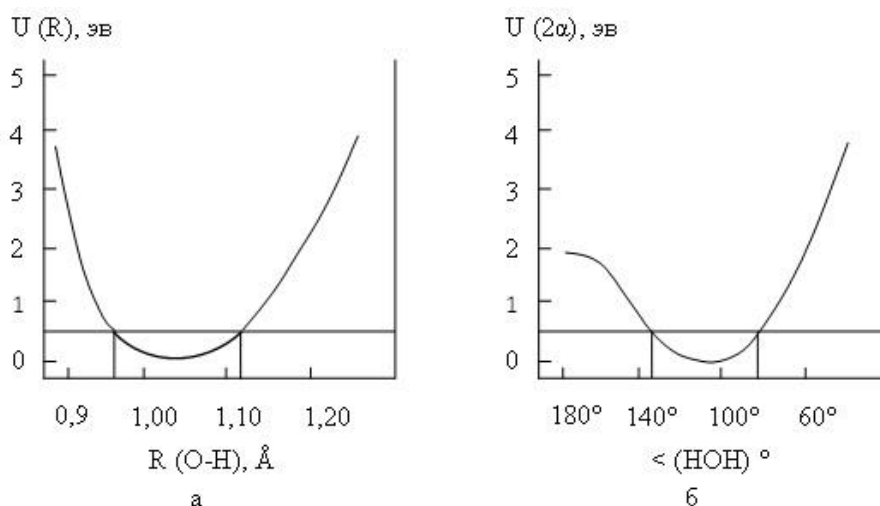


Рис. I.9. Зависимость изменения потенциальной энергии молекулы H_2O от длины ОН связи (а) и величины угла НОН (б)

Полная энергия молекулы. Полная энергия молекулы (E) представляет собой огромную величину по сравнению с энергией связи ($E = -2080,55$ эВ). Полная электронная энергия молекулы (E_e) имеет значение, близкое к полной энергии молекулы, а кулоновская энергия взаимодействия ядер с ядрами – $U_{яя}$ на порядок меньше полной энергии молекулы $U_{яя} = 250,2$ эВ;

$$E_e = E - U_{яя}, \quad E_e = -2330,8 \text{ эВ.}$$

Зная полную энергию образования молекулы можно оценить полную потенциальную электронную энергию молекулы (U_e) и полную кинетическую энергию молекулы (K):

$$E = -K = \frac{1}{2}(U_e + U_{яя}), \quad \text{откуда } U_e = -4411 \text{ эВ.}$$

Некоторые энергетические характеристики молекулы H_2O приведены в таблице I.1.

Таблица I.1.

Виды энергии	Энергия	
	эВ	Ккал/моль
Полная энергия молекулы 0^0K	-2080,55	-----
Энергия отдельных атомов	-2070,46	-----
Электронная энергия связи	-10,09	-232,59
Энергия образования молекулы из атомов 0^0K	-9,511	-219,337

Энергия нулевых колебаний	+0,575	+13,25
Полная электронная энергия	-2330,8	-----
Энергия электронного образования при $\lambda=1240\text{\AA}$	10	230

Видно, что полная энергия молекулы в основном определяется ее электронной энергией. Понижение электронной энергии при образовании молекулы из готовых атомов на два порядка меньше, чем полная электронная энергия молекулы, а энергия электронного возбуждения молекулы имеет порядок энергии связи молекулы.

Длина связи ОН и угол НОН для молекулы H_2O , D_2O в парах измерены с хорошей точностью спектральными методами. Их средние значения представлены в таблице I.2. Длина ОН и угол НОН относятся к гипотетическому равновесному состоянию молекулы без колебаний (включая и нулевые) и вращений⁵.

Размеры и форма молекулы изменяются при возбуждении в ней вращательных, колебательных и электронных степеней свободы. Под действием центробежной силы, возникающей при быстром вращении, у молекулы H_2O изменяются размеры, и растет момент инерции. При возбуждении у молекулы воды вращательного уровня (с $j=11$, соответствующий частоте 280 см^{-1}) угол молекулы H_2O НОН уменьшается от значения $0,958\text{\AA}$ (в равновесном состоянии) до значения $0,964\text{\AA}$. Такое большое изменение геометрии обнаружено только у H_2O и не имеет места при тех же скоростях вращения у более тяжелых гомологов [32]. Зависимость размеров молекулы от возбуждения в ней колебательных степеней свободы в приближении гармонического осциллятора была получена Дарлингом и Деннисом.

При возбуждении электронных уровней молекулы изменение ее размеров было исследовано в работе Белла. Водяные пары облучались вакуумным ультрафиолетом $\lambda_1=1240\text{\AA}$ и $\lambda_2=1219\text{\AA}$. При облучении светом с λ_1 длина ОН связи увеличивается на $0,065\pm 0,010\text{\AA}$, а угол НОН увеличивается на $5,2\pm 1,8^\circ$ (т.е. более чем на 5% от величины угла в невозбужденном состоянии). При облучении светом с λ_2 длина ОН связи увеличивается на $0,067\pm 0,010\text{\AA}$, а угол НОН увеличивается на $8,5\pm 1,8^\circ$ [32].

⁵ Как видно из таблицы, равновесные длины связи и углы для молекул H_2O , D_2O мало отличаются между собой.

Размеры молекул H₂O, D₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te

Молекула	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Длина связи. x 10 ⁸ см (⟨r _e ⟩)	0,9572 ±3, 10 ⁻⁴	0,9575 ±3, 10 ⁻⁴	1,334	1,460	1,653
Валентный угол молекулы	104,523 ⁰ ±0,005 ⁰	104,474 ⁰ ±0,005 ⁰	92 ⁰ 16	90 ⁰ 53	90 ⁰ 25

Квантомеханический расчет структуры молекулы H₂O без учета гибридизации и электронного отталкивания приводит к значению 90⁰ для угла НОН молекулы H₂O. Учет ионности связи в предположении, что на атомах водорода сосредоточены заряды по +0,32e, увеличивает угол молекулы до 95⁰ [33]. Авторы, выполнившие расчет угла с учетом ионности связи, пришли к выводу, что более важным фактором, чем ионность, является гибридизация 2s и 2p_y; 2p_z орбиталей атома кислорода при образовании связи с атомами водорода. В результате гибридизации увеличивается угол НОН и возникает зона отрицательного заряда с противоположной стороны по отношению к кислороду от заряда атомов водорода (неподеленные пары).

В 1964 г. Линнет [34] предположил теорию строения молекул, построенную на принципах электронного отталкивания. В основе его теории лежат три постулата: 1) все электроны атома или молекулы электростатически отталкиваются один от другого; 2) из-за магнитного взаимодействия два электрона с противоположными спинами отталкиваются меньше, чем электроны с одинаково ориентированными спинами; 3) если ядра находятся в равновесном положении, то электроны располагаются так, чтобы отталкивание между ними было минимальным.

Для молекулы H₂O заряд q=0. Первый исчезающий момент молекулы H₂O – дипольный момент. Он имеет три компоненты $\mu_x=\mu_y=0$; $\mu_z=1,84$ D.

Наличие дипольного момента у молекулы H₂O показывает, что молекула H₂O не обладает центром симметрии. Величины дипольных

моментов молекул H_2O и других гомологов приведены в таблице I.3 [32].

Таблица I.3.

Дипольные моменты молекул гомологического ряда

Молекула	H_2O	D_2O	H_2S	H_2Te
Дипольный момент μ , D	1,84	1,9	0,97	<0,2

Таким образом: а) электроны в молекуле H_2O распределены не сферически симметрично, что определяет форму молекулы и многие другие параметры; б) дипольный момент у молекулы H_2O оказывается наибольшим среди гомологических молекул; в) размеры и форма молекулы H_2O сильно зависят от состояния колебательного, вращательного и электронного возбуждения молекулы; г) одновременная деформация угла и длины связи молекулы оказывается энергетически более выгодной, чем деформация только угла или только длины связи молекулы; д) молекула H_2O обладает максимальной энергией связи среди гомологических молекул, наименьшим размером, наибольшим дипольным моментом, наиболее высокими нормальными частотами колебаний, частотами вращений и частотами электронных возбуждений; е) на атомах молекулы H_2O сосредоточен наибольший среди гомологов эффективный заряд.

§1.3. Модели структуры воды. Водородная связь

Вода обладает рядом особенностей, определяемых, прежде всего, ее своеобразной структурой. Свойства воды весьма резко отличаются от всех других известных жидкостей. Ее поведение таит в себе много необычайного, спорного и в течение ряда десятилетий составляет предмет больших дискуссий, продолжающихся и в наши дни. Общее количество работ, посвященных непосредственному изучению строения воды или касающихся этой проблемы лишь частично, достигает значительной цифры.

На создание моделей, объясняющих удивительные свойства воды, направляли свои усилия многие авторы: Бернал и Фаулер, Самойлов, Полинг, Попл, Франк и Вен и др.

Представления о гидрольных группах, введенные в последней четверти XIX в. и используемые во многих работах В. Рентгена, Г. Уайтинга и др., не могли убедительно объяснить некоторые аномальные свойства воды и раскрыть сложную картину ее строения. Хотя, как было показано, определенную положительную роль такого подхода нельзя отрицать, но в целом, теории, опирающиеся на идею существования различных гипотетических моделей типа $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, и т.д., давали весьма расплывчатое объяснение отдельным фактам, наблюдаемым на опыте [2].

Представления о структуре воды, выдвинутые Дж. Берналом и Р. Фаулером [7], послужили ключом для объяснения многих ее свойств, являющихся поистине уникальными. Изучение различных свойств воды имеет важное научное и практическое значение. Следует отметить, что для многих биологических и биохимических процессов аномальная плотность воды играет существенную роль. Вода оказывается более плотной по сравнению с ее твердой фазой – льдом, хотя для подавляющего большинства жидкостей при переходе в твердое состояние наблюдается увеличение плотности. Существование различных «аномалий» объясняется тем, что вода имеет весьма ажурную структуру и «квазикристаллическая» структура воды связана, прежде всего, со строением ее молекулы и характерным распределением зарядов. Таким образом, вода является ажурной жидкостью с ажурным каркасом, содержащим значительное количество пустот [2].

Объяснить и понять особенности свойств воды стало возможным только с появлением представлений о пространственной тетраэдрической координации ее молекул⁶.

Работа Дж. Бернала и Р. Фаулера была опубликована в 1933 г. История возникновения замысла такой работы связано с тем, что попытки представить воду как ассоциированную жидкость и этим объяснить ее свойства, казались Берналу уже тогда мало обоснованными. Он был убежден в том, что для понимания роли воды необходимо существенно уточнить структуру воды, что скрывалось в строении ее молекулы. Дж. Бернал пишет: «Меня вдруг осенило, что, быть может, ключ ко всей природе воды в структуре самой

⁶ Представление о тетраэдрической координации молекул в воде дало возможность с новых позиций взглянуть и на структуру водных растворов электролитов.

молекулы... Вода обладает весьма сильным электростатическим моментом, и этим возможно, объясняются ее особенности. Такой электрический момент может образоваться, только если оба атома водорода примыкают к кислороду с одной и той же стороны». ...«Именно такое «однобокое» расположение частиц водорода и способно объяснить чрезвычайно ажурный способ межмолекулярного сцепления в воде» [35].

На основе рентгеноструктурных исследований структуры льда и жидкой воды Бернал и Фаулер пришли к выводу, что молекулы воды не могут обладать плотной упаковкой, как предполагалось в ранних работах; молекулы воды с радиусом $1,4\text{\AA}$ в случае плотной упаковки должны иметь среднюю плотность, близкую к $1,84\text{ г/см}^3$. Но такая величина не соответствует действительному положению. Как известно, плотность воды $1,00\text{ г/см}^3$, следовательно, при плотной упаковке радиус должен быть значительно больше и составлять $1,72\text{\AA}$ [7]. Но если считать, что радиус остается все же равным $1,4\text{\AA}$, то размещение молекул воды будет отличаться от плотной упаковки. Предложенная Дж. Берналом и Р. Фаулером упрощенная электростатическая модель молекулы воды была в дальнейшем усовершенствована многими авторами, но принципиальные основы ее по существу не изменились.

Главная заслуга Бернала и Фаулера при раскрытии структуры жидкой воды заключается в том, что они впервые указали на существование в воде направленных межмолекулярных связей, хотя термин «водородная связь» в работе не использовался. Авторы ограничились характеристикой этой связи как направленной, образующей тетраэдрическую структуру, но в настоящее время твердо установлено, что структура жидкой воды осуществляется за счет водородных связей.

Большой вклад в изучении структуры воды и водных растворов внесен советскими учеными, и здесь, прежде всего, следует отметить направление, развиваемое О. Я. Самойловым и его школой. В 1957 г. Самойлов опубликовал монографию «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов», обобщив результаты исследований, в основе которых лежит молекулярно-кинетическая теория растворов [4].

В 1972 г. под редакцией Ф. Фрэнкса вышла фундаментальная монография, посвященная физике и физической химии воды [36], где

рассматриваются структурные модели воды, написанная известным американским ученым профессором Г. Фрэнком. Анализ различных моделей жидкой воды приводится в работе Г. Немети и Г. Шерага [37].

Представления о структуре воды, развитые Берналом и Фаулером, легли в основу многих последующих экспериментальных и теоретических исследований. Двухструктурная модель жидкой воды Бернала – Фаулера послужила основой для создания большого числа подобных моделей, авторы которых пытались конкретизировать и установить объемные соотношения между двумя типами структур. Модель Бернала и Фаулера, предполагающая тетраэдрическое расположение молекул воды в жидкой воде, уже в 1930-е годы была проверена экспериментально с помощью рентгенографического метода и в основном (за исключением кварцеподобной структуры) подтверждена. В 1934 г. выводы Бернала и Фаулера получили экспериментальное обоснование в работе С. Катцова [38], впервые рассчитавшего для воды функцию радиального распределения. Главная заслуга Катцова в том, что впервые он нашел расчетным путем из экспериментальной кривой интенсивности кривую радиального распределения, которая дает возможность определить на любом расстоянии от данной выбранной молекулы число ее ближайших соседей, и подтвердил для воды наличие размытой тетраэдрической структуры, которая с повышением температуры становится все более разупорядоченной.

В 1938 г. Морган и Уоррен [39] с помощью рентгеноструктурного анализа провели детальное исследование структуры воды. Изучалась вода при пяти температурах: 1,5; 13; 30; 62 и 83°С. Из экспериментальных кривых интенсивности для воды расчетным путем найдены кривые радиального распределения для всех пяти температур. Кривая радиального распределения для 1,5°С показывает, что в воде расстояние между двумя ближайшими соседними молекулами 2,90Å. С температурой эта величина заметно повышается и при 83°С составляет 3,05Å.

Морган и Уоррен пришли к заключению, что определенное число ближайших соседей в жидкости существует лишь на известном расстоянии. Эти расстояния могут быть достаточно большими, и тогда количество ближайших соседей в первой координационной сфере может оказаться равным не четырем, а трем и даже двум.

Таким образом, если удалось бы зафиксировать размещение молекул в воде в какой-либо данный момент времени, то можно было бы обнаружить явное отсутствие четверной координации, однако экспериментально это не подтверждается. Кривые радиального распределения дают лишь среднее число частиц в каждой из координационных сфер, и найденное координационное число для воды оказывается даже выше четырех.

Морган и Уоррен считают, что именно наличием неполной четверной координации объясняется более высокая плотность воды по сравнению со льдом. Бернал и Фаулер пытались объяснить изменение плотности переходами от льда-тридимита к кварцу. По мнению Моргана и Уоррена, большая величина скрытой теплоты плавления подтверждает размывание правильной тетраэдрической структуры. При этом следует отметить два момента: 1) скрытая теплота плавления затрачивается на разрушение четверной координации, если каждая молекула воды действительно имеет четырех ближайших соседей; 2) между твердой и жидкой фазой (лед и вода) имеется существенное различие. Плавление льда сопровождается уменьшением объема на 9%, а расстояние между ближайшими молекулами увеличивается с 2,76 до 2,90Å. Такая перестройка может быть связана с наличием большой величины скрытой теплоты плавления [39].

Не только межатомные расстояния, как полагают Морган и Уоррен, влияют на плотность вещества, но очень важный фактор представляет сама система упаковки. С повышением температуры координационное число растет. Следовательно, происходит изменение в системе упаковки. Число ближайших соседей (координационное число) увеличивается и приводит к повышению плотности [2]. На рис. I.10 изображен переход от одной системы упаковки к другой более плотной. Молекула воды имеет трех ближайших соседей (рис. I.10 а) и четырех (рис. I.10 б). В последнем случае межмолекулярные расстояния увеличиваются. Расстояния, обозначенные сплошными линиями, одинаковые в обеих системах упаковки. Расстояния, обозначенные пунктиром, на 10% больше, поэтому вторая структура (рис. I.10 б) имеет плотность на 27% выше.

Морган и Уоррен полагают, что этот пример дает наглядное подтверждение такому противоречивому явлению, которое связано, с одной стороны, с увеличением координационного числа, а с другой –

с повышением межмолекулярного расстояния. Определенное равновесие между этими двумя процессами и дает для воды наименьший объем при 4°C. Работа Моргана и Уоррена еще раз убедительно подчеркивает, что каждая молекула воды стремится обнаружить себя четырьмя соседями, но постоянное их перемещение приводит к нарушению четверной координации. Поэтому в любой момент времени число ближайших соседей меньше четырех. Структура воды лучше всего может быть охарактеризована, по мнению Моргана и Уоррена, как «сломанная структура льда»⁷.

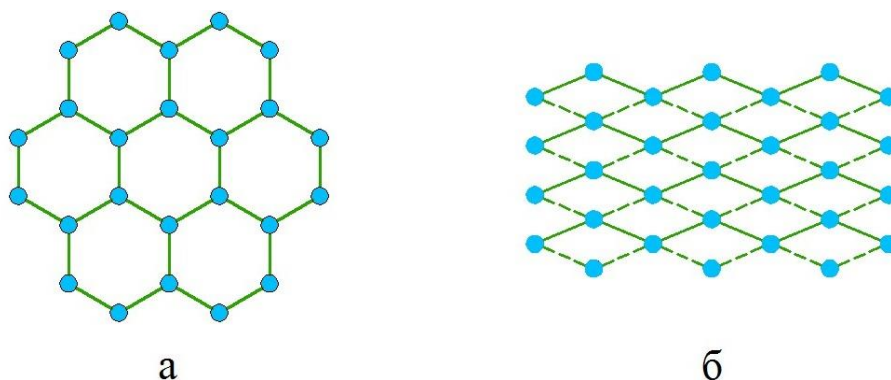


Рис. I.10. Две различные системы упаковки молекул воды

Экспериментальные данные Моргана и Уоррена в конце 50-х годов были проверены Г. Брэди и В. Романовым [40]. Исследованиями Катцова [38], Моргана и Уоррена [39], Брэди и Романова [40] было показано, что тетраэдрическая координация молекул в воде с повышением температуры нарушается, приводя к появлению нового типа структуры, которая может быть описана как плотная упаковка.

К. Ван Панталеон и его сотрудники [41] считали, что поскольку в работе Моргана и Уоррена при повышенной температуре расстояние между молекулами равно 3,1, а не 2,9Å, как следовало бы ожидать для тетраэдрической координации молекул, то можно предположить наличие другой структуры. По их мнению, в воде существует октаэдрическое расположение молекул. Однако дальнейшими работами показано, что идея Ван Панталеона мало

⁷ Указанные выводы прекрасно согласуются с интересным теоретическим исследованием И. С. Андриановой и И. З. Фишера «Статистика соседств в воде».

обоснована [41] и не согласуется с экспериментальными результатами работ [36, 40].

Дальнейшее развитие двухструктурная модель, или модель двух состояний, получила в работе Л. Холла, опубликованной в 1948 г. [42]. Холл, изучая повышенное поглощение ультразвука водой, пришел к заключению, что наблюдается запаздывание молекулярной структуры. В результате как бы возникают две структуры или два молекулярных состояния. Холл указывает, что хотя первая структура и стремится к тетраэдрической конфигурации, но большинство молекул связаны лишь тремя или двумя водородными связями. Поэтому в интервале $0 - 100^{\circ}\text{C}$ структура воды менее упорядочена, чем структура льда, из-за неполного осуществления четверной координации. Переход от структуры 1 к структуре 2 сопровождается полным разрывом водородных связей, и между молекулами взаимодействие осуществляется благодаря ван-дер-ваальсовым ненаправленным силам.

Главная удача модели Холла в том, что она позволяет рассчитывать термодинамические свойства воды, давая возможность перейти от качественных представлений к количественным при решении определенных вопросов [2].

Различные двухструктурные модели довольно удачно объясняют аномальные свойства жидкой воды, хотя создание таких моделей, прежде всего, связано с развитием определенных гипотетических представлений. Двухструктурная модель достаточно широко используется при объяснении различных свойств воды. Модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными и дает наглядное представление о структуре воды.

Качественные представления о структуре жидкой воды могут быть получены на основании изучения ее диэлектрической проницаемости. Знание диэлектрической проницаемости позволяет вычислить дипольный момент, дающий возможность охарактеризовать симметрию молекулы и, следовательно, более точно судить о строении жидкой фазы [2].

После появления теории Дж. Бернала и Р. Фаулера оказалось возможным более детально изучить диэлектрические свойства жидкой воды, поскольку большая величина диэлектрической проницаемости для воды, несомненно, объясняется наличием водородных связей, создающих относительно высокую степень

упорядоченности в размещении ее молекул. Г. Остер и Дж. Кирквуд [43] рассчитали диэлектрическую проницаемость жидкой воды и ряда спиртов. Опираясь на допущение, что ориентирующее действие на молекулу воды оказывают только ближайшие соседи (расположенные в первой координационной сфере), а также что молекулы имеют сферическую форму, они получили идеальное совпадение расчетной и экспериментальной величины при 25⁰С. Конечно, такие допущения приводят к упрощенным представлениям, но зато дают возможность, исходя из определенной структуры, оценить значение ϵ .

Существенный вклад в изучении структуры воды сделан О. Я. Самойловым [44]. В 1946 г. Самойлов выдвинул идею заполнения пустот свободными молекулами воды (не имеющими водородных связей или сохранившими лишь некоторую часть) в ажурном каркасе жидкой воды. В дальнейшем модель с заполнением пустот была рассмотрена Е. Форшлиндом [45], показавшим, что в жидкой фазе свободные молекулы при 0⁰С составляют 16%. Предложенная модель прекрасно объясняет многие аномалии воды.

«В жидкости, - пишет Самойлов, - атомы не закреплены за определенными положениями равновесия, около которых они колеблются и постоянно перемещаются в результате трансляционного движения из одного положения равновесия в соседнее. Квазикристаллическая структура жидкости имеет пустоты (незанятые места), по которым и происходит трансляционное движение. Результатом такого движения будет уменьшение координационного числа с ростом температуры, но если равновесное расположение атомов обладает малой плотностью, то может наблюдаться и увеличение координационного числа при плавлении и с ростом температуры». Рост координационного числа и повышение плотности можно объяснить заполнением пустот в структуре льда молекулами воды. С температурой увеличивается число молекул, попавших в пустоты из равновесных положений, вызывая рост координационного числа. Повышение температуры значительно разрушает водный каркас и увеличивает, с одной стороны, число молекул в пустотах, с другой, все больше устраняет разницу между каркасными и пустотными молекулами.

Согласно Г.Н. Зацепиной [32], характерной чертой большинства моделей воды служит недооценка динамики изменения молекулы Н₂О в процессе межмолекулярного взаимодействия, называемого

водородной связью. При создании большинства моделей авторы занимались построением геометрических фигур из готовых жестких и неизменных молекул воды. Зацепина обращает внимание на то, что для большинства конденсированных фаз H_2O характерны необычайно большие амплитуды колебаний отдельных атомов молекулы воды. Большие амплитуды колебаний атомов молекулы H_2O определяют ее деформируемость в конденсированных фазах. В первом приближении большие амплитуды колебаний атомов молекулы H_2O позволяют рассматривать воду как структуру, состоящую не из N молекул, а из $3N$ атомов⁸.

Наряду с развитием представлений о двухструктурном состоянии воды, были выдвинуты модели, в которых делалась попытка представить жидкую воду как структуру, содержащую изогнутые водородные связи; причем с повышением температуры изогнутость связей росла, и отдельные молекулы оказывались даже в состоянии заполнить пустоты в льдоподобной структуре. Следовательно, молекулы, сохраняя полностью водородные связи при малом их изгибе, занимают места как бы в каркасе, а с увеличением изгиба водородной связи стремятся заполнить пустоты⁹. Многие свойства воды могут быть объяснены, если принять, что молекулы, попавшие в пустоты, частично утрачивают связь с ближайшими соседями. Наличие же связей затрудняет тепловое движение молекул воды, особенно если они находятся в равновесном положении. Поэтому резкое возрастание теплоемкости (более чем в два раза) при плавлении льда, по мнению Самойлова, может быть объяснено только заполнением пустот молекулами с некоторым процентом разрушенных связей [4].

Возникновение ассоциаций молекул в жидкости, по мнению Ленарда-Джонса и Попла, происходит благодаря появлению водородных связей, что и определяет их свойства. Поэтому жидкости можно разделить на два основных класса: 1) ассоциированные и 2) неассоциированные. Типичные представители ассоциированных

⁸ В этом приближении закон Дюлонга и Пти приводит к значению $18 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ для теплоемкости жидкой воды.

⁹ Такие взгляды в 1951 г. на структуру жидкой воды были высказаны Дж. Поплом. Он считал, что разрушение водородных связей с ростом температуры по соображениям термодинамики мало оправдано. Скорее всего происходит не разрыв, а их изгиб.

жидкостей – вода и спирт. Их характеризуют высокие точки плавления и кипения, большая вязкость, значительные диэлектрические константы.

Наибольшие противоречия и разногласия из всех моделей, выдвинутых для жидкой воды, вызывают те, в которых льоподобная структура интерпретируется в виде молекулярных агрегатов, способных иметь различное число молекул. В 1948 г. А. Эйкен [46] предложил рассматривать ассоциации в жидкой воде, исходя из старых гидродных представлений, но разработанных на новой научной основе. Ассоциаты, по его мнению, возникают в случае такой ориентации двух соседних молекул, при которой потенциальная энергия становится минимальной. Особенно способствуют появлению ассоциаций водородные связи.

Проведенный анализ работ дает возможность отнести 1940-е годы к периоду, который определяется поисками и попытками создания более современных моделей для описания структуры воды по сравнению с моделью Бернала – Фаулера. В 1950-е годы активного развития в области исследования структуры воды не наблюдалась (за исключением кластерной модели Г. Фрэнка и В. Вина), шел процесс накопления экспериментальных данных, освоения новых методов исследования структуры воды с применением различных счетно-решающих устройств.

Историко – химический анализ развития представлений о структуре жидкой воды дает возможность, хотя и весьма условно, наметить четыре основных направления для многочисленных моделей [2]:

1. Двухструктурные модели;
2. Модели с заполнением пустот;
3. Модели ассоциатов;
4. Кластерные модели.

Следует отметить исключительную роль экспериментальных рентгенографических исследований, которые в сочетании с теоретическими разработками двухструктурных моделей или моделей двух состояний позволили по-новому взглянуть на строение жидкой воды.

Конечно, не во всех случаях первостепенную роль играет структура чистой воды. Чаще всего приходится иметь дело с водными растворами, картина взаимодействия в которых значительно усложняется в связи с тем, что возникают различные типы

взаимодействия между компонентами раствора (кулоновские, ион-дипольные, вандерваальсовские, водородные и т.д.). Но на фоне всего многообразия межмолекулярных сил, возникающих в водном растворе и определяющих его структуру, существенную роль играет структура воды.

В настоящее время не возникает сомнения в том, что проблема строения воды, основного компонента водных растворов, весьма многообразна, и для полного решения всех сторон этого важного в теоретическом и практическом плане вопроса, еще предстоит многое сделать.

Водородная связь. Водородная связь имеет весьма важное значение в химии межмолекулярных взаимодействий и обусловлена слабыми электростатическими силами и донорно-акцепторными взаимодействиями с переносом заряда. Она возникает при взаимодействии электроотрицательного атома водорода одной молекулы воды с неподеленной электронной парой атома кислорода соседней молекулы воды (рис. 1.5 В)

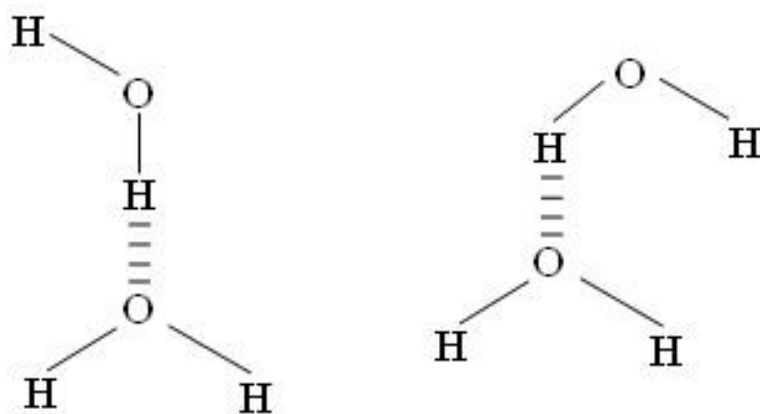
Отличительной особенностью водородной связи является сравнительно низкая прочность: энергия водородных связей в жидкой воде (т.е. энергия, необходимая для разрушения одной связи) составляет всего лишь 4,5 ккал/моль (или 21 кДж/моль), тогда как энергия ковалентных связей Н – О в молекулах воды равна 110 ккал/моль (или 456 кДж/моль). По энергии водородная связь занимает промежуточное положение между химическими связями и межмолекулярными Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, удерживающими молекулы в твердой или жидкой фазе [47]. Тем не менее, благодаря своей многочисленности водородные связи обеспечивают высокую устойчивость жидкой воды. Хотя в любой данный момент большинство молекул в жидкой воде соединено между собой водородными связями, время полураспада каждой из водородных связей составляет менее 1×10^{-9} с. Благодаря этому вода представляет собой не вязкую, а весьма подвижную жидкость¹⁰ [31].

Водородные связи характерны не только для воды. Водородные связи широко распространены в биологических системах и играют в них важную роль. Они легко образуются между любым электро-

¹⁰ Для обозначения присутствующих в жидкой воде короткоживущих групп молекул, связанных друг с другом водородными связями, иногда используют термин «мерцающие скопления» (flickering clusters).

отрицательным атомом (обычно кислородом или азотом) и атомом водорода, ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом в той же или другой молекуле. Атомы водорода, соединенные ковалентной связью с сильно электроотрицательными атомами, такими, как кислород, всегда несут частичные положительные заряды и поэтому способны к образованию водородных связей, тогда как атомы водорода, ковалентно связанные с атомами углерода, которые не обладают электроотрицательностью, не несут частичного положительного заряда и, следовательно, не способны образовывать водородные связи.

Результаты экспериментальных спектроскопических исследований и кванто-механических расчетов свидетельствуют о том, что энергия водородной связи между данной парой молекул воды заметно зависит от степени отклонения направления связи от оси симметрии. Другими словами, водородная связь характеризуется определенной направленностью и вследствие этого способна удерживать обе связанные с ее помощью молекулы или группы в определенной взаимной ориентации. Следовательно, наибольшей прочностью водородные связи обладают в тех случаях, когда взаимная ориентация связанных между собой молекул обеспечивает максимальную энергию электростатического взаимодействия (рис. I.11). Кванто-механические расчеты показывают также, что молекула воды, участвующая в образовании одной водородной связи, приобретает повышенную способность к образованию второй водородной связи. Эта способность водородных связей в воде называется «кооперативностью» и этот эффект чрезвычайно важен для понимания структуры жидкой воды.



Сильная водородная связь

Слабая водородная связь

Водородная связь – эта дополнительная валентность водородного атома, которую он проявляет по отношению к сильно отрицательным атомам, если основная валентность связывает его с сильно отрицательным атомом в данной молекуле (в воде) [29].

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома – партнера. Это позволяет ему ближе подходить к другим атомам и вступать во взаимодействие с их электронами (например, в воде он связывается с молекулами воды, образуя ион гидроксония H_3O^+).

Водородная связь согласно правилам Бернала – Фаулера [7] характеризуется следующими параметрами:

а) атом кислорода каждой молекулы H_2O связан с четырьмя соседними атомами водорода: с двумя атомами водорода ковалентной связью, с двумя соседними – посредством водородных связей (как это имеет место в кристаллической структуре льда);

б) на линии кислород – кислород может располагаться только один протон H^+ ;

в) протон, участвующий в образовании водородной связи и находящийся между атомами кислорода имеет два равновесных положения и может находиться как вблизи своего атома кислорода на расстоянии приблизительно 1 \AA , так и вблизи соседнего атома кислорода на расстоянии $1,7 \text{ \AA}$, т.е. наряду с обычным димером $\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2$ стабильной является также и ионная пара $\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2$. Состояние «протон около соседнего кислорода» характерно для границы раздела фаз, т.е. вблизи поверхности вода – твердое тело или вода – газ;

г) пространственная связь тройки $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, где чертой обозначена ковалентная связь, а точками – водородная, не может быть произвольной, а имеет четкую пространственную направленность.

Изучение различных свойств воды имеет весьма важное научное и практическое значение. Следует отметить, что для многих биохимических процессов аномальная плотность воды играет жизненную роль. Вода оказывается более плотной по сравнению с ее твердой фазой – льдом, тогда как для подавляющего большинства жидкостей при переходе в твердое состояние наблюдается увеличение плотности. Существование различных аномалий объясняется тем, что вода имеет весьма ажурную структуру и “квази-

кристаллическая ” структура воды связана, прежде всего, со строением ее молекулы и характерным распределением зарядов. Таким образом, вода является ажурной жидкостью с ажурным каркасом, содержащим значительное количество пустот.

§1.4. Кластерная модель строения воды

В 1957 г. Г. Фрэнком и В. Вином [48] была рассмотрена новая модель, отличная от всех предыдущих и получившая название кластерной модели. Такая модель основана на кооперативном характере водородных связей, который проявляется в их групповом возникновении и разрушении. В силу этих свойств в воде идут непрерывные процессы образования и разрушения кластерных построек. Фрэнк и Вин назвали эти упорядоченные области, время жизни которых сравнительно мало – «мерцающими кластерами». Кластеры в воде – это ассоциаты, имеющие определенную структуру в отличие от случайных ассоциатов.

Возражая против заполнения пустот, Фрэнк и Вин предложили рассматривать воду как равновесную смесь льдоподобных и мономерных молекул. По их мнению, льдоподобные осколки – «айсберги» как бы плавают среди истинно жидкой воды, состоящей из мономерных молекул.

Природа водородных связей на протяжении многих лет объяснялась только электростатическими силами. Фрэнк и Вин большое внимание уделяли ковалентному характеру водородных связей. Л. Полинг [30] показал, что водородная связь носит частично ковалентный и частично электростатический характер. Даже частично ковалентный характер водородной связи «разрешает», по меньшей мере, 10% молекул воды объединяться в устойчивые ассоциаты. В жидкой воде появление участков (кластеров) с высокоразвитыми водородными связями чередуются с областями, где водородные связи реализованы частично или полностью отсутствуют. Чередующиеся зоны возникают и исчезают вследствие локальных энергетических флуктуаций. Фрэнк и Вин исходят из двухструктурной модели: льдоподобные молекулы находятся в кластерах, а молекулы, свободные от водородных связей, образуют вторую структуру – плотную кубическую упаковку. Такая модель качественно объясняет аномальную плотность и другие свойства,

указывая на внутреннюю перестройку жидкой фазы.

Делались попытки оценить количество разорванных водородных связей. Изучение рамановских спектров привело к выводу [49], что в области температур 25 – 90°С каждая молекула воды имеет более двух водородных связей. При 0°С и ниже преобладают молекулы, имеющие четыре связи, и лишь незначительное количество содержит две и три связи. При 40°С количество разорванных водородных связей в целом составляет 50%. При 0°С доля разорванных водородных связей составляет 9%. При такой оценке не учитывалась возможность изгиба водородных связей, считалось, что энергия, идущая на разрыв одной связи, не зависит от числа связей, имеющих у данной молекулы и т.д.

Кластерная модель рассматривается также в работе Г. Немети и Г. Шерага [37]. В их модели на границе существования кластеров и мономерных молекул возможны другие состояния молекул, определяемые лишь частично реализованными водородными связями. Немети и Шерага считают, что кооперативный характер водородных связей приводит к хаотическому распределению льдоподобных скоплений среди мономерных молекул воды (рис. I.12). Скопления могут увеличиваться за счет связывания свободных молекул и уменьшаться при переходе в область мономерных молекул.

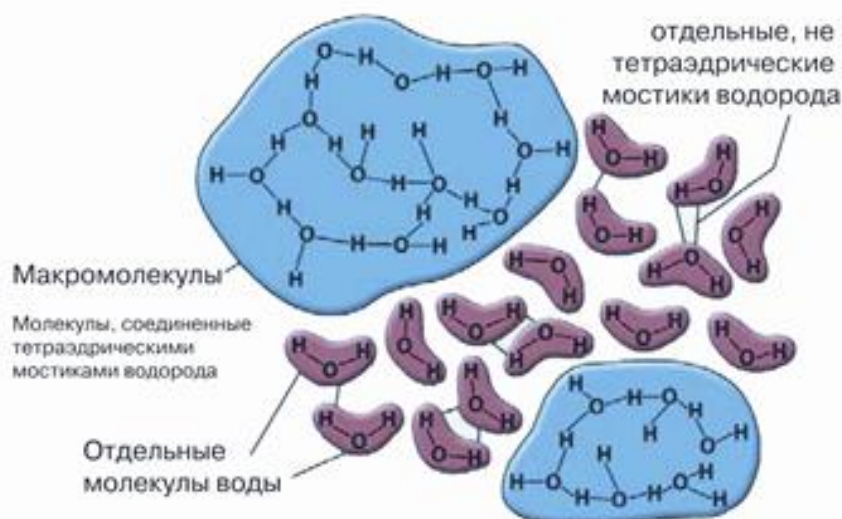


Рис. I.12. Модель «мерцающих» кластеров. Кластеры распределены между молекулами с разорванными водородными связями

По мнению Немети и Шераги [37], правильно рассматривать две основные структуры: 1) кластеры, имеющие водородные связи и 2) мономерные молекулы, свободные от них. Координационное число кластеров – 4, а для свободных молекул – 8. Такое увеличение указывает на их более плотную упаковку и объясняет уменьшение мольного объема при плавлении льда. Молекулы в кластерах могут иметь различное число водородных связей и этим определяется пять возможных энергетических состояний (рис. I.13). Молекулы, размещенные внутри «кластеров», имеют все четыре водородные связи, а расположенные на границе с мономерами могут иметь три, две и даже одну водородную связь, т.е. вода представляется в виде смеси кластеров связанных водородными связями молекул воды, которые как бы плавают среди свободных несвязанных молекул воды.

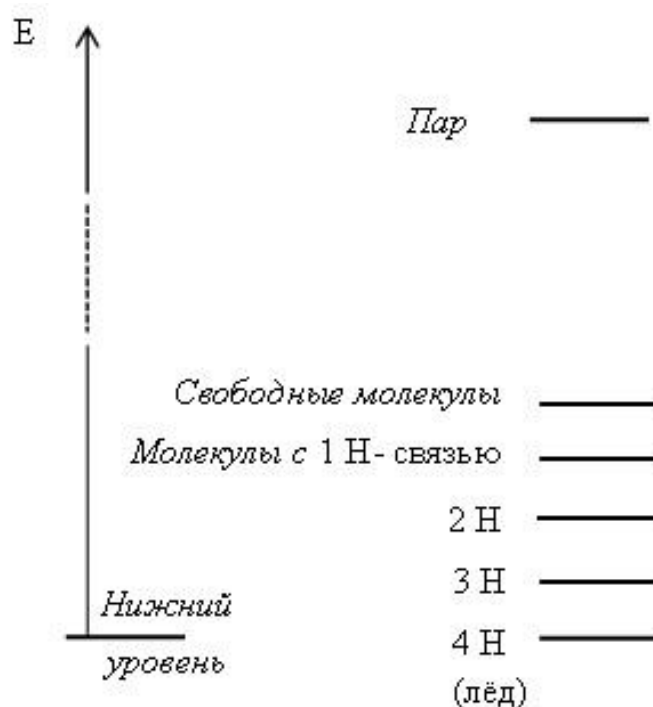


Рис. I.13. Схематическое распределение энергетических уровней для молекул с различным числом водородных связей в жидкой воде

Немети и Шерага показали, что принятая модель может объяснить термодинамические и объемные свойства воды при температурах 0 – 70°C и согласуется с данными спектрального анализа. Однако модель дает расхождение расчетной величины

теплоемкости с экспериментальной и не объясняет явление резкого уменьшения теплоемкости при температурах 30 – 40 °С.

Попытка детального расчета количества молекул в «кластере» проводилась в ряде работ [50, 51]. Полученные результаты не однозначны и колеблются в большом диапазоне от десятка до нескольких сотен молекул в «кластере» при 0 °С. С повышением температуры число их уменьшается.

По мнению С. Эрландера [52, 53], существуют два типа кластеров – уплотненные и неуплотненные. При температурах до 18 °С имеются неуплотненные кластеры, а выше 60 – 65 °С, скорее всего, появляются уплотненные кластеры. В интервале температур 10 – 60 °С существуют оба типа кластеров, причем появление между ними водородных связей приводит к образованию полостей, уменьшающих плотность жидкой фазы. Среди этих двух типов кластеров мономерная вода заполняет области между кластерными агрегатами.

Сейчас наукой установлено, что особенности физических свойств воды и многочисленные короткоживущие водородные связи между соседними атомами водорода и кислорода в молекуле воды создают благоприятные условия для образования особых структур – ассоциатов молекул воды (кластеров), способных воспринимать, хранить и передавать самую различную информацию о внешних и внутренних воздействиях. Относительная стабильность кластеров зависит от внешних факторов. Непосредственной причиной образования кластеров в воде являются водородные связи между молекулами воды. Вода изменяет положение своих молекул в зависимости от энергии водородных связей. Именно благодаря этим связям в воде непрерывно возникают структурные элементы – кластеры воды. Возникновение и распад кластеров можно выразить схематически: $x \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O})_x$. При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей в кластерах, чем и объясняется аномально высокая теплоемкость воды по сравнению с расплавами других веществ, не образующих водородных связей. Водородные связи между молекулами воды полностью разрываются только при переходе воды в пар.

На рис. I.14 приведены возможные кластеры воды. Объединяясь друг с другом, кластеры могут образовать более сложные структуры

(рис. I.15). Оказалось, что кластеры, содержащие в своем составе 20 молекул воды, являются более стабильными.

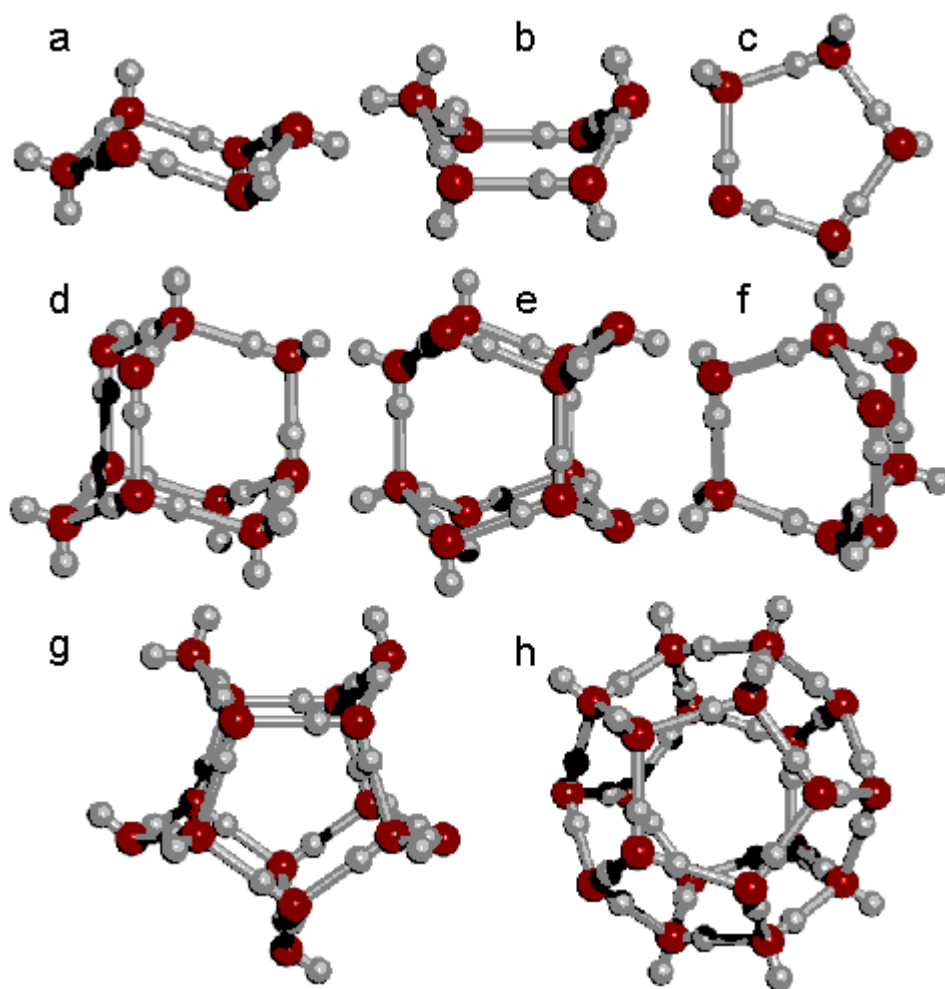


Рис. I.14. Возможные кластеры воды

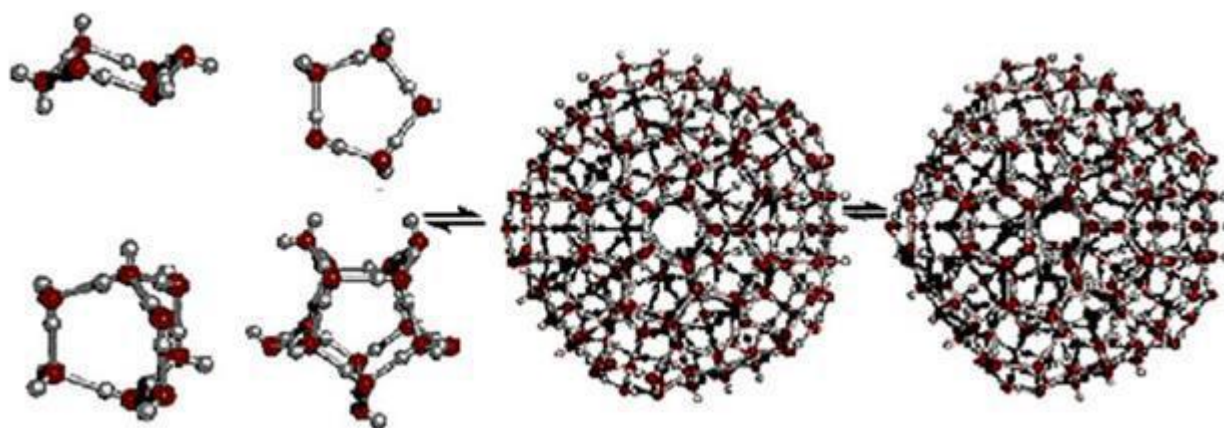


Рис. I.15. Более сложные и устойчивые структуры кластеров

Таким образом, вода – это громадный полимер множества молекул воды, связанных друг с другом водородными связями, которые постоянно рвутся и возникают вновь. Но классический полимер – это молекула, все атомы которой объединены ковалентными связями, а не водородными, которые до недавнего времени считались чисто электростатическими¹¹. Этим можно объяснить многие особенности в свойствах воды. Кластерная модель позволяет объяснить «память воды» и ее информационные свойства.

§1.5. Современные представления о структуре воды

Вода – одно из наиболее важных веществ, которое благодаря своеобразию физических и химических свойств определяет характер физического и биологического мира. Своеобразие свойств воды связано с особенностями строения молекулы воды и структурой воды.

Основы современных представлений о структуре воды были разработаны в исследованиях Бернала и Фаулера, предложивших двухструктурную модель жидкой воды [7], и развиты в работах школы Самойлова [4]. Следует отметить работу Холла [42], в которой для объяснения данных, полученных при исследовании поглощения водой ультразвука, выдвинута гипотеза о том, что в воде существуют два молекулярных состояния и (или) две структуры. Для одного состояния характерна малая энергия при большом объеме, а для другого состояния характерна более плотная упаковка молекул, т. е. повышенная энергия при меньшем объеме. Согласно гипотезе Холла, переход из первого во второе состояние в воде происходит при полном разрыве водородных связей.

В настоящее время существует много различных моделей структуры воды. Одни из этих моделей, как, например модель Самойлова [4] или модель Немети и Шерага [37], оказали огромное влияние на развитие исследований водных систем другие, - продемонстрировали скорее неисчерпаемую фантазию авторов. Всем этим моделям присущи два существенных недостатка – они качественны и априорны. Это означает, что основные положения и понятия этих моделей нуждаются в количественном уточнении и что

¹¹ В 1999 году экспериментально показано, что водородная связь между молекулами воды во льду имеет частично (на 10%) ковалентный характер.

их возможные количественные реализации остаются неподтвержденными основными принципами статистической физики.

Анжелл и др. [54] предлагают различать все основные типы моделей структуры воды на: а) простые модели идеальной смеси двух видов воды – с сильными и слабыми водородными связями (двухструктурная модель строения воды); б) модели квазикристаллической решетки с нарушенными связями, т. е. модели двух состояний, в которых вместо состояния молекул рассматривается состояние межмолекулярных связей; в) континуальные модели, согласно которым увеличение температуры в воде сопровождается увеличением доли слабых водородных связей; г) континуальные модели, согласно которым увеличение температуры в воде сопровождается непрерывным ослаблением водородных связей.

После фундаментальной работы Бернала [7] стало ясно, что молекулы воды в жидкой воде, как и в структуре льда четырежды координированы. Исследование радиальной функции распределения электронной плотности подтвердило этот вывод и выявило тесное соответствие структуры воды и льда; как и в структуре льда, три соседа каждой молекулы расположены в одном слое и находятся на большем друг от друга расстоянии ($2,94\text{\AA}$), чем от четвертой молекулы из соседнего слоя ($2,77\text{\AA}$). Представление о тетраэдрическом окружении молекул воды приводит к выводу о высокой ажурности ее строения и о наличии в воде пустот. Размеры этих пустот равны или превышают размер молекулы воды. Это позволило Самойлову выдвинуть идею о заполнении пустот тетраэдрических локальных молекулярных образований молекулами воды.

Из приведенной выше классификации моделей структуры воды [53] все авторы исходят из того, что структура жидкой воды осуществляется благодаря существованию межмолекулярных водородных связей. Кроме того, общим является представление о том, что жидкая вода при температурах от 4°C до 200°C характеризуется четверной координацией молекул, размытой тетраэдрической структурой, и направленным характером межмолекулярных водородных связей. Общепризнанным является также представления об изгибе водородных связей¹² [27] и о кооперативном характере возникновения и разрушения водородных связей в воде и водных растворах

¹² Идея об искривлении водородной связи была положена в основу количественной теории структуры воды, развитой Поплом.

[55] , согласно которому способность молекулы воды к образованию водородной связи увеличивается, если эта молекула уже образовала одну водородную связь, и ослабевает, если одна из связей разрушилась.

Важно отметить, что структура жидкой воды согласно современным воззрениям представляет собой совокупность молекул, отличающихся энергиями межмолекулярных взаимодействий и пространственной ориентацией. Изменения доли молекул, характеризующихся определенной энергией водородных связей и топологией этих связей, можно считать изменением структуры воды. На основании представлений о кооперативности водородных связей в воде, локальное изменение структуры воды может сопровождаться нарушениями в структуре целого агрегата молекул [56]. Согласно Наберухину [57], «основной образ структуры воды – это единая непрерывная четырехкоординированная нерегулярная сетка водородных связей, заполняющая все пространство и характеризующаяся значительными флуктуациями свойств: длин $O \cdots O$, углов между связями и их энергетических параметров». Эти воззрения позволяют объяснить большое количество экспериментальных данных об изменениях структуры воды под действием различных низкомолекулярных и высокомолекулярных электролитов и неэлектролитов¹³.

Таким образом, главной особенностью воды, как растворителя, является высокая интенсивность направленных межмолекулярных взаимодействий (водородных связей), сосуществование, по меньшей мере, двух разных типов термодинамических состояний, и также способность молекул воды в гидратационных взаимодействиях с растворенными в воде веществами, способности которых обусловлены большим дипольным моментом, поляризуемостью и способностью молекул воды участвовать в образовании водородных связей как в роли донора, так и акцептора связи [56].

Молекулы воды в жидкой воде могут находиться в различных состояниях: в составе локальных молекулярных образований, в пустотах и с нарушенными водородными связями. Выбор того или иного состояния молекул воды приводит к различным модельным представлениям о ее структуре. К настоящему времени предложены

¹³ Здесь следует подчеркнуть, что ввиду вышесказанного термины «изменение структуры воды» и «изменение состояния воды» можно считать эквивалентными.

самые разнообразные модели структуры жидкой воды, начиная с простейших ассоциатов, льдоподобных моделей и кончая очень сложными. Надо иметь в виду, что все эти модели только приближение к действительности; модель, адекватную реальной структуре воды, построить в принципе нельзя¹⁴ [58].

В связи с тем, что вода представляет собой универсальный растворитель в биологических системах, большое количество исследований структуры воды и ее изменений под действием тех или иных факторов выполнено в связи с биологической ролью воды. Многочисленные исследования состояния воды в различных биологических системах позволили сделать следующие выводы [59]: 1) состояние воды в клетке (или любой иной биологической системе) в целом отличается от состояния воды в разбавленном растворе; 2) в нормально функционирующих клетках отсутствует «льдоподобная» кристаллизованная вода; 3) модель двух состояний, согласно которой в объеме воды в клетке присутствует малая доля связанной воды и большая доля свободной воды, является излишне упрощенной и не подтверждается результатами современных биофизических исследований; 4) наиболее адекватная модель воды в клетке, согласующаяся с экспериментальными данными, должна включать функцию распределения состояний, вид которой, вероятно, зависит от типа клетки, ее функционального состояния и макромолекулярного состава.

В упрощенном виде выводы, сформулированные выше [59], сводятся к тому, что структура и (или) состояние водной среды в многокомпонентной водной системе, которую представляют собой любые биологические структуры (клетка, в частности), отличаются от структуры и состояния чистой воды, по-видимому, в результате взаимодействия воды с компонентами системы. Это согласуется с цитированным выше определением модели структуры воды [57] – введение определенного количества добавки в воду может приводить к искажению не только локальных, но и усредненных параметров сетки водородных связей, особенно, если учесть, что эта сетка непрерывна в пространстве.

Для объяснения явления стабилизации структуры (структурирования) воды вблизи неполярных молекул – гидрофобный эффект –

¹⁴ Наиболее реальным является представление о структуре воды как о статистически упорядоченной трехмерной сетке водородных связей.

были введены термины «гидрофобная гидратация» [60] и «положительная гидратация». Для описания противоположного явления – деструктурирования воды вблизи ионов и гидрофильных молекул принято использовать понятия «отрицательной гидратации» и «гидрофильной гидратации» [60]. На основе результатов исследования ИК-спектроскопии [54], ЯМР [59], анализа растворимости неполярных веществ в водных растворах различного химического состава [60], распределения в двухфазных водно – органических системах [61 - 63], исследования влияния различных добавок на структурную температуру воды [64] можно сделать вывод о том, что взаимодействия различных веществ с водой изменяют не только локальную структуру воды вблизи молекул этих веществ, но и свойства всего объема водной среды в растворе. Результаты исследований комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов таких полимеров, как полиэтиленгликоль [65] и поливинилпирролидон [66], свидетельствуют о том, что эти полимеры уменьшают тепловую подвижность диполей воды в растворе, т.е., по-видимому, стабилизируют структуру воды в растворе. Структурирующий эффект большинства неионных водорастворимых полимеров на воду в водных растворах обнаружен с помощью различных методов в растворах таких полимеров, как, в частности, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, поливинило-вый спирт, декстран и т.д. К числу факторов, разрушающих структуру воды, относятся, в первую очередь, увеличение температуры, мочевины и большинство неорганических солей в умеренных и высоких концентрациях. Важно также условно различать ионы, дестабилизирующие и стабилизирующие структуру воды. Ко второй группе относятся так называемые ионы с положительной гидратацией – Li^+ , Na^+ , F^- , SO_4^- . Ионы с отрицательной гидратацией, например, SCN^- , Br^- , ClO_4^- и т.д. относятся к числу ионов, разрушающих структуру воды [56].

При рассмотрении водных растворов полимеров следует учитывать, что водорастворимые полимеры, как правило, высокополярны, гидрофильны или бифильны и поэтому в водном растворе такие полимеры существуют в виде макромолекул (или ассоциатов макромолекул), окруженных гидратной оболочкой, структура которой обычно отличается от структуры чистой воды.

В последнее время все большее число исследователей приходят к мнению о том, что «основным образом структуры воды является единая, непрерывная, четырех-координированная, нерегулярная пространственная сетка водородных связей со значительными флуктуациями таких параметров, как длина расстояния между атомами кислорода, углы связей и энергетические параметры связей. Структура жидкой воды в целом, представляет собой единую сетку связей, а напряженные связи (т.е. изогнутые и разрушенные связи), предположительно, играют фундаментальную роль в способности жидкости изменять топологию сетки связей под влиянием растворенных в ней веществ и других факторов. Результаты многочисленных исследований различных структурных модификаций льда указывают на доминирующую роль тенденции к образованию направленных водородных связей между молекулами воды. Очевидно, что увеличение температуры должно приводить к возрастанию тепловых флуктуаций водородных связей и к разрушению структуры. Отметим, что сравнительно задолго до создания современной концепции о единой структуре водородных связей в жидкой воде Берналом и Фаулером [7] было введено представление о «структурной температуре», равной той температуре, до которой необходимо нагреть (или охладить) воду чтобы достигнуть такого изменения свойств, какое наблюдается в данном растворе. Под свойствами раствора в данном случае могут пониматься, например, вязкость, растворяющая способность по отношению к тому или иному эталонному соединению и т.д.

Литература

1. Гликман С.А. Введение в физическую химию высокополимеров. Изд-во Саратовского Университета, 1959, с.7.
2. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. – М.: «Наука», 1976, 256 с.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М. – Л., Изд-во АН СССР, 1945, 166 с.
4. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: – Изд. АН СССР, 1957, 179 с.
5. Debye P., Menke H. Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. – Phys. Z., Nr. 31, 1930, p. 797 – 798

6. Debye P., Scherrer P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. 1. – Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. – phys. Kl., v.1, 1916, p. 1 – 15
7. Bernal D.J., Fowler R.H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. – J. Chem. Phys., Nr.1, 1933, p. 515 – 548. Русск. пер.: Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. – Усп. физ. наук, № 14, 1934, с. 586 - 644
8. Хорн Р. Морская химия (Структура воды и химия гидросферы). М., «Мир», 1972, с. 22
9. Whiting H. A Theory of Cohesion. Cambridge Mass., Harvard Univ. 1884. Цит. по кн. Фрицман Э.Х. Природа воды. Тяжелая вода. Л., ОНТИ - Химтеорет, 1935
10. Vernon H.M. On the Maximum Density of Water. – Phil. Mag., Nr. 31, 1891, p. 387 – 392
11. Ramsay W., Shields J. The Molecular Complexity of Liquids. – J. Chem. Soc., Nr. 63, 1893, p. 1089 – 1109
12. Sutherland W. The Molecular Construction of Water. – Phil. Mag., Nr. 50, 1900, p. 460 – 489
13. Stewart G.W. X-Ray Diffraction in Liquids. – Rev. Mod. Phys., Nr. 2, 1930, p. 116 – 122
14. Meyer H.H. Über den Einfluss der Temperatur und gelöster Elektrolyte auf das monochromatische Debye-Scherrer Diagramm des Wassers. – Ann. Phys., 5, 1930, p. 701 – 734
15. Stewart G.W. X-Ray Diffraction in Water: the Nature of Molecular Association. – Phys. Rev., Nr. 37, 1931, p. 9 – 19
16. Amaldi E. Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser. – Phys. Z., Nr. 32, 1931, p. 914 – 919
17. Bragg W.H. The Crystal Structure of Ice. – Proc. Phys. Soc., Nr. 34, 1922, p. 98 – 103
18. Barnes W.H. The Crystal Structure of Ice between 0°C and -183°C. – Proc. Roy. Soc., A 125, 1929, p. 670 – 693
19. Дебай П. Полярные молекулы. М. – Л., ГНТИ, 1931
20. Mecke R. Des Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. I. – Z. Phys., Nr. 81, 1933, p. 313 – 331
21. Ельяшевич М.А. Вращательно-колебательная энергия многоатомных молекул. – Труды Государственного оптического института, т.12, № 106, Л.- М., ОНТИ, 1938, с. 39 – 40
22. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949

23. Magat M. Recherches sur le spectre Raman et la constitution de l'eau liquid. – Ann. phys., ser. 11, 6, 1936, p. 108 – 193
24. Bjerrum N. – Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd., 27, N 1, 1951. Цит. по: Bjerrum N. Structure and Properties of Ice. – Science, v.115, 1952, p. 385 – 390
25. Pauling L. The Structure and Entropy of Ice and other Crystal with some Randomness of Atomic Arrangement. – J. Am. Chem. Soc., v.57, 1935, p. 2680 – 2684
26. Mulliken R.S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond. – Phys. Rev., v.43, 1933, p. 279 – 302
27. Lennard – Jones J., Pople J.A. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valence. IV. The Significance of Equivalent Orbitals. – Proc. Roy. Soc., A 202, 1950, p. 166 – 180
28. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967
29. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964
30. Паулинг Л. Природа химической связи. М. – Л., Госхимиздат, 1947
31. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: «Мир», 1985, т. 1, 365 с.
32. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. Изд-во Московского Университета, 1974, 166 с.
33. Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965
34. Linnett J.W. The electron structure of molecules. London, 1964
35. Бернал Дж. Рассказы для мистера Полевого. – Юность, № 10, 1973, с. 62 – 73
36. Water – a Comprehensive Treatise, v.1. The Physics and Chemistry of Water. Ed. F. Franks. New York – London, Plenum Press, 1972
37. Nemethy G., Scheraga H.A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water. – J. Chem. Phys., Nr. 36, 1962, 3382 – 3417
38. Katzoff S. X-Ray Studies of the Molecular Arrangement of Liquids. - J. Chem. Phys., Nr. 2, 1934, 841 – 851
39. Morgan J., Warren B.E. X-Ray Analysis of the Structure of Water. - J. Chem. Phys., Nr. 6, 1938, 666 – 673
40. Brady G.W., Romanov W.J. Structure of Water. – J. Chem. Phys., Nr. 32, 1960, p. 306
41. Van Panthaleon C.L., Van Eck, Mendel H., Boog D. X-Ray Diffraction of Aqueous Electrolyte Solutions. – Disc. Faraday Soc., Nr. 24, 1957, p. 200 - 205
42. Hall L. The Origin of Ultrasonic Absorption in Water. – Phys. Rev., Nr. 73, 1948, p. 775 – 781

43. Oster G., Kirkwood J.G. The Influence of Hindered Molecular Rotation on the Dielectric Constants of Water, Alcohols, and Other Polar Liquids. – J. Chem. Phys., Nr. 11, 1943, p. 175 – 178
44. Самойлов О.Я. Координационное число в структуре некоторых жидкостей. – Ж. физ. химии, № 20, 1946, с. 1411 – 1414
45. Forslind E. A Theory of Water. – Acta Polytech., Nr. 5, 1952, p. 9 – 43
46. Eucken A. Zs. Elektrochem., Nr. 52, 1948, p. 255
47. Игнатов И., Мосин О.В., Великов Б. Математические модели, описывающие структуру воды. Институт Государственного управления, права и инновационных технологий (ИГУПИТ), Интернет - журнал «Науковедение», № 3, 2013, 25 с.
48. Frank H.S., Wen W.Y. III. Ion-solvent Interaction in Aqueous Solutions: a Suggested Picture of Water Structure. – Disc. Faraday Soc., Nr. 24, 1957, p. 133 – 140
49. Cross P.C., Burnham J., Leighton P.A. The Raman Spectrum and the Structure of Water. – J. Am. Chem. Soc., Nr. 59, 1937, p. 1134 – 1147
50. Buijs K., Choppin G.R. Near-Infrared Studies of the Structure of Water. I. Pure Water. – J. Chem. Phys., Nr. 39, 1963, p. 2035 – 2041
51. Luck W. Beitrag zur Assoziation des flüssigen Wasser. I. Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotbanden des Wassers. – Ber. Bunsenges. phys. Chem., Nr. 67, 1963, p. 186 – 189
52. Erlander S.R. The Structure of Water and its Relationships to Hydrocarbon – Water Interactions. – J. Macromol. Sci. Chem., A2, 1968, p. 595 – 621
53. Erlander S.R. Determination of the Structure and Effective Dielectric Constant of Hydrated Ions. – Ibid., 1968, p. 833 – 858
54. Angell C.A., Rodgers V. Near infrared spectra and the disrupted network model of normal and supercooled water. – J. Chem. Phys., 1984, v.80, Nr. 12, p. 6245 – 6252
55. Стиллинджер Ф. Термические свойства диспергированной воды. – в кн.: Вода в полимерах (ред. Роулэнд С.), М.: Мир, 1984, с. 18 – 31
56. Багиров Т.О. Влияние температуры, мочевины и неорганических электролитов на совместимость декстрана с некоторыми неионными полимерами. Канд. работа, Баку, 1988, 142 с.
57. Наберухин Ю.И. Проблемы построения количественной модели строения воды. – Ж. структ. химии, 1984, т.25, № 2, с. 60 - 67
58. Масимов Э.А. Влияние биологических и синтетических полимеров медицинского назначения на состояние воды в биологических системах. - Докт. дисс., Баку, 1984, 334 с.
59. Beall P.T. States of water in biological systems. – Cryobiology, 1983, v.20, Nr. 3, p. 324 – 334

60. Ben-Naim A. Hydrophobic interactions. – New York, Plenum Press, 1980, 310 p.
61. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Хасаев Д.Н. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров. – ДАН СССР, 1981, т.261, № 3, с. 669 – 671
62. Masimov A.A., Zaslavsky B.Yu., Gasanov A.A., Rogoshin S.V. Thermodynamic properties of aqueous solutions of macromolecular compounds. I. Solutions of polyethylene glycol and polyacrylamide. – J. Chromatogr., 1984, v.284, p. 337 – 348
63. Masimov A.A., Zaslavsky B.Yu., Gasanov A.A., Davidovich Yu. A., Rogoshin S.V. Thermodynamic properties of aqueous solutions of macromolecular compounds. - J. Chromatogr., 1984, v.284, p. 349 – 355
64. Uberreiter K. Change of water structure by solvents and polymers. - Colloid polymer Science, 1982, v.260, Nr. 1, p. 37 – 45
65. Masszi G., Koszorus L., Lakatos T. Investigation of hydration of macromolecules. – Acta Biochem. Biophys. Hung., 1986, v.21, Nr. 3, p. 263 – 281
66. Kaatze U. Dielectric relaxation in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone. Adv. In Mol. Relaxation Processes, 1975, v.7, Nr. 2, p. 71 - 85

ГЛАВА II

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

§2.1. Вода – универсальный биологический растворитель

Одним из самых замечательных, и в то же время, затрудняющим изучение воды, свойством, является способность воды выступать в качестве универсального растворителя, в котором происходят основные биохимические процессы в живых организмах. Любое вещество, будь оно в твердом, жидком или газообразном состоянии, обязательно в какой-то степени растворяется в воде. Природная вода всегда представляет раствор различных химических соединений, большей частью солей. В воде, кроме различных солей, растворены также и газы. Поэтому вода всегда является раствором, имеющим очень сложный химический состав. Уникальность воды как биологического растворителя состоит в том, что она достаточно хорошо растворяет как органические, так и неорганические вещества. Благодаря водородной связи между молекулами воды, она остается жидкой в широком диапазоне температур.

Следует отметить, что в природе не существует абсолютно чистой воды; в ней обязательно содержится какие-либо примеси. Чистая вода прозрачна, не имеет вкуса и запаха. Чистую воду получают в процессе перегонки, и такая вода называется дистиллированной. Дистиллированная вода не проводит электрический ток, так как она слабый электролит и диссоциирует в очень малой степени. Наиболее близкой к понятию «чистая вода» является дождевая вода, хотя даже и она в своем составе имеет некоторое количество примесей, которые попадают в нее из воздуха. Вода растворяет не только легко растворимые вещества. К примеру, химики-аналитики утверждают, что вода немного растворяет даже стекло. Если растереть в ступке порошок стекла с водой, то в присутствии индикатора (фенолфталеина) появится розовая окраска – признак щелочной среды. Следовательно, вода частично растворила стекло (выщелачивание стекла).

Наиболее характерным растворителем является морская вода, в которой растворяются практически все вещества. Принято считать, что в водах мирового океана могут быть растворены практически все элементы периодической системы Менделеева. По крайней мере, на

сегодня их обнаружено более 70, в том числе редкие и радиоактивные элементы в очень небольших долях.

В зависимости от содержания в воде различных примесей её можно разделить на несколько классов: пресную воду¹⁵, соленую воду и т.д. От этого зависит и цвет воды. На первый взгляд, любая вода – прозрачная бесцветная жидкость, не имеющая ни вкуса, ни запаха. Однако вода в морях и океанах выглядят голубыми, а вода горных рек кажется зеленой. Именно присутствие различных примесей в воде придает ей различный цвет.

Поскольку взрослый человек примерно на 65-75% состоит из воды, естественно она необходима для жизнеобеспечения человека. Вода входит в состав всех органов и тканей человека: в костях скелета – в среднем 25% воды, в зубной эмали – 0,3%, в жировой ткани – 30%, в хрящах – 55%, в печени, мозгу, мышцах, селезенке, сердце, легких – 70-85% воды. Особенно много воды содержится в биологических жидкостях организма – в слюне, желудочном соке, моче – 95-99% воды, в крови – 83% [1].

Способность воды растворять все без исключения вещества, существующие на Земле, - правда, в разных количествах и с разной скоростью – в значительной степени способствует чистоте нашей атмосферы. В воде растворены газы: азот, кислород, аргон, углекислый газ и другие примеси, находящиеся в воздухе.

Почему же вода может растворять столь различные вещества? Известно, что молекула воды электронейтральна, но электрические заряды внутри молекулы распределены неравномерно: в области атомов водорода преобладает положительный заряд, а в области, где расположен кислород – выше плотность отрицательного заряда. Следовательно, частица (молекула) воды – это диполь. Этим свойством молекулы воды объясняется её способность ориентироваться в электрическом поле и присоединяться к другим молекулам, несущим заряд. Если энергия притяжения молекул воды к молекулам какого-либо вещества больше, чем энергия притяжения между молекулами воды, то вещество растворяется в воде. В зависимости от этого различают вещества: гидрофильные (хорошо растворимые в воде - соли, щелочи, кислоты) и гидрофобные (вещества, трудно или вовсе не растворимые в воде - жиры, каучук и др.). Таким образом, «вакциной» против растворения в воде является

¹⁵ 75% всего мирового запаса пресной воды находится во льдах Антарктиды.

содержание в веществе жира. Неслучайно клетки человеческого тела имеют мембраны, содержащие жировые компоненты. Благодаря этому вода не растворяет тело человека, а способствует его жизнедеятельности.

Вода способна не просто растворять вещества, но и ионизировать их. При растворении ряда химических соединений силы, связывающие между собой ионы в их молекулах, ослабевают под воздействием воды более чем в 80 раз, в результате чего молекулы начинают распадаться (диссоциировать). Распад молекулы протекает с разной скоростью – от мгновенной диссоциации некоторых солей до длящихся веками реакций выветривания и выщелачивания горных пород, которые играют огромную роль в природе.

Трудно представить такой процесс, природный или технический, в котором так или иначе не участвовал бы «минерал жизни»¹⁶. Нельзя ли представить себе планету с океаном другого жидкого растворителя, например, фтористого водорода? Возникла бы жизнь в таком океане? Вряд ли. Жидких растворителей много, но они в большей или меньшей степени обладают избирательностью, «разборчивостью», вовсе не свойственными воде. Во фтористом водороде отлично растворяются вещества, обладающие основными (щелочными) свойствами, и невозможны реакции взаимодействия с кислотами. А в «океане» из жидкого аммиака, напротив, активно растворялись бы и реагировали кислоты. Но только в воде оказались возможны сложные и последовательные цепи кислотно-щелочных взаимодействий и те окислительно-восстановительные процессы, которые привели к возникновению простейших аминокислот, а затем и сложных белковых структур. Универсальность воды как растворителя вместе с её удивительными свойствами и сделала её той единственной средой, в которой могла возникнуть и эволюционировать жизнь на нашей планете.

¹⁶ Так назвал воду известный русский ученый академик В.И.Вернадский.

§2.2. Изменение свойств воды под влиянием растворенных в ней веществ

Вода является значительно лучшим растворителем, чем большинство других общеизвестных жидкостей. Многие кристаллические соли, такие, как хлористый натрий, хорошо растворимы в воде, но почти нерастворимы в хлороформе или бензоле. Это свойство обусловлено биполярным характером молекулы воды. Кристаллическая решетка соли стабилизирована за счет очень сильного электростатического притяжения между чередующимися друг с другом положительно и отрицательно заряженными ионами. Когда кристалл NaCl помещают в воду, биполярные молекулы воды начинают очень сильно притягивать ионы Na^+ и Cl^- , извлекая их из решетки. В результате эти ионы в гидратированной форме постепенно переходят в раствор (рис. II.1) [2]. Вода растворяет также многие простые органические соединения, содержащие карбоксильные группы или аминокруппы, способные ионизироваться при взаимодействии с водой.

Второй класс веществ, хорошо растворимых в воде, включает многие нейтральные органические соединения, содержащие полярные функциональные группы. К ним относятся, в частности, сахара, спирты, альдегиды, кетоны. Растворимость этих веществ обусловлена способностью молекул воды образовывать водородные связи с гидроксильными группами сахаров и спиртов, а также с карбоксильными группами альдегидов и кетонов.

Третий класс веществ – это вещества, диспергируемые водой. Он включает соединения, содержащие как гидрофобные (водоотталкивающие), так и гидрофильные («любящие» воду) группы. Их часто называют амфипатическими соединениями. Примерами таких соединений может служить натриевая соль олеиновой кислоты – жирной кислоты с длинной цепью. Поскольку длинная углеводородная цепь гидрофобна и, по существу, нерастворима в воде, стремление молекул олеата натрия (мыла) перейти в водную фазу с образованием истинно молекулярного раствора выражено очень слабо. Однако олеат натрия легко диспергируется в воде, образуя агрегаты, называемые мицеллами, в которых гидрофильные отрицательно заряженные карбоксильные группы обращены к водной фазе и взаимодействуют с молекулами воды, а гидрофобные

неполярные углеводородные цепи спрятаны внутри структуры (рис. П.2) [2]. Мицеллы могут содержать сотни или даже тысячи молекул мыла. Такие мицеллы остаются равномерно суспендированными в воде, так как все они несут отрицательный заряд и поэтому стремятся оттолкнуться друг от друга. Мыльная вода обычно бывает мутной, потому что мицеллы имеют довольно большие размеры и рассеивают свет.

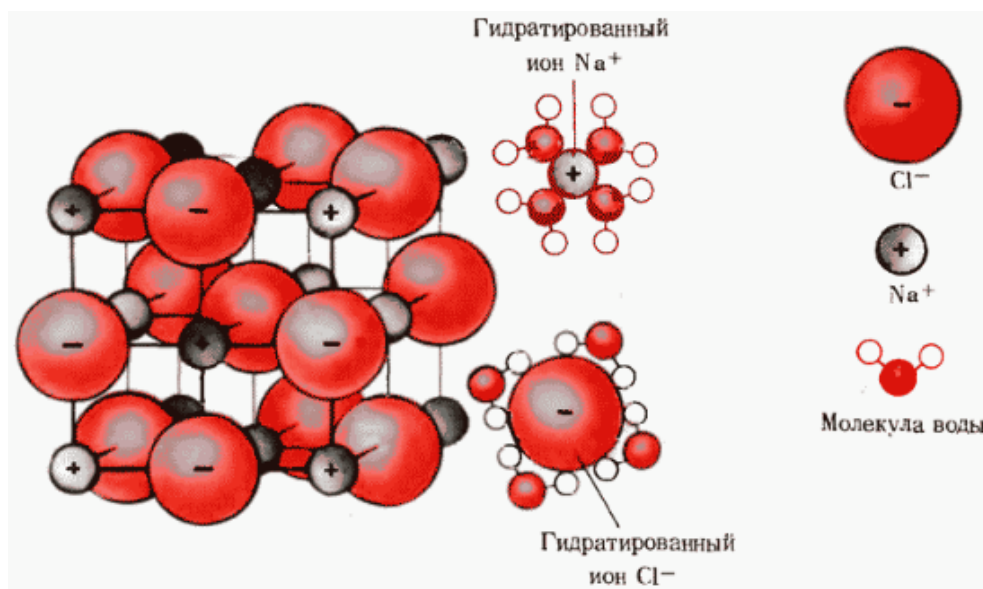


Рис. П.1. Растворение кристалла NaCl в воде вследствие гидратации ионов Na^+ и Cl^-

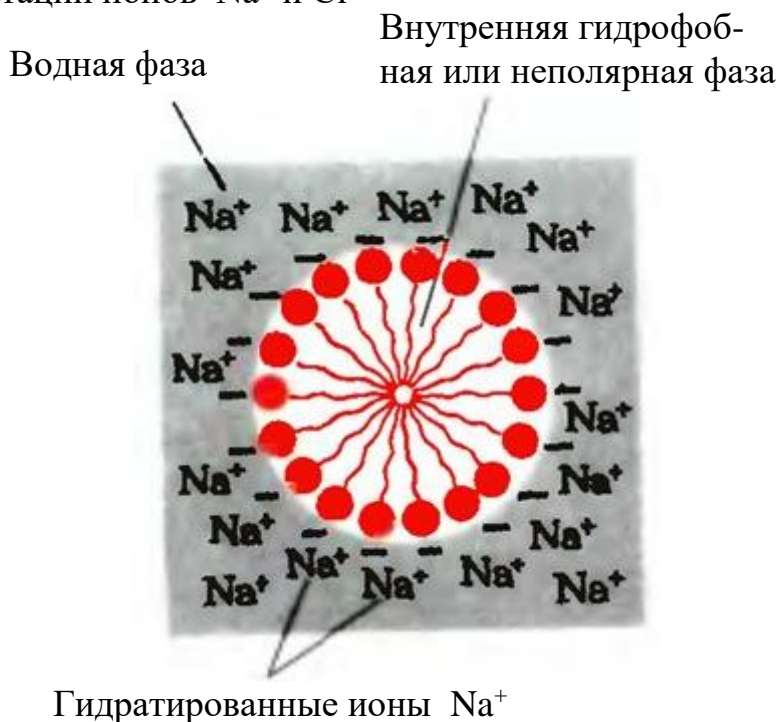


Рис. П.2. Образование мицеллы мыла в воде

Характерное расположение неполярных групп в таких мицеллах обусловлено стремлением окружающих мицеллу молекул воды образовывать водородные связи друг с другом и связываться с гидрофильными карбоксильными группами, вынуждая тем самым углеводородные цепи перемещаться внутрь мицеллы, где они не могут контактировать с водой. Молекулам воды «нравятся» другие молекулы воды и карбоксильные группы больше, чем углеводородные цепи, которые не способны образовывать водородных связей. Отметим, что в данном случае термин «гидрофобное взаимодействие» используется для обозначения процесса объединения гидрофобных участков амфипатических молекул внутри таких мицелл, однако на самом деле речь идет о стремлении молекул воды, окружающих мицеллу, образовать как можно больше водородных связей друг с другом; именно это стремление и служит движущей силой образования мицелл и причиной их стабильности. Многие компоненты живых клеток, например фосфолипиды, белки и нуклеиновые кислоты, обладают амфипатическими свойствами и стремятся образовать в водных растворах структуры, в которых неполярные, гидрофобные участки изолированы от водной фазы. Более того, именно мицеллярная организация амфипатических липидных молекул составляет «основу» биологических мембран.

Водные растворы обладают четырьмя важными свойствами, известными под названием коллигативных свойств¹⁷, в основе которых лежит изменение физической константы воды под влиянием растворенных в ней веществ. К этим свойствам относятся: 1) температура замерзания; 2) температура кипения; 3) давление пара; 4) осмотическое давление. Коллигативные свойства растворов – это свойства, имеющие общую основу и изменяющиеся под влиянием растворенных веществ так, что эти изменения можно заранее предсказать.

Идеальным растворенным веществом называется такое вещество, которое не диссоциирует на две или более составные части и не претерпевает ассоциации, приводящей к уменьшению общего числа растворенных частиц. Коллигативные свойства зависят только от числа растворенных частиц в единице объема растворителя и не зависят от их химического строения. Это объясняется тем, что один моль любого неионизированного соединения содержит строго

¹⁷ Слово «коллигативный» означает «взаимосвязанный».

определенное число ($6,02 \cdot 10^{23}$) молекул (число Авогадро). Отсюда следует, что, например, 1m растворы глицерина (молекулярная масса 92) и глюкозы (молекулярная масса 180) должны иметь одинаковые температуры замерзания ($-1,86^{\circ}\text{C}$), температуры кипения ($100,543^{\circ}\text{C}$) и осмотические давления (22,4 атм), поскольку оба этих раствора содержат одно и то же число молекул в 1000 г (1 л) воды. Температура замерзания 0,100 m раствора глюкозы должна быть в 10 раз меньше, чем температура замерзания 1,0 m раствора, т.е. $-0,186^{\circ}\text{C}$, так как число молекул в этом растворе (на 1 л воды) в 10 раз меньше, чем в 1 m растворе. 0,100 m раствор NaCl, в котором все молекулы полностью диссоциированы на ионы Na^+ и Cl^- , должен замерзать при $-0,372^{\circ}\text{C}$, поскольку число частиц растворенного в нем вещества (на 1 л воды) в два раза больше, чем в 0,100 m растворе глюкозы. Все эти правила, позволяющие предвидеть коллигативные свойства и предсказывать численные значения соответствующих констант, точно соблюдаются только в случае разбавленных водных растворов.

Таким образом, способность воды изменять свои свойства под влиянием растворенных в ней веществ имеет очень важное биологическое значение [2]. Она позволяет, например, пресноводным рыбам сохранять активность в воде при температуре ее замерзания, так как общая концентрация всех растворенных веществ в крови рыб достаточно высока, чтобы температура ее замерзания оказалась ниже температуры замерзания воды. Кроме того, благодаря наличию в крови растворенных веществ, в частности белков, не способных проходить сквозь капиллярные мембраны, в крови создается более высокое осмотическое давление, чем в межклеточной жидкости. В результате вода диффундирует из межклеточной жидкости в кровеносные капилляры, что способствует заполнению сосудистой системы и предохраняет ее от коллапса.

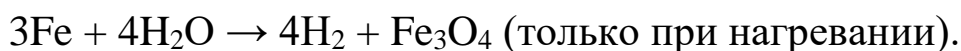
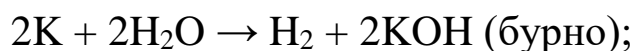
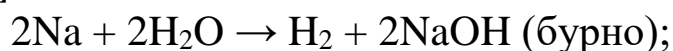
Другая причина, по которой растворенные вещества влияют на свойства воды, состоит в том, что эти вещества стремятся разрушить водородные связи между молекулами воды. Присутствие в воде веществ ионной природы, таких, как NaCl, приводит к заметному изменению структуры жидкой воды. Это обусловлено тем, что каждый ион (в частности, ионы Na^+ и Cl^-) окружен гидратной оболочкой, состоящей из дипольных молекул воды, причем геометрия и свойства таких гидратированных ионов несколько

отличаются от геометрии и свойств ассоциатов (кластеров), образуемых молекулами воды за счет водородных связей; гидратированные ионы имеют более упорядоченную и более регулярную структуру. Таким образом, растворенные соли стремятся разрушить нормальную структуру жидкой воды и изменить ее свойства как растворителя.

§2.3. Химические реакции с участием воды

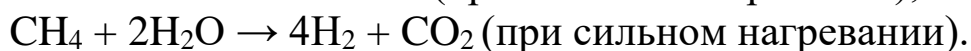
Вода – весьма активное в химическом отношении вещество. Приведем ниже основные реакции, в которых участвует вода.

1) Вода реагирует со многими металлами с выделением водорода [3]:



Однако достаточно активные металлы могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях этого типа. Наиболее легко реагируют щелочные и щелочноземельные металлы I и II групп периодической системы элементов.

Из неметаллов с водой реагируют, например, углерод и его водородное соединение (метан). Эти вещества гораздо менее активны, чем металлы, но все же способны реагировать с водой при высокой температуре:



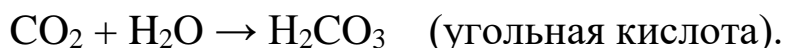
2) Электролиз. Вода разлагается на ионы H^+ и OH^- при действии электрического тока. Это также окислительно-восстановительная реакция, где вода является одновременно и окислителем, и восстановителем, т.е. между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается равновесие:



Электролиты – это кислоты, щелочи, соли, в которых происходит распад (диссоциация) молекул на ионы.

Диссоциация – процесс обратимый. Наряду с распадом молекул на ионы происходит процесс их рекомбинации.

3) Вода реагирует со многими оксидами неметаллов. Эти реакции не окислительно-восстановительные, а реакции соединения:



4) Некоторые оксиды металлов также могут вступать в реакции соединения с водой.



Не все оксиды металлов способны реагировать с водой. Часть из них практически не растворима в воде и поэтому с водой не реагирует. К таким оксидам можно отнести ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , из которых готовят, например, стойкие к воде краски. Оксиды железа также не растворимы в воде и не реагируют с ней.

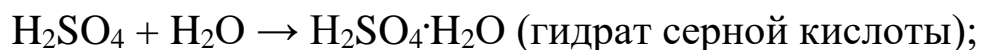
5) Вода образует многочисленные соединения, в которых ее молекула полностью сохраняется. Это так называемые гидраты. Если гидрат кристаллический, то он называется кристаллогидратом. Например:



CuSO_4 - вещество белого цвета (безводный сульфат меди);

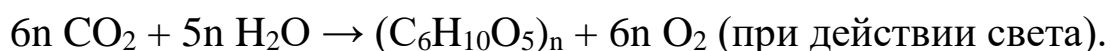
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - кристаллогидрат (медный купорос), синие кристаллы).

Приведем другие примеры образования гидратов:



Соединения, связывающие воду в гидраты и кристаллогидраты, используют в качестве осушителей. С их помощью, например, удаляют водяные пары из влажного атмосферного воздуха.

6) Фотосинтез. Особая реакция воды – синтез растениями крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ и других подобных соединений (углеводов), происходящий с выделением кислорода:



§2.4. Диссоциация воды. рН воды

Вода – слабый электролит, который незначительно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- ; при этом между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается равновесие:



К слабым электролитам относятся, в первую очередь, слабые кислоты, слабые основания, а также некоторые соли.

Электролиты – это кислоты, щелочи, соли, которые распадаются на ионы в их водных растворах.

Диссоциация – процесс обратимый. Наряду с распадом молекул на ионы происходит процесс их рекомбинации.

Рассмотрим кратко некоторые общие свойства обратимых реакций [2]. Известно, что состояние равновесия любого обратимого процесса, в том числе и электролитической диссоциации, можно охарактеризовать с помощью константы равновесия. Выражение константы равновесия для общей реакции типа



легко можно получить исходя из закона действующих масс. Согласно этому закону, химическая реакция типа (II.1), при увеличении концентрации одного из реагирующих веществ (А или В), либо обоих этих веществ, будет протекать слева направо, пока не установится новое состояние равновесия. И наоборот, увеличение концентрации веществ С или D, либо обоих этих веществ, приводит к тому, что данная реакция будет идти справа налево до достижения нового состояния равновесия. Этому принципу можно дать количественную формулировку. Скорость прямой реакции ν_1 , протекающей слева направо, пропорциональна произведению активных концентраций реагирующих веществ А и В:

$$\nu_1 = k_1 [\text{A}][\text{B}] \quad (\text{II.2}),$$

где k_1 -константа пропорциональности (прямой реакции), [А] и [В]-молярные концентрации веществ А и В. Скорость обратной реакции ν_2 , протекающей справа налево, будет соответственно

$$\nu_2 = k_2 [\text{C}][\text{D}] \quad (\text{II.3}).$$

Поскольку равновесие определяется как состояние, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, то при равновесии должно соблюдаться равенство

$$v_1 = v_2 \quad (\text{II.4})$$

и, следовательно;

$$k_1[A][B] = k_2[C][D] \quad (\text{II.5}).$$

Преобразуя это выражение получим:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (\text{II.6}).$$

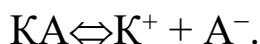
Отношение двух констант $\frac{k_1}{k_2}$ может быть заменено одной новой константой, а именно, константой равновесия или константой диссоциации k_D ;

$$k_D = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (\text{II.7}).$$

Величина константы равновесия выражает отношение произведения молярных (а не весовых или объемных) концентраций исходных реагирующих веществ и продуктов реакции [4].

Константа равновесия – это постоянная величина, являющаяся количественной характеристикой любой обратимой химической реакции, протекающей при известной температуре. Для данной реакции, протекающей при известной температуре, легко можно вычислить величину константы равновесия, если известны концентрации всех исходных реагентов и конечных продуктов в состоянии равновесия.

В химии диссоциацию слабого электролита выражают уравнением:



Если количество недиссоциированных молекул обозначить через $[KA]$, а концентрацию ионов через $[K^+]$ и $[A^-]$, то при химическом равновесии можно написать:

$$k = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad (\text{II.7}')$$

В данном случае k называется константой диссоциации; она характеризует способность электролита диссоциировать на ионы.

Слабые электролиты, наряду с константой диссоциации, характеризуются степенью диссоциации α , которая определяется отношением числа диссоциированных молекул n к исходному числу молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (\text{II.8}).$$

Для электролита КА в реакции диссоциации $[A^-]=[K^+]=\alpha \cdot c$; $[KA]=c-\alpha \cdot c=c(1-\alpha)$, где α - степень диссоциации.

Тогда формулу (II.7') можно записать в следующем виде:

$$K_{д} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} \quad (\text{II.9}),$$

где c – общая молярная концентрация. Степень диссоциации $K_{д}$ уменьшается с концентрацией c . Это выражение называется законом разбавления Освальда (1888 г.).

Если $\alpha=0$, то диссоциация отсутствует. Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$. Если $\alpha=1$ (или $\alpha=100\%$), то электролит диссоциирован полностью и его называют сильным электролитом. Если же, например, $\alpha=20\%$, то это означает, что на каждых 100 растворенных молекул 20 диссоциируют на ионы.

Принимая во внимание вышесказанное, напишем выражение для константы равновесия реакции



$$K_{д} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (\text{II.11}),$$

где $[H^+]$ и $[OH^-]$ - равновесная концентрация ионов H^+ и OH^- , моль/литр (масса одного моля (1М) $H^+=12$, а $OH^-=17$ гр); $[H_2O]$ – это равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды, моль/литр (масса (1М) $H_2O=18$ гр). Константа диссоциации каждого индивидуального вещества - величина постоянная.

Хотя вода диссоциирована в очень незначительной мере, образующиеся при этом ионы H^+ и OH^- играют исключительно важную роль в биологических процессах.

Выражение (II.11) для константы диссоциации воды можно упростить, так как относительная концентрация недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ очень высока; она равна числу граммов воды в 1л, деленному на её молекулярную массу в граммах, т.е. $1000:18=55,55$ М/л, и поэтому представляет собой практически постоянную величину по отношению к очень низким концентрациям ($1 \cdot 10^{-7}$ М) ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в чистой воде при $25^{\circ}C$. Таким образом, подставляя в выражение (II.11) для константы равновесия величину

$$c_{\text{вода}} = [H_2O] = 55,55 \text{ моль/литр,}$$

получим:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{55,55} \quad (\text{II.12})$$

или

$$55,55 \cdot K_d = [H^+][OH^-] \quad (\text{II.13}).$$

Численное значение K_d было определено на основе данных по электропроводности чистой воды¹⁸. При $25^{\circ}C$ оно оказалось равным $1,8 \cdot 10^{-16}$. Подставляя это значение в приведенное выше уравнение (II.12) получим:

$$55,55 \cdot (1,8 \cdot 10^{-16}) = [H^+][OH^-] \quad (\text{II.14}).$$

Отсюда

$$1,0 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (\text{II.15}).$$

Если обозначить произведение $55,55 \cdot K_d$ в (II.13) через K_p , то можно написать соотношение:

$$K_p = 1,0 \cdot 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (\text{II.16}).$$

Величина K_p называется ионным произведением воды; её численное значение при $25^{\circ}C$ равно $1,0 \cdot 10^{-14}$.

Произведение концентрации ионов водорода $[H^+]$ и ионов гидроксидов $[OH^-]$ для чистой воды при постоянной температуре ($25^{\circ}C$) есть величина постоянная, и называется ионным

¹⁸ В чистой воде электрический ток могут проводить только ионы, H^+ и OH^- , образующиеся в результате диссоциации H_2O .

произведением воды. Ионное произведение воды увеличивается при повышении температуры.

В чистой воде, как и в любых нейтральных растворах, концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна концентрации ионов гидроксид-ионов $[OH^-]$; при диссоциации молекул воды получается одинаковое количество ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- . Следовательно, для воды можно записать:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ М/л} \quad (\text{II.17}).$$

Из соотношения (II.16) следует, что равновесные концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в водном растворе взаимосвязаны.

$$[OH^-] = K_p/[H^+]; \quad [H^+] = \frac{K_p}{[OH^-]} \quad (\text{II.18}).$$

Если концентрация ионов H^+ и OH^- в точности равны друг другу, что имеет место, например, в чистой воде, то такой раствор называется нейтральным.

Так как ионное произведение воды является величиной постоянной, очевидно, что если концентрация ионов H^+ превышает $1 \cdot 10^{-7}$ М/л, то концентрация ионов OH^- должна быть меньше $1 \cdot 10^{-7}$ М/л, и наоборот. Таким образом, если к воде добавить какую-либо кислоту, то концентрация ионов водорода в растворе увеличится, она уже не будет равна концентрации гидроксид-ионов, а будет выше. Следовательно, в растворе кислоты концентрация ионов $[H^+]$ всегда больше концентрации ионов $[OH^-]$, поскольку их произведение всегда должно оставаться равным $1 \cdot 10^{-14}$. И наоборот, если концентрация ионов OH^- очень высока как, например, в растворе NaOH, то концентрация ионов H^+ должна быть очень низка. Таким образом, в растворах оснований (щелочной среде) концентрация ионов $[H^+]$ меньше концентрации ионов $[OH^-]$.

Следовательно, если мы знаем концентрацию ионов OH^- , то исходя из численного значения ионного произведения воды, мы можем вычислить концентрацию ионов H^+ , и наоборот.

Из сказанного следует, что по концентрации ионов $[H^+]$ ($[OH^-]$) можно судит о кислотно-щелочном характере среды:

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] = 10^{-7} \text{ -нейтральная среда;} \\ [H^+] &> 10^{-7} > [OH^-] \text{ - кислая среда;} \end{aligned}$$

$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ - щелочная среда.

Например, если $[H^+] = 10^{-4}$ М/л, то $[OH^-] = 10^{-10}$ М/л. Следовательно, среда кислая, т.к. концентрация ионов $[H^+]$ больше концентрации ионов $[OH^-]$.

Следует отметить, что характеризовать кислотность или основность раствора числами с отрицательным показателем степени очень неудобно. Поэтому степень кислотности или основности (щелочности) раствора принято выражать не концентрацией ионов водорода $[H^+]$, а её десятичным логарифмом, взятым с обратным знаком. Эту величину, называемым водородным показателем, ввел датский биохимик С. Соренсен в 1909 году [5], и обозначил через рН (р-начальная буква немецкого слова «potenz» - математическая степень; Н-символ водорода):

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg[H^+] \quad (II.19).$$

Шкала рН представляет собой удобный способ обозначения истинной концентрации ионов $[H^+]$ (следовательно, и ионов $[OH^-]$) в любом водном растворе.

В строго нейтральном растворе, в котором концентрация ионов H^+ составляет $1 \cdot 10^{-7}$ М/л, величина рН при 25°C равна:

$$pH = \lg \frac{1}{[H^+]} = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7 \quad (II.20).$$

Растворы, имеющие $pH > 7$, являются щелочными, поскольку концентрация ионов OH^- в таких растворах больше концентрации ионов H^+ . Растворы, имеющие $pH < 7$, - это кислые растворы. В таких растворах концентрация ионов H^+ больше концентрации ионов OH^- . Растворы, для которых $pH = 7$, являются нейтральными, поскольку в таких растворах концентрация ионов H^+ равна концентрации ионов OH^- (таблица II.1).

Таблица II.1.

рН	$[H^+]$, М/л	$[OH^-]$, М/л	Среда
$pH < 7$	$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] < 10^{-7}$	кислая
$pH = 7$	$[H^+] = 10^{-7}$	$[OH^-] = 10^{-7}$	нейтральная
$pH > 7$	$[H^+] < 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$	щелочная

Таким образом, водородный показатель (рН) – это величина,

характеризующая концентрацию ионов водорода в растворах, и численно равна отрицательному десятичному логарифму концентрации водородных ионов.

Значение 7.0 для рН строго нейтрального раствора - не случайно выбранная величина; оно получено из численного значения ионного произведения воды при 25°C. Для чистой воды:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[10^{-7}] = 7; \quad \text{pH} = 7 \quad (\text{II.21}).$$

Иногда для количественной характеристики основности, т.е. концентрации ионов OH^- в растворе, используют величину рОН, определяемую выражением:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad (\text{II.22}),$$

которое аналогично выражению рН.

рН и рОН связаны соотношением:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{II.23}).$$

Из соотношения (II.23) следует, что равновесные концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$, следовательно, и водородный показатель рН и рОН в водном растворе взаимосвязаны.

Из таблицы II.2 [2] видна обратная зависимость между величинами рН и рОН (в таблице также представлены значения $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$).

Таблица II.2.

Взаимосвязь значений концентрации ионов водорода и рН среды

$[\text{H}^+]$, М/л	рН	$[\text{OH}^-]$, М/л	рОН
1.0	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	1.0	0

Для наглядного представления кислотности (или основности) среды можно привести рис. П.3.

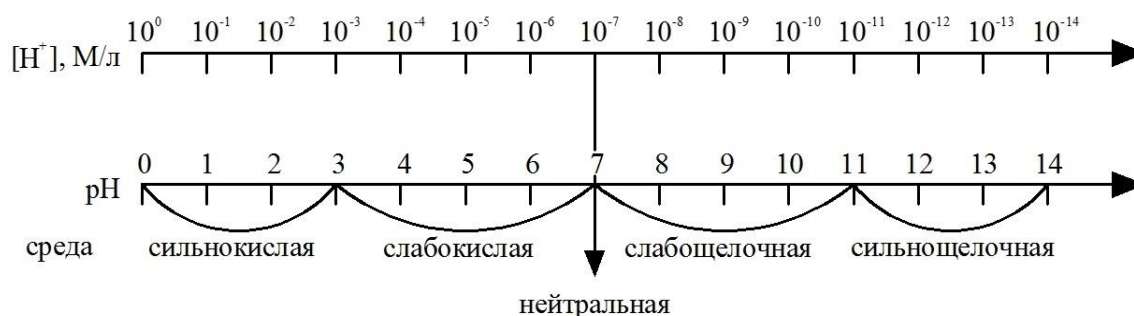


Рис. П.3. Взаимосвязь значений концентраций ионов водорода ($[H^+]$) и водородного показателя (pH) среды

§2.5. Роль pH в живых организмах. Методы измерения pH

Исключительно велика роль pH для самых различных явлений и процессов; и в природе, и в технике.

Величина pH играет важную роль в биологических системах [4]. В зависимости от реакции среды многие процессы могут протекать с различными скоростями и в разных направлениях, поэтому определение кислотности (основности) среды очень важно в медицине, технике, сельском хозяйстве и т.д. Значение pH, или показатель кислотно-щелочного равновесия биологических жидкостей (слюны, крови, мочи), является одним из важнейших параметров биохимических процессов, происходящих в живых организмах.

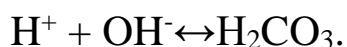
Многие процессы в живых организмах протекают при определенном значении pH. Например, желудочный сок человека имеет pH 0.9 - 1.5. Повышение или понижение кислотности желудочного сока вызывает патологические изменения в организме [4]. Поэтому для людей с такими заболеваниями важно учитывать значение pH продуктов питания. В тех случаях, когда кислотно – щелочное равновесие организма нарушается, развиваются два патологических состояния, противоположных по своей направленности. Например, у людей страдающих тяжелой формой сахарного диабета, значение pH крови часто снижено по сравнению с нормальной величиной pH 7.4. Такое состояние называется ацидозом. Наоборот, при некоторых других заболеваниях величина pH у

больных может быть выше нормы – состояние, называемое алкалозом.

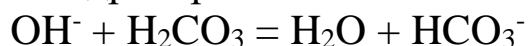
Для поддержания кислотно-щелочного равновесия, в организме существуют эффективные системы, способные обеспечить выведение или нейтрализацию водородных ионов при избытке, или восполнение ионов водорода в организме при их дефиците. К таким системам относятся буферные системы крови, дыхательная система, выделительная система. Наиболее важной буферной системой крови является «бикарбонат» (NaHCO_3 - гидрокарбонат натрия, H_2CO_3 - угольная кислота). Большая часть гидрокарбонат-ионов образуется при диссоциации гидрокарбоната натрия:



Гидрокарбонат-ионы, освобождающиеся при диссоциации соли, подавляют диссоциацию слабой угольной кислоты, которая образуется в результате метаболических превращений веществ. При поступлении в кровь большого количества ионов H^+ , они связываются ионами HCO_3^- и образуют слабо диссоциированную угольную кислоту до тех пор, пока концентрация ионов водорода снова не нормализуется:

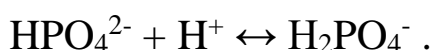


Если рН крови сдвигается в сторону увеличения щелочности – появления избытка гидроксид-ионов, то угольная кислота, соединяясь с ним, образует воду и гидрокарбонат-ионы



до тех пор, пока реакция среды не вернется к физиологической норме. Таким образом, поступление в кровь избыточного количества ионов водорода и гидроксид-ионов не приводит к заметным сдвигам в концентрации ионов водорода в крови.

Такой же механизм действия и у другой буферной системы крови – «фосфатной», роль кислоты в которой играет дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 , а роль соли – гидрофосфат натрия NaHPO_4 . Общим ионом в этой системе является гидрофосфат-ион HPO_4^{2-} :



Таким образом, постоянство концентрации ионов водорода является одной из важнейших констант внутренней среды живых организмов. Состояния, при которых рН крови меньше 6.8 или больше 8.0, несовместимы с жизнью.

Растворы, обладающие определенным значением рН, и способные поддерживать его почти неизменным при введении сильной кислоты или сильного основания, называют буферными. Такая способность системы противодействовать изменению рН называют буферным действием и количественно характеризуется буферной емкостью – определенное количество, вводимых в раствор, кислоты или щелочи, при которой рН раствора остается неизменным, постоянным. Буферная емкость измеряется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, изменяющим рН раствора на единицу. Буферная емкость зависит от концентрации буферного раствора и его состава. Буферные растворы представляют собой чаще всего смеси слабых кислот с солями этих кислот или смеси слабых оснований с солями этих же оснований.

Для человека важную роль играет буферность крови. рН крови колеблется в пределах 7.3 – 7.4. Хотя в организме человека в течение суток вырабатывается много кислот, для нейтрализации которых потребовалось бы много NaOH, однако рН крови изменяется очень мало вследствие высокого буферного действия, главным образом, угольной кислоты и гидрокарбоната натрия.

Большое значение в буферном действии физиологических жидкостей играют белки, которые противодействуют как подкислению, так и подщелачиванию среды.

Буферные растворы применяют в различных лабораторных исследованиях, особенно когда эксперимент необходимо проводить в среде с определенным и постоянным рН.

На рис. П.4 приведены значения рН для некоторых жидкостей [2]. Шкала рН является логарифмической. Это означает, что если величины рН каких-то двух жидкостей отличаются на одну величину, то концентрация ионов H^+ в одной из них в 10 раз больше, чем в другой. Например, концентрация ионов H^+ в напитке кока-кола (рН=3.3) или в красном вине (рН=3.7) приблизительно в 10000 раз больше, чем в крови (рН=7.4).

Водородные показатели рН различных растворов и сред имеют большое значение и для решения многих научных и технических вопросов. Трудно назвать такую область разнообразных технологий, в которой данные о рН не имели бы принципиального значения при определении оптимальных режимов технологических процессов. Например, значение рН важно учитывать в хлебопечении,

пивоварении, в производстве бумаги, тканей, при переработке молочных продуктов, плодов, овощей, при переработке нефти. От величины рН зависит коррозионная стойкость металлов и т.д. [4].

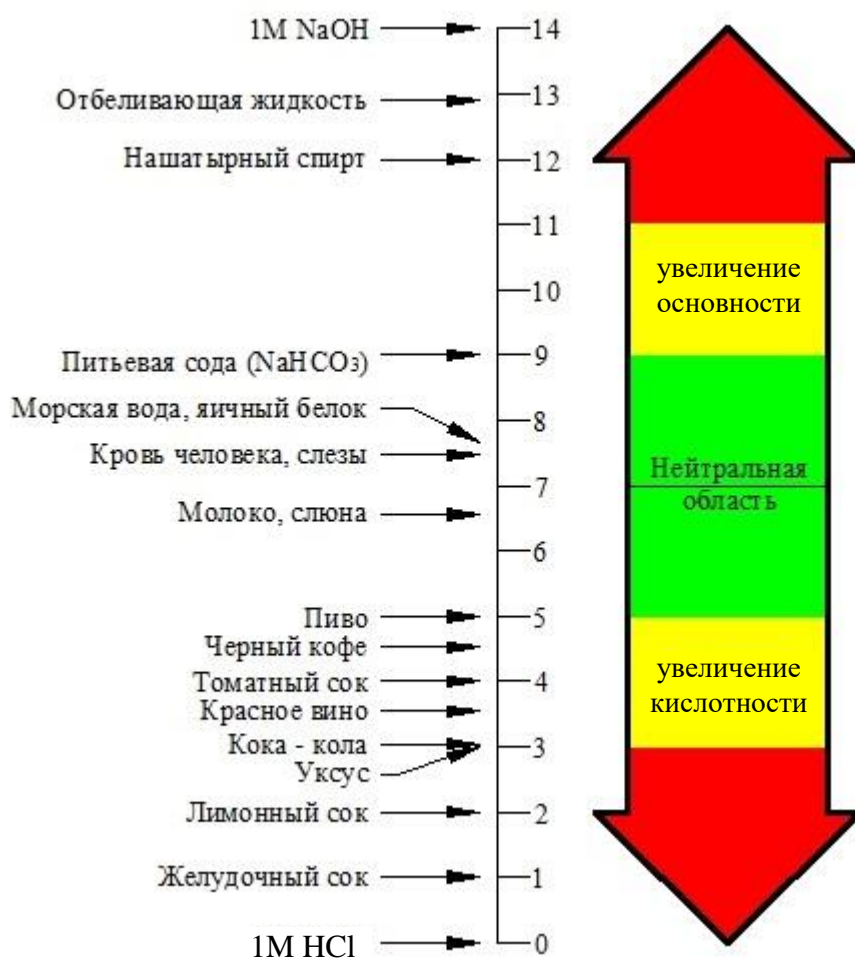


Рис. П.4. Величины рН некоторых жидкостей

Знания о рН необходимы и в сельском хозяйстве. Нормальное развитие разных сельскохозяйственных культур возможно лишь в определенном интервале значений рН почвенного раствора. Для снижения кислотности почв применяют известкование (вносят в почву карбонат кальция и карбонат натрия), а для снижения щелочности – гипсование (вносят в почву молотый гипс). Установлено, что для каждого растения наиболее благоприятна определенная (оптимальная) реакция среды: для картофеля рН=5, для ржи рН= 5 - 6, а для пшеницы рН= 6 - 7 [2, 6, 7].

Значение рН=5.5 наиболее соответствует естественной реакции кожи. Физиологи доказали, что роговой слой кожи имеет рН=5.5 за

счет находящихся в нем водорастворимых веществ.

Методы измерения рН. Для определения величины рН существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на свойствах некоторых веществ, изменять свою окраску, в зависимости от степени кислотности или щелочности, при добавлении к исследуемому раствору индикатора. Индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, имеющие в недиссоциированном и диссоциированном состоянии разную окраску. Перемена окраски связана с диссоциацией. Каждый индикатор характеризуется интервалом перехода окраски. Интервал перехода окраски индикатора – это область между двумя значениями рН, в котором происходит различимое глазом изменение окраски индикатора. Например, фенолфталеин может изменить свою окраску от бесцветного до красного в пределах рН от 8.2 до 10.

Одним из наиболее важных индикаторов является лакмус, окрашенный при избытке гидроксид-ионов OH^- (в щелочной среде, $\text{pH} > 7$) в синий цвет, а при избытке ионов H^+ (в кислой среде, $\text{pH} < 7$) – в красный цвет. В нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) лакмус имеет фиолетовую окраску. Изменение окрасок наиболее распространенных индикаторов приведены в таблице II.3.

В качестве индикаторов можно использовать и некоторые растения. Например, розовые лепестки герани станут голубыми в щелочной среде, а сок смородины или вишни станет красным в кислоте.

В настоящее время применяются универсальные индикаторы, по изменению окраски которых сразу определяют рН среды. Универсальные индикаторы могут быть в виде раствора и в виде индикаторных бумаг. При определении рН раствора универсальным индикатором каплю индикатора смешивают с исследуемым раствором. Появляющуюся окраску сравнивают с таблицей цветов индикатора, соответствующих определенным значениям рН.

Таблица II.3.

Индикатор	Среда		
	кислая	нейтральная	щелочная
лакмус	красный	фиолетовый	синий
фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
метилоранж	красный	оранжевый	желтый

Определение рН в мутных и окрашенных растворах колориметрическим методом (при помощи индикаторов) невозможно. Этот метод нельзя применять и для сред, содержащих сильные окислители и восстановители. Колориметрический метод используется для ориентировочных определений.

Потенциометрический метод намного точнее. В этом методе используются специальные электрические приборы, т.н. рН – метры. Потенциометрический метод используют в химических и клинических лабораториях для точного измерения рН. В рН – метре используют специальные электроды, которые обладают избирательной чувствительностью по отношению к ионам H^+ , но не чувствительны к ионам Na^+ , K^+ и другим катионам. Сигнал от этого электрода усиливается и сравнивается с сигналом, генерируемым раствором (эталоном), который имеет точно известную величину рН. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом. Наибольшее практическое применение нашел стеклянный индикаторный электрод, который можно использовать в широком диапазоне рН и в присутствии окислителей.

Шкала кислотности (основности) воды составляет 14 единиц [8]. Определение величины рН воды имеет большое значение при оценке качества природных вод, при оценке коррозионности воды в системах питьевого и промышленного водоснабжения. Этот показатель также важен при обработке питьевой воды, подготовке воды для промышленных установок и т.д. Величина концентрации ионов водорода в речных водах колеблется в пределах рН=6.5 – 7.5; атмосферных осадках рН= 4.6 – 6.1; океане рН=7.9 – 8.3. рН воды термальных источников достигает десяти (рН=10).

С помощью водородного показателя оценивают кислотность среды и в неводных растворах. При этом необходимо иметь в виду, что каждый растворитель имеет свою шкалу кислотности.

Литература

1. Масимов Э.А. Вода и живой организм. – Изд. БГУ, Баку, 2007, 116 с.
2. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир, 1985, т. 1, 365 с.
3. Мануйлов А.В., Родионов В.И. Основы химии. – М.: Центрполиграф, 2014, 416 с.

4. Масимов Э.А., Прудько В. В. Растворы. Баку, 2011, с. 168 - 176
5. Jensen William B. J. Chem. Educ., 2004, v.81, Nr. 1, p. 21
6. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1976, 277 с.
7. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1981, 231с.
8. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990, 488 с.
9. Атогой А.С. рН и его роль в живых организмах. Magistrların və gənc tədqiqatçıların «Fizika və astronomiya problemləri» Respublika elmi konfransının materialları. Bakı: «Müəllim», 2012, 92 s.

ГЛАВА III

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ. АНОМАЛИЯ ВОДЫ

§3.1. Физические свойства воды

Чистая вода - прозрачная жидкость без вкуса, цвета и запаха. Как уже было сказано в главе II, чистой воды в природе нет, - она всегда содержит примеси. Под чистотой воды понимают наличие в ней примесей, бактерий, солей тяжелых металлов, хлора и др.

Химическая формула воды – H_2O . Состав воды (по массе): 11,19% водорода и 88,81% кислорода. Молекулярная масса воды равна 18,016 а.е.м.

Часто утверждают, что жизнь на Земле обуславливается аномальными свойствами воды. Если бы вода была «нормальной» жидкостью, наша планета, быть может, до сих пор оставалась бы мертвым космическим телом. Все, так называемые, аномалии воды имеют огромное значение для важнейших природных процессов, для поддержания жизни на Земле. Поведение воды (в зависимости от изменения температуры, давления и других факторов) существенно отличаются от поведения у подавляющего большинства других жидкостей, у которых это поведение схожие и могут быть объяснены исходя из самых общих физических принципов. После многочисленных успехов в изучении физико-химических свойств воды в последние годы, вряд ли можно утверждать, что свойства этого простого и в то же время необычного вещества до конца поняты и прогнозируемы [1].

Когда говорят о свойствах воды, то подразумевают совокупность физических, химических, физико-химических, биохимических и других свойств воды. Необычные физико-химические свойства воды обусловлены ее способностью участвовать в образовании водородных связей [2].

Многие свойства воды аномальны. На сегодня известны около 48 аномалий в поведении воды. Аномалии в свойствах воды в большей степени определяет структура воды, чем её химический состав.

§3.2. Аномалия плотности воды

Одна из аномалий воды – это её плотность. Плотность большинства жидкостей, кристаллов и газов при нагревании

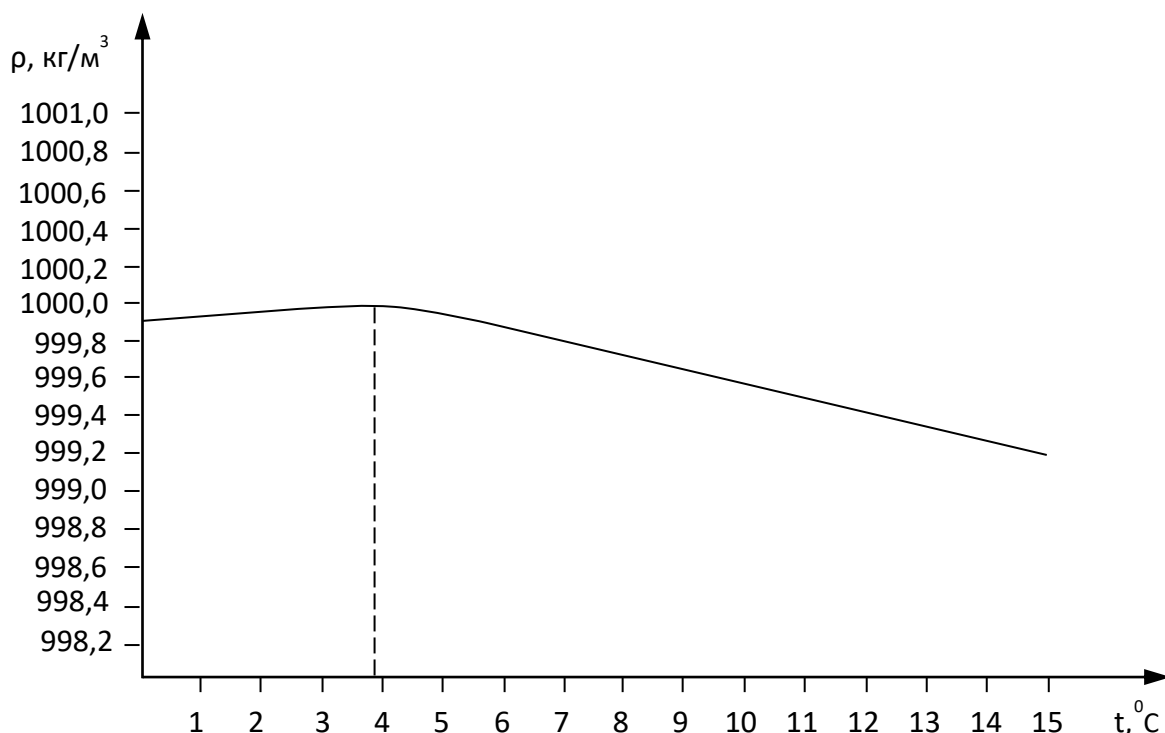


Рис. III.1. Температурная зависимость плотности воды

уменьшается, а при охлаждении увеличивается, вплоть до процесса конденсации или кристаллизации. Плотность воды при охлаждении от 100 до 3,98°C возрастает, как и у подавляющего большинства жидкостей. Но, достигнув максимального значения при температуре 3,98°C, плотность при дальнейшем охлаждении воды начинает уменьшаться¹⁹. Другими словами, максимальная плотность воды наблюдается при температуре 3,98°C, а не при температуре замерзания 0°C (рис. III.1) [2].

Замерзание воды сопровождается скачкообразным уменьшением плотности на 9%, тогда как у большинства других веществ процесс

¹⁹ Вода – это одно из немногих веществ на Земле, которые расширяются при переходе из жидкой фазы в твердую (кроме воды таким свойством обладают висмут, галлий, свинец и некоторые соединения и смеси).

кристаллизации сопровождается увеличением плотности²⁰. В связи с этими лёд занимает большой объем, чем жидкая вода, и держится на её поверхности [3].

Столь необычное поведение плотности воды крайне важно для поддержания жизни на Земле. Максимальная плотность воды при $3,98^{\circ}\text{C}$ и низкая плотность льда²¹ приводят к тому, что: 1) перед замерзанием вся масса воды должна стать близка к 0°C , а не только её поверхность; 2) замерзание рек, озер и океанов происходит сверху вниз, что изолирует воду от дальнейшего (полного) промерзания, отражает солнечный свет обратно в пространство и допускает быстрое оттаивание. Если бы лёд был тяжелее воды, водоемы начали бы промерзать со дна, превращаясь в гигантские ледяные глыбы, в которых навсегда исчезла бы жизнь [2]. Эти ледяные глыбы в климатических условиях умеренной зоны не успевали бы растаять за лето, что сделало бы наш климат гораздо более суровым. Покрывая воду сверху, лёд играет в природе роль своего рода плавучего «одеяла», защищающего реки, озера, океаны от дальнейшего замерзания и сохраняющего жизнь подводному миру. Например, морская вода, содержащая около 35% солей, замерзает при температуре $-1,91^{\circ}\text{C}$, и это её свойство способствует сохранению жизни в глубинах океана. Поскольку плотность морских и океанических вод с уменьшением температуры до $-1,91^{\circ}\text{C}$ возрастает, их охлажденные поверхностные слои постоянно опускаются в глубину. Смешиваясь с более теплыми участками воды, они насыщают их кислородом. Если бы не это естественное перемешивание, все живое в глубинах океана уже давно погибло бы от недостатка кислорода.

²⁰ Это явление ещё в XVIII веке было отмечено Галилеем. В XVIII веке французский исследователь Ш. Де-Люк установил, что наибольшую плотность вода имеет при температуре $3,98^{\circ}\text{C}$. Тогда же, была установлена практическая несжимаемость воды. Эти две важнейшие аномалии сохраняли и сохраняют жизнь в поверхностных водах суши.

²¹ При кристаллизации плотность воды резко уменьшается и для льда составляет $0,91 \text{ г/см}^3$, а для жидкой воды $1,00 \text{ г/см}^3$. Таким образом, единица объема воды при $3,98^{\circ}\text{C}$ весит больше, чем при 0°C . При охлаждении ниже 0°C образуются лёд, он всплывает, но под ним всегда остается вода.

Таким образом, вода имеет высокую плотность, которая увеличивается при нагревании (вплоть до $3,984^{\circ}\text{C}$); также, вода сжимается при оттаивании.

Увеличение плотности при плавлении льда связано главным образом с заполнением пустот в структуре жидкой воды. Существование у воды максимума плотности (при $t=3,98^{\circ}\text{C}$) можно связать с тем, что при увеличении температуры (выше 0°C), в воде, с одной стороны, усиливаются колебания молекул около положений равновесия в структуре и, соответственно, растет эффективный радиус молекул, с другой стороны усиливается трансляционное движение, и все большее число молекул попадают в пустоты. Первое обстоятельство приводит к увеличению объема, второе – к уплотнению. Совокупность этих двух противоположных процессов и обуславливает существование максимума плотности. Понятно, что все это происходит на фоне постепенного разрушения структуры льда с ростом температуры – нарушения трансляционным движением порядка в расположении молекул. Так объясняет модель воды с заполнением пустот аномалию плотности.

§3.3. Удельная теплоемкость воды

Теплоемкость воды аномально высока. Ни одно из существующих в природе веществ не поглощает тепло в таком количестве, как вода. Чтобы нагреть определенное её количество на один градус, необходимо затратить больше энергии, чем при нагреве других жидкостей. Из этой особенности вытекает уникальная способность воды сохранять тепло. Подавляющее большинство других веществ таким свойством не обладают. Эта исключительная способность воды способствует тому, что у человека нормальная температура тела поддерживается на одном уровне и жарким днем, и прохладной ночью. Следовательно, вода играет главную роль в процессах регулирования теплообмена в организме человека и позволяет ему поддерживать нужное состояние при минимуме энергетических затрат [4].

Вода – единственная жидкость на Земле, для которой зависимость удельной теплоемкости от температуры имеет минимум. У воды от 0°C до 37°C теплоемкость снижается, а с 37°C и выше – растет. [3] Минимум теплоемкости достигается при температуре

37°C . При этом нормальная температура тела здорового человека, состоящего примерно на 65-75% из воды, находится в диапазоне температур 36-37°C, что невольно наводит на размышления. Что произошло бы с человеком, состоящим на 65-75% из воды, если бы вода не обладала этим удивительным свойством? Тогда бы столь высокоорганизованная система не была бы защищена от воздействия высоких температур. Как известно, уже при температуре 42°C белки необратимо разрушаются. Остается только восхищаться, что вода снабдила человека наилучшим режимом теплового саморегулирования [5].

Так, вода имеет наибольшую теплоемкость среди жидкостей – 4186 Дж/кг при 0°C, что почти вдвое превышает теплоемкость растительных масел, ацетона, фенола, глицерина, спирта, парафина; и она в 10 раз больше, чем у железа. Удельная теплота плавления при переходе льда в жидкое состояние составляет 330 кДж/кг, удельная теплота парообразования – 2260 кДж/кг при нормальном давлении²² и температуре 100°C. Следовательно, чтобы испарить 1 килограмм воды, необходимо затратить 2260 килоджоулей тепла, которые при конденсации пара возвращаются в окружающую среду. Под лучами солнца каждая капля воды становится своеобразным аккумулятором тепла, поступающего с водой в ручей, пруд, реку, озеро, водохранилище. Эта особенность воды сделала Мировой океан, естественным терморегулятором планеты: накапливая тепло летом, моря и океаны отдают его зимой, значительно смягчая климат Земли. Если вспомнить еще и о переносе тепла морскими течениями, то становится понятно, почему воду называют «истопником» нашей планеты. Достаточно сказать, что тепла, выделяемого при охлаждении 1 кубометра воды на один градус, хватило бы для нагревания на эту же величину почти 3 тысяч кубометров воздуха. Отсутствие крупных водоемов на какой-либо территории обрекает её на резко континентальный климат, свойственный, например, безводным плоскогорьям центральной Азии.

Могучие морские течения переносят громадные массы воды, перераспределяя тепло, накопленное Мировым океаном. Один лишь

²² Установлено, что на уровне моря на параллели 45° при температуре воздуха 0°C атмосферное давление близко к тому давлению, какое производит столб ртути высотой 760 мм. Давление воздуха при таких условиях называют нормальным атмосферным давлением.

Гольфстрим, по «водности» превосходящий все земные реки, вместе взятые, устремляясь из экваториальной зоны на север, ежегодно дарит европейскому побережью миллиарды килокалорий тепла. Именно поэтому известный русский географ А.И. Воейков назвал морские течения «трубами отопления земного шара»²³.

Говоря об обогревающей роли Мирового океана, нельзя забывать и другой океан – подземный. Моря и океаны на поверхности Земли аккумулируют энергию Солнца, подземные же воды отдают нам внутреннее тепло планеты. Горячая вода самопроизвольно поднимается на поверхность во многих точках планеты. Сегодня этот океан тепла, заключенный в каменную оболочку Земли, используется на доли процента, но совсем скоро буровые скважины пройдут сквозь литосферу на глубину в десятки километров, и на поверхность земли начнут поступать горячая вода и перегретый пар. Не исключено, что использование огромных ресурсов подземного тепла совершит революцию в теплоснабжении, потеснив все другие источники тепловой энергии, в том числе и атомные, что в последнее время стало угрозой всей цивилизации²⁴.

Вследствие значительных величин теплоемкости и теплоты трансформации воды огромные её объемы на поверхности Земли представляют собой аккумуляторы тепла [6]. Так что изменения температуры морей составляют всего лишь треть от изменений температуры на суше, что делает наш климат более умеренным. Эти же свойства воды обуславливают её использование в промышленности в качестве теплоносителя. Тепловые характеристики воды являются одним из важнейших факторов стабильности биосферы.

Вода имеет в два раза большую удельную теплоемкость, чем лед и пар (таблица III.1) [6].

Для сравнения приведем значения удельных теплоемкостей некоторых наиболее известных твердых веществ, жидкостей и газов (таблица III.2).

²³ Течения вообще играют огромную роль в жизни океанов, да и всей планеты в целом. Перемешивая огромные массы воды, они способствуют её очищению.

²⁴ Все мы хорошо помним Чернобыльскую трагедию 1987 года и аварию на «Фукусиме» в Японии после землетрясения в марте 2011 года.

Таблица Ш.1.

Удельная теплоемкость воды в различных фазовых состояниях

Вещество	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)
вода	4,19
лед	2,2
водяной пар ¹	0,487
¹ при температуре 99,09°С и нормальном давлении	

Таблица Ш.2.

Удельная теплоемкость твердых тел, жидкостей и газов

Вещество	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)
медь	0,38
сталь	0,46
ртуть	0,12
гелий ¹	5,29
азот ¹	1,05
¹ при постоянном давлении	

В процессе плавления теплоемкость металлов практически не изменяется, для веществ из многоатомных молекул в процессе плавления, как правило, она уменьшается. Это, по-видимому, связано с тем, что молекулы могут свободно вращаться в жидкости и не могут свободно вращаться в твердом теле. Для соединений, таких, как H_2O и NH_3 , теплоемкость в жидком состоянии много больше, чем теплоемкость в твердом состоянии. Предполагается, что большая величина теплоемкости жидкой воды полностью определяется большими средними амплитудами колебаний атомов Н и О молекулы H_2O в жидкой воде. Сильное межмолекулярное взаимодействие – водородная связь, обусловленная структурой молекулы H_2O ,

приводит к тому, что в первом приближении атомы молекулы H_2O в воде можно рассматривать как независимые и теплоемкость воды оценивать как теплоемкость $3N$ атомной системы [7].

Большая величина удельной теплоемкости воды также может быть связана с заполнением молекулами пустот структуры. Теплоемкость при плавлении льда увеличивается больше чем вдвое, между тем обычно теплоемкость при плавлении твердых тел изменяется незначительно.

§3.4. Поверхностное натяжение воды

Вода обладает самым высоким поверхностным натяжением среди всех известных жидкостей (за исключением ртути) – $72,86 \cdot 10^{-3}$ Н/м (приблизительно 73 мН/м) [2]. Эта аномалия воды и её способность к смачиванию, т.е. «прилипанию» к поверхности многих твердых тел, обуславливают так называемые капиллярные явления²⁵ – подъем воды на значительную высоту по тончайшим трубочкам – капиллярам. Такими капиллярными каналами пронизаны почвы, что позволяет грунтовым водам подниматься вверх к корневой системе растений: в крупнозернистом песке, например, вода может подниматься на 2 м, а в глине – даже на 12 метров. Капиллярные силы позволяют растениям за период вегетации «выкачивать» из каждого гектара почвы тысячи тонн влаги.

При изучении явления смачивания установили, что все вещества, которые легко смачиваются водой (глина, песок, стекло и др.) непременно имеют в своем составе атомы кислорода. Для объяснения природы смачивания этот факт оказался ключевым: энергетически неуравновешенные молекулы поверхностного слоя воды получают возможность образовать водородные связи с посторонними атомами кислорода.

²⁵ Капиллярность (от лат. *capillaris*-волосистой), капиллярный эффект – физическое явление, заключающееся в способности жидкостей изменить уровень в трубках, узких каналах произвольной формы, пористых телах. Поднятие жидкости происходит в случаях смачивания каналов жидкостями, например воды в стеклянных трубках, песке, грунте и т.п., и понижение жидкости в трубках и каналах, не смачиваемых жидкостью, например, ртуть в стеклянной трубке.

Физические свойства воды, находящиеся в капиллярах, настолько отличаются от свойств обыкновенной воды, что некоторые ученые капиллярную воду считают четвертым состоянием воды. В частности, при охлаждении капиллярной воды до температуры -30°C она не замерзает, а лишь становится вязкой, как масло, и тяжелой (её удельная масса возрастает в 1,4 раза). Максимальная плотность такой воды смещается с $+3,98^{\circ}\text{C}$ в область минусовых температур. Даже при охлаждении до -70°C капиллярная вода не кристаллизуется; она переходит в стеклообразное состояние. Это явление пока не имеет строго теоретического обоснования, но благодаря именно этому наши леса переносят лютые морозы, а подснежники расцветают среди зимы [8].

Капиллярность играет важную роль во многих природных процессах, происходящих на Земле. Находясь в порах и капиллярах, вода способна преодолевать огромные давления, подниматься по узким вертикальным каналам на высоту большую, чем та, которая допускается силой тяжести²⁶. Именно благодаря огромному давлению росток с легкостью пробивает асфальт.

Коэффициент поверхностного натяжения σ некоторых жидкостей при температуре 20°C приведены в таблице III.3 [9].

Таблица III.3.

Значение коэффициента поверхностного натяжения некоторых жидкостей

Жидкость	Коэффициент поверхностного натяжения σ , 10^{-3} Н/м
Вода	73
Бензол	29
Глицерин	65
масла и нефть	25-31

²⁶ Аномально высокое поверхностное натяжение жидкой воды не только позволяет некоторым насекомым ходить по её поверхности, но и благодаря капиллярным силам обеспечивает поступление питательных веществ к кронам гигантских деревьев, достигающих несколько десятков метров в высоту.

этиловый спирт	22,8
Аммиак	42
Ртуть	486,5
уксусная кислота	27,8
Ацетон	23,7

Как видно из таблицы, за исключением ртути, вода обладает самым высоким поверхностным натяжением из всех жидкостей.

С повышением температуры поверхностное натяжение воды уменьшается (таблица III.4).

Таблица III.4.
Температурная зависимость поверхностного натяжения воды

Температура, °С	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м
-8	77,00
-5	76,40
0	75,60
5	74,90
10	74,22
15	73,49
18	73,05
20	72,75
25	71,97
30	71,18
40	69,56
50	67,91
60	66,18
70	64,40
80	62,60
100	58,90

График температурной зависимости поверхностного натяжения воды указан на рис. III.2.

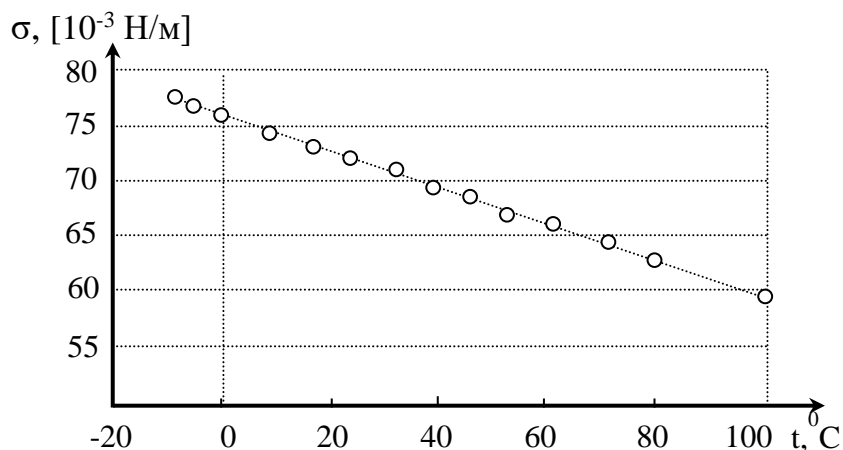


Рис. III.2. Температурная зависимость поверхностного натяжения воды

§3.5. Вязкость воды

Вязкость (внутреннее трение) текучих тел (газов и жидкостей) – это способность оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Вообще, различают кинематическую (η_k) и динамическую (η_d) вязкость. Кинематическая вязкость – мера потока, имеющей сопротивление жидкости под влиянием силы тяжести. Когда, например, две жидкости равного объема помещены в идентичные капиллярные вискозиметры и двигаются самотеком, вязкой жидкости требуется больше времени для протекания через капилляр. Если, например, одной жидкости требуется для вытекания 200 секунд, а другой – 400 секунд, то вторая жидкость в два раза более вязкая, чем первая по шкале кинематической вязкости. Абсолютная (динамическая) вязкость является произведением кинематической вязкости на плотность жидкости.

Вязкость жидкостей обусловлено межмолекулярным взаимодействием, ограничивающим подвижность молекулы. Она зависит от природы жидкости, температуры и давления.

Вода имеет необычно высокую вязкость [6]. Динамическая и кинематическая вязкости воды при различной температуре приведены в таблице III.5.

Приведем также таблицу значений вязкости некоторых жидкостей при температуре 20°C и нормальном атмосферном давлении (таблица III.6) [9].

Таблица III.5.

Динамическая и кинематическая вязкости воды в зависимости от температуры

Температура воды, °С	Динамическая вязкость воды, Па·с	Кинематическая вязкость воды, м ² /с
0	1,787	1,787
5	1,519	1,519
10	1,307	1,307
20	1,002	1,004
30	0,798	0,801
40	0,653	0,658
50	0,547	0,553
60	0,467	0,475
70	0,404	0,413
80	0,355	0,365
90	0,315	0,326
100	0,282	0,290

Таблица III.6.

Вязкость некоторых жидкостей при температуре 20°С и нормальном атмосферном давлении

Жидкость	Вязкость
Ацетон	0,32
Бензин	0,52
Бензол	0,56
Вода	1,01
Глицерин	1,480
кислота уксусная	1,2
Ртуть	1,54
этиловый спирт	1,2

Вода демонстрирует необычно большое увеличение вязкости по мере уменьшения температуры (рис. III.3.). Вязкость воды также

уменьшается с увеличением давления (при температурах ниже 33°C) [7].

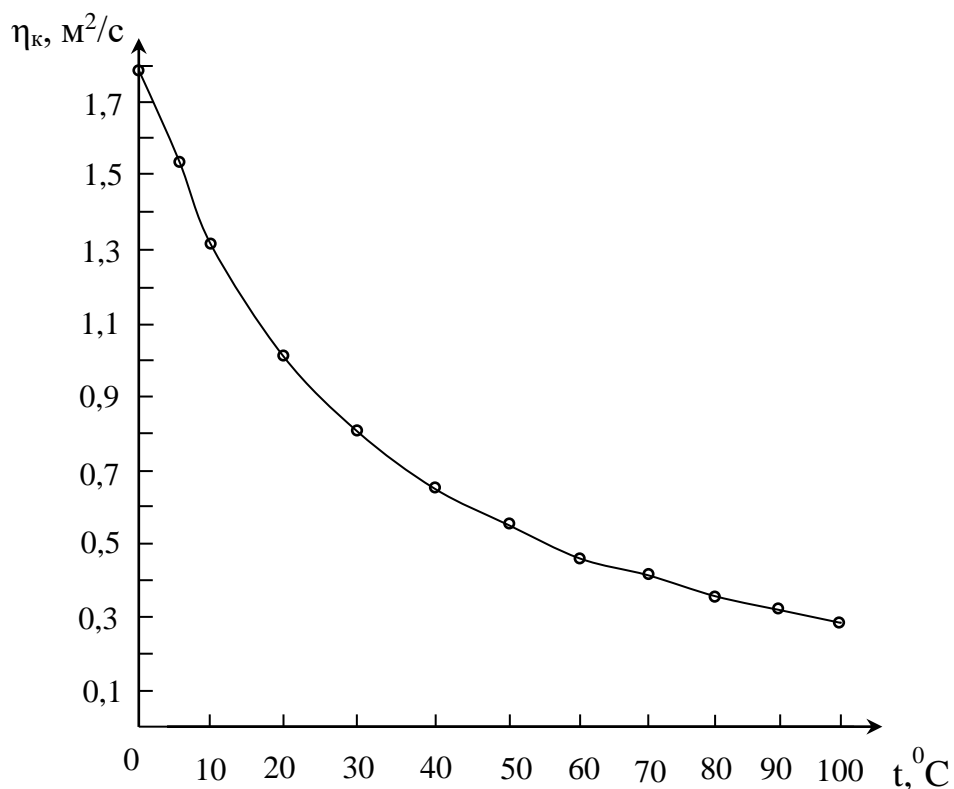


Рис. III.3. График зависимости кинематической вязкости воды от температуры

Аномалия вязкости связана с ажурностью структуры воды, а ажурность структуры воды в свою очередь связана с наличием водородных связей в жидкой воде. В случаях структур, обладающих достаточной плотностью (например, соответствующих плотной упаковке), рост давления приводили к увеличению упорядоченности, а, следовательно, и к уменьшению подвижности частиц. Наоборот, в воде, в связи с ажурностью структуры, рост давления приводит к разупорядочению. Связи между молекулами нарушаются, молекулы становятся более подвижными и вязкость убывает [10].

§3.6. Сжимаемость и тепловое расширение воды

Вода обладает необычно слабой сжимаемостью. Сжимаемость – это способность вещества изменять свой объем под действием всестороннего давления. Сжимаемостью обладают все вещества. Однако только газы обладают свойством заметно изменять свой объем при изменении давления, которому они подвержены извне. В

жидких и твердых телах даже значительное увеличение внешнего давления производит столь ничтожное уменьшение объема, что только специальными методами можно обнаружить это уменьшение. Но, как бы ни была мала сжимаемость жидкостей и твердых тел, она проявляется во всех телах (жидкости, газах, твердых тел).

В природе нет ни одного тела, которое было бы абсолютно несжимаемым. Однако, до 1761 года ничего не было известно о сжимаемости жидкостей и твердых тел. Только в 1761 г. впервые Кантону удалось доказать экспериментально изменение объема воды и ртути при увеличении оказываемого на них внешнего давления. Ему удалось определить также величину коэффициента сжимаемости воды²⁷:

$$K = -\frac{\Delta V}{V \cdot P} \quad \text{или} \quad \Delta V = -KV \cdot P$$

Первые точные опыты по определению коэффициентов сжимаемости воды, ртути, стекла, меди и латуни принадлежат Ренье (1847 г.) [8]. Сжимаемость некоторых жидкостей при температуре 20°C приведены в таблице III.7.

Таблица III.7.

Сжимаемость некоторых жидкостей при температуре 20°C

Жидкость	Сжимаемость жидкости
Ацетон	$1,27 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Бензол	$0,97 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Дистилл. вода	$0,47 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Тяжелая вода	$0,48 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Глицерин	$0,22 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Керосин	$0,82 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Ртуть	$0,038 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Этиловый спирт	$1,17 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$
Эфир	$1,43 \cdot 10^{-9} \text{ (м}^2/\text{Н)}$

²⁷ Кантон заметил, что на сжимаемость воды и ртути оказывает влияние температура, причем с повышением температуры сжимаемость ртути увеличивается, а сжимаемость воды уменьшается.

Коэффициент сжимаемости любой жидкости зависит от многих параметров. При увеличении давления P средний коэффициент сжимаемости K уменьшается вместе с возрастанием давления P . При возрастании давления коэффициенты сжимаемости различных жидкостей все более и более приближаются по величине друг к другу, т.е. с увеличением давления, индивидуальные особенности жидкости в отношении сжимаемости постепенно исчезают.

Коэффициенты сжимаемости жидкостей изменяются с изменением температуры. Для всех изученных жидкостей, за исключением воды, коэффициенты сжимаемости увеличиваются при повышении температуры. Сжимаемость же воды падает при понижении температуры до минимума приблизительно при температурах 46,5-50°C. Ниже этой температуры сжимаемость воды увеличивается при понижении температуры (рис. III.4) [2]. Видно, что только при нагревании выше 50°C, коэффициент сжимаемости воды, как и у других жидкостей, увеличивается.

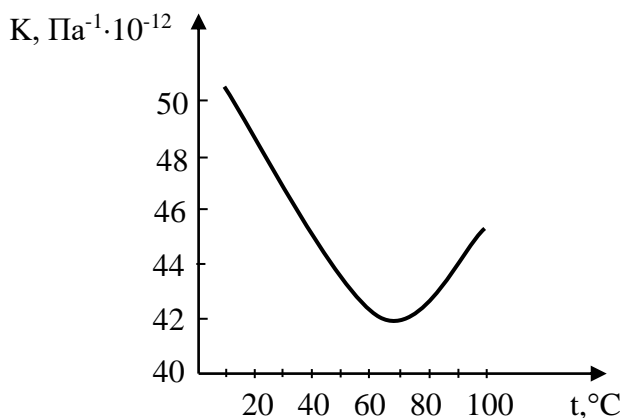


Рис. III.4. Температурная зависимость сжимаемости

По сжимаемости вода становится похожим на другие жидкости лишь вблизи температуры кипения.

Изотермическая сжимаемость воды при температуре $t=0^{\circ}\text{C}$ в четыре раза больше, чем изотермическая сжимаемость льда: максимальное изменение в интервале температур $-110 - 90^{\circ}\text{C}$ сжимаемость испытывает при плавлении (0°C).

Малую сжимаемость воды по сравнению с другими жидкостями и большую сжимаемость воды при 0°C по сравнению со сжимаемостью льда и сжимаемостью воды при $t=50^{\circ}\text{C}$ можно объяснить особенностями водородных связей во льду и воде [7].

Коэффициент теплового расширения $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p$ воды в интервале температур от 0°C до 45°C возрастает с ростом давления, тогда как обычно рост давления приводит к уменьшению коэффициента теплового расширения. Для понимания аномалии коэффициента

теплового расширения воды следует учесть, что наблюдаемое тепловое расширение воды меньше, чем расширение, обусловленное увеличением эффективного радиуса молекул, так как наряду с увеличением радиуса происходит заполнение пустот структуры. Рост давления, так же как и рост температуры, приводит к заполнению пустот. Поэтому при более высоких давлениях, когда доля заполненных пустот уже больше, чем при низких давлениях (при той же температуре), прогрессивное заполнение пустот, обусловленное ростом температуры, становится меньше. С увеличением давления заполнение пустот, связанное с ростом температуры уменьшается, становится меньше соответствующее сжатие, и расширение, обусловленное увеличением эффективного радиуса молекул, проявляется полнее. Соответственно растет коэффициент теплового расширения. При температуре 40-50° С, в результате постепенного разрушения ближней упорядоченности в расположении молекул, структура льда уже теряет роль фактора, определяющего зависимость объема воды от температуры и давления, и при более высоких температурах коэффициент теплового расширения воды с ростом давления, как и у остальных нормальных жидкостей убывает [7].

§3.7. Распространение ультразвука звука в воде

Скорость звука в воде увеличивается с повышением температуры и достигает своего максимума при температуре 73°С, затем снова уменьшается (рис. III.5).

Таблица III.8.

Скорость ультразвука в воде в зависимости от температуры при атмосферном давлении

Температура, °С	Скорость звука, м/с
0	1403
5	1427
10	1447
20	1481
30	1507
40	1526

50	1541
60	1552
70	1555
80	1553
90	1550
100	1543

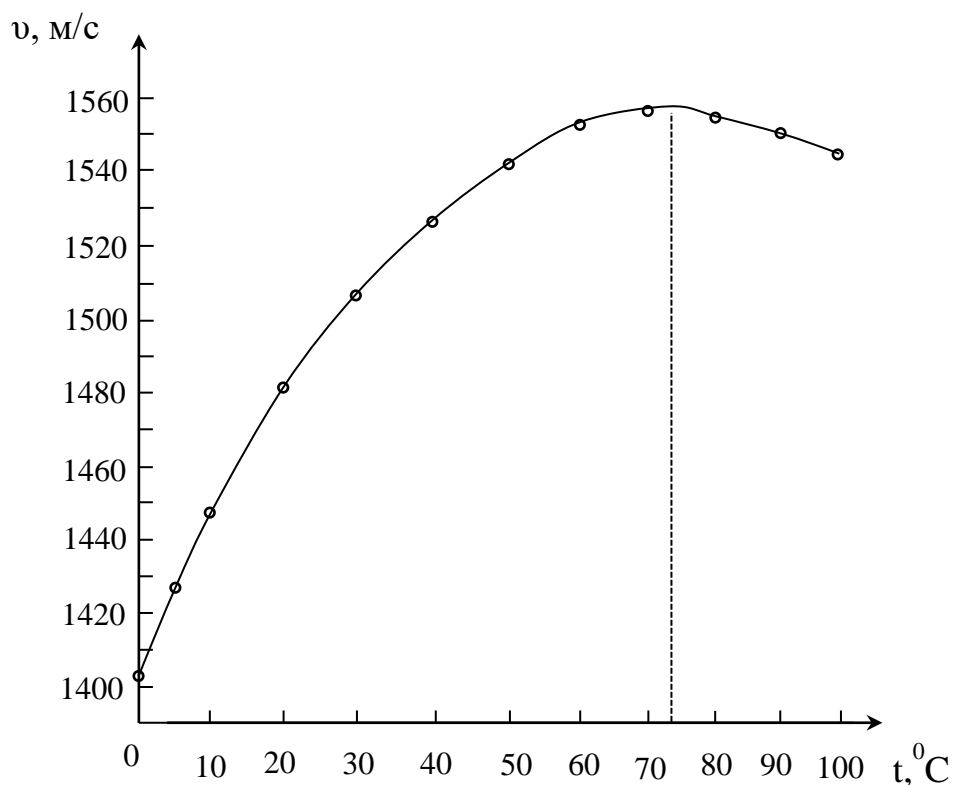


Рис. III.5. Температурная зависимость скорости распространения ультразвука в воде

Показатель преломления воды имеет максимальное значение при температуре чуть ниже 0°C [6].

§3.8. Температура кипения и температура кристаллизации воды

По сравнению с большинством других жидкостей вода имеет необычно высокие температуры плавления и кипения и теплоту испарения. Температура кристаллизации дистиллированной воды при нормальном атмосферном давлении принимается равной 0°C . Следует отметить это тем, что 0°C служит начальным значением

температурной шкалы Цельсия, а температура кипения дистиллированной воды при нормальном давлении принята за 100°C.

Температура кипения и температура плавления воды необычайно отличается от температуры кипения и плавления аналогичных по составу и структуре соединений серы, селена и теллура с водородом (H_2S , H_2Se , H_2Te), которые в периодической системе элементов Менделеева находятся в одной подгруппе с кислородом, а также от других водородных соединений неметаллов (рис. III.6) [3].

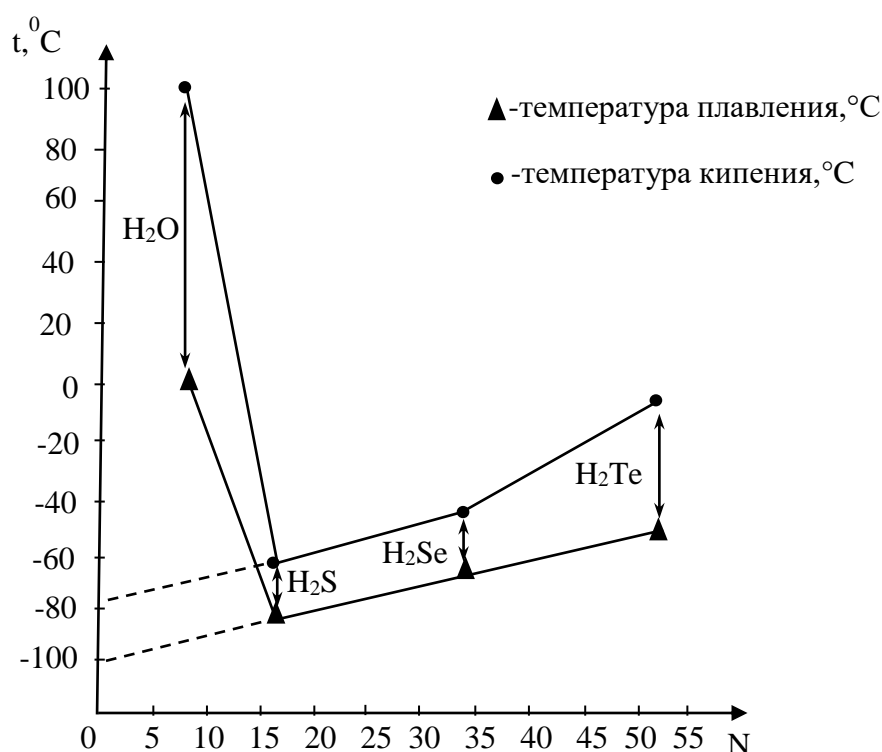


Рис. III.6. Изменение температуры кипения и плавления гидридов элементов VI группы периодической системы элементов Менделеева в зависимости от порядкового номера халькогена

Таблица III.9.

Температуры кипения и замерзания соединений водорода

Соединение	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
Порядковый номер халькогена	52	34	16	8
Молекулярная	129	80	34	18

масса				
Температура плавления, °С	-51	-64	-82	0
Температура кипения, °С	-4	-42	-61	100

Как видно из таблицы (таблица III.9) и графика (рис. III.6), по мере уменьшения молекулярной массы, температура кипения и температура плавления всех остальных веществ уменьшаются, а для воды резко возрастают, хотя вода имеет наименьшую молекулярную массу.

Все эти особенности воды свидетельствуют о наличии сильного притяжения между молекулами воды. Вследствие этого жидкая вода характеризуется большим внутренним сцеплением. Теплота испарения²⁸ и температура кипения жидкости непосредственно определяются количеством энергии, необходимой для преодоления сил притяжения между соседними молекулами, в результате чего они отрываются друг от друга и жидкость переходит в газообразное состояние. Столь сильное взаимное притяжение молекул в жидкой воде обусловлено самой структурой молекулы воды [11]. Хотя молекула воды в целом электрически нейтральна, ее отрицательный и положительный заряды пространственно разделены, что приводит к возникновению у нее электрического дипольного момента. Благодаря такому разделению зарядов две соседние молекулы воды могут притягиваться друг к другу за счет сил электростатического взаимодействия между частичным отрицательным зарядом, локализованным на атоме кислорода одной молекулы воды, и частичным положительным зарядом, локализованным на атоме водорода другой молекулы. Такой тип электростатического притяжения называется водородной связью. Каждая молекула воды в принципе может образовать водородные связи максимально с четырьмя соседними молекулами воды. Молекулы в жидкой воде находятся в непрерывном движении, поэтому образующиеся водородные связи постоянно и быстро разрываются и вновь восстанавливаются. Во льду же молекулы воды зафиксированы в

²⁸ Большая величина теплоты испарения воды указывает на прочность водородных связей в воде, которая и обуславливает значительную упорядоченность в расположении молекул.

пространстве, и каждая из них оказывается связанной водородными связями с максимально возможным (т.е. с четырьмя) числом соседних молекул; при этом образуется регулярная кристаллическая структура. Предполагается, что в любой данный момент в жидкой воде при комнатной температуре каждая молекула воды образует водородные связи в среднем с тремя – четырьмя соседних молекул.

Вода является полярной жидкостью. В отличие от нее, молекулы неполярных жидкостей, таких как бензол или гексан, не проявляют заметной тенденции к электростатическому притяжению. Поэтому для разрушения межмолекулярных взаимодействий в таких жидкостях требуется гораздо меньше энергии, и значения теплоты испарения у гексана и бензола действительно на много меньше, чем у воды (таблица III.10) [11].

Таблица III.10.

Температуры плавления, кипения, и теплоты испарения некоторых жидкостей

Вещество	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота испарения, кал/г
Вода	0	100	540
Метиловый спирт	-98	65	263
Этиловый спирт	-117	78	204
Ацетон	-95	56	125
Гексан	-98	69	101
Бензол	6	80	94

Энергия водородных связей в жидкой воде (т.е. энергия, необходимая для разрушения одной связи) составляет всего лишь 4,5 ккал/моль, тогда как энергия ковалентных связей Н – О в молекулах воды равна 110 ккал/моль. Тем не менее, водородные связи обеспечивают высокую устойчивость жидкой воды. Хотя в любой данный момент большинство молекул в жидкой воде соединено между собой водородными связями, время жизни водородных связей составляет менее 10^{-9} с. Вследствие этого жидкая вода представляет

собой не вязкую, а весьма подвижную жидкость [11].

Приблизительные значения энергий некоторых связей (взаимодействий) приведены в таблице III.11.

Таблица III.11.

Приблизительные значения энергий некоторых связей
(взаимодействий)

Тип связей (взаимодействий)	Энергия, ккал/моль
химические связи (ковалентная, ионная, металлическая и т.д.)	100 - 1500
водородная связь	5 - 10
физические связи (дисперсионное, деформационное, ван-дер-ваальсовое, диполь-дипольное, ион-дипольное и т.д.)	0,01 - 1

§3.9. Теплопроводность воды

Вода является плохим проводником тепла, однако теплопроводность воды больше чем у других аналогичных жидкостей. Теплопроводность – это перенос тепловой энергии структурными частицами (молекулами) в процессе их теплового движения. Такой теплообмен может происходить в любых телах с неоднородным распределением температуры, но механизм переноса теплоты будет зависеть от агрегатного состояния вещества. Явление теплопроводности заключается в том, что кинетическая энергия атомов и молекул, которая определяет температуру тела, передается другому телу при их взаимодействии (передается из более нагретых областей тела к менее нагретым областям). Иногда теплопроводностью называют также количественную оценку способности конкретного вещества проводить тепло. Численная характеристика теплопроводности материала равна количеству теплоты, проходящей через материал толщиной 1м и площадью 1м² за единицу времени (1с) при разности температур на двух противоположных поверхностях в 1К.

Теплопроводность льда на много меньше, чем у воды. Благодаря этому лед надежно предохраняет глубины водоемов от сплошного

промерзания.

Теплопроводность воды аномально зависит от температуры. Теплопроводность воды увеличивается до максимума приблизительно при температуре 130°C, а затем падает [6].

Теплопроводности некоторых веществ приведены в таблице Ш.12.

Таблица Ш.12.

Вещество	Теплопроводность Дж/(с·м·К)	Вещество	Теплопроводность Дж/(с·м·К)
графен	4500 - 5500	железо	92
алмаз	1000 - 2600	стекло	1 - 1,15
серебро	430	вода при норм-х условиях	0,6
медь	382 - 390	кирпич строительный	0,2 - 0,7
золото	320	древесина	0,15
алюминий	202 - 236	снег	0,10 - 0,15

Все нормальные жидкости с ростом давления изменяют знак изменения теплопроводности с температурой. Для большого класса жидкостей это изменение имеет место при давлении 2000-3000 кг/см². Теплопроводность воды не изменяет характера температурной зависимости под давлением. Относительная величина увеличения теплопроводности воды при давлении 1200 кг/см² составляет ~50%, в то время как для других нормальных жидкостей это увеличение при том же давлении составляет ~270%. Такое маленькое относительное увеличение теплопроводности воды с ростом давления связано с малой сжимаемостью воды по сравнению с другими жидкостями, которая определяется характером сил межмолекулярного взаимодействия [7].

§3.10. Электропроводность воды

Чистая вода является плохим проводником электричества. Дистиллированная вода не проводит электрический ток, так как она слабый электролит и диссоциирует в очень малой степени; из $555 \cdot 10^6$ молекул воды диссоциирует только одна молекула воды [11].

Удельное электрическое сопротивление воды ($\rho_э$) существенно зависит от температуры. Электропроводность воды растет до максимума приблизительно при 230°C (парообразное состояние), а затем падает [6].

Минерализация воды резко понижает ее удельное электрическое сопротивление. Например, у Ладожской (озеро) воды оно составляет $2,6 \cdot 10^4$ Ом·м, а у морской – порядка 0,3 Ом·м. Для сравнения, например медь имеет удельное сопротивление $2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. По приведенным значениям удельного сопротивления можно считать, что чистая вода почти не проводит электрический ток.

Электропроводность льда была определена Джонстоном в 1912 г. По его данным она равна 10^{-9} ом⁻¹·см⁻¹ при $t = -10^\circ\text{C}$ и изменяется с изменением температуры по закону Аррениуса. Кристаллы льда при высоких температурах обладают ионной проводимостью.

§3.11. Диэлектрическая проницаемость воды

Основная электрическая характеристика любой среды – диэлектрическая проницаемость. В случае воды наблюдаются необычные для жидкостей особенности. Во-первых, она очень велика²⁹: для статических электрических полей она равна приблизительно 80, в то время как для большинства других веществ она не превышает значения 10.

Если на любое вещество воздействовать переменным электрическим полем, то диэлектрическая проницаемость перестанет быть постоянной величиной, и зависит от частоты приложенного поля, сильно уменьшаясь для высокочастотных полей. Большое значение диэлектрической проницаемости объясняется особенностями молекулы H_2O . Большая величина статической диэлектрической

²⁹ Диэлектрическая проницаемость воды примерно в 40 – 42 раза больше, чем у нефтепродуктов.

проницаемости воды связана с тем, что вода – сильнополярная жидкость и поэтому обладает большой ориентационной степенью свободы (т.е. вращение молекулярных диполей).

Так как плотность воды больше, чем плотность льда, то можно было бы ожидать, что ϵ в воде будет больше, чем во льду, однако это не так. Уменьшение ϵ при плавлении и последующее уменьшение ϵ при нагревании Поппл объясняет изгибанием водородных связей. Наибольшее изгибание связей имеет место при плавлении. По Попплу среднее отклонение от угла водородной связи при 0°C составляет $\sim 26\%$ и растет с ростом температуры. Результаты анализа данных относительно величины и температурной зависимости ϵ в жидкой воде показывают, что основную роль в межмолекулярном взаимодействии в воде играет деформация водородных связей в жидкой воде по сравнению со льдом.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость воды при 20°C составляет величину порядка 80.

Диэлектрическая проницаемость воды высока и ведет себя аномально в зависимости от температуры [6].

§3.12. Диаграмма состояния воды

Вода является единственным веществом на планете, которая может находиться в равновесии одновременно в трех фазовых состояниях (тройная точка воды): твердом, жидком и газообразном (лед, вода, пар). Тройная точка воды – строго определенные значения температуры и давления, при которых вода может одновременно и равновесно сосуществовать в виде трех фаз – твердом, жидком и газообразном состояниях.

Тройная точка воды – температура $273,16\text{ K}$ и давление $611,65\text{ Па}$. Как видно из параметров тройной точки, при нормальных условиях равновесное существование льда, водяного пара и жидкой воды невозможно (рис. III.7). Это обстоятельство на первый взгляд противоречит обыденным наблюдениям – лед, пар и вода часто наблюдаются одновременно. Но противоречий нет – наблюдаемые состояния далеки от термодинамически равновесных и реализуются на практике из-за кинетических ограничений фазовых переходов [8].

Лед – твердая фаза воды. Он может находиться в равновесии с жидкой и газообразной фазами, или только с газообразной фазой. Лед

при нормальном давлении существует только при 0°C и ниже и обладает меньшей плотностью, чем холодная вода. Именно поэтому айсберги плавают в воде³⁰. При этом, поскольку отношение плотностей льда и воды при 0°C постоянно, лед всегда выступает из воды на определенную часть, а именно на $1/5$ часть своего объема.

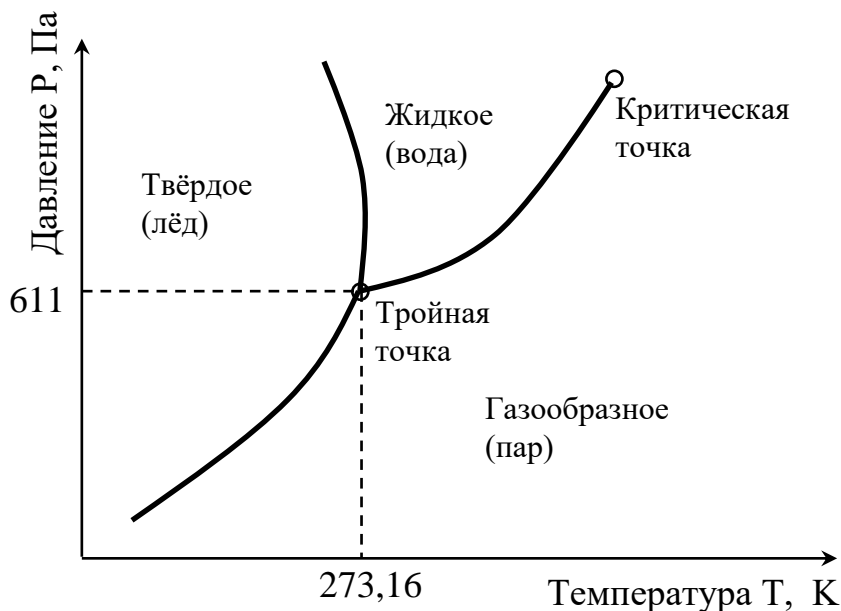


Рис. III.7. Диаграмма состояния воды

Пар – газообразная фаза воды. Пар обладает свойствами, очень важными для поддержания жизни на земле. Хорошо известно, что под действием солнечного тепла вода с поверхности морей и океанов испаряется. Образующиеся водяные пары поднимаются в атмосферу, и конденсируется, а затем выпадают на землю в виде дождя или снега. Без такого круговорота воды наша планета давно превратилась бы в пустыню.

§3.13. Влияние внешних (электрических и магнитных) полей на структуру и свойства воды и ее спектральные характеристики

Несмотря на существование различных моделей воды, их объединяющей основой является утверждение о наличии в ее структуре как отдельных (независимых) молекул, так и объединенных

³⁰ Толстый слой льда имеет голубоватый цвет, что связано с особенностями преломления им света.

различными связями, образующих динамически развивающиеся кинетические образования. Такое положение обуславливает наличие множества переменных состояний воды, а, следовательно, и проявление разнообразных свойств, в том числе и аномальных.

Несмотря на широкий круг исследований воды, вопросы изменения ее структуры и свойств под влиянием внешних воздействий остаются предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ.

Экспериментально установлено, что реакционная способность воды может существенно изменяться после воздействия на них различных факторов (температуры, ультразвука, переменного и постоянного магнитного поля, электромагнитных волн, акустических волн, инфразвука и т.д.), причем воздействия, приводящие к активации, могут быть чрезвычайно слабыми. Зафиксированы изменения структурных, оптических, кинетических, магнитных и других физико-химических свойств исследуемых систем [12 - 16].

Молекулы воды, их ассоциаты, гидратированные ионы совершают непрерывные колебательные движения, которым соответствует определенный колебательный уровень. При воздействии на эту систему электромагнитным полем возможен резонансный переход между энергетическими уровнями определенной группы молекул и ассоциатов с соответствующими квантами энергии, что может сопровождаться деформированием связей, изменением структурной характеристики системы.

Одним из наиболее информативных и простых в техническом исполнении методов обнаружения изменения структурных свойств воды являются ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопические методы исследования.

В работе [17] исследовано влияние высокочастотного электромагнитного (ВЧЭМ) поля на сопротивление, рН и спектральные характеристики воды. Приведены результаты изменения указанных свойств, когда на исследуемый образец воды воздействовали полем только одной фиксированной частоты в течение 2-4 часов. Установлено, что при воздействии ВЧЭМ происходит снижение электрического сопротивления и увеличение рН воды. Зависимость электрического сопротивления и рН от частоты поля носит экстремальный характер. Максимальное снижение сопротивления и увеличение рН воды наблюдается при частотах 150 и 170 МГц. Как было показано,

при этих частотах электрическое сопротивление уменьшается в 7,5 – 10 раз. Зависимость рН от частоты ВЧЭМ поля аналогична зависимости сопротивления от частоты. Максимальное изменение рН наблюдается при частотах 150, 160 и 170 МГц и составляет 1,12 – 1,20 единицы. Результаты приведены в таблице III.13.

Таблица III.13

f, МГц	$R \cdot 10^5$, Ом	рН	$R_{отн.} = R_0/R_f$	ΔpH
0	3,0	6,50	-	-
30	1,6	6,80	1,9	0,30
40	1,5	7,00	2,0	0,50
50	1,5	6,85	2,0	0,35
60	1,4	6,76	2,1	0,26
70	1,3	6,89	2,3	0,39
80	1,3	6,80	2,3	0,30
90	1,2	6,80	2,5	0,30
100	0,9	6,79	3,3	0,29
110	0,8	6,75	3,8	0,25
120	1,0	6,60	3,0	0,10
130	1,0	6,60	3,0	0,10
140	0,7	6,80	4,3	0,30
150	0,4	7,62	7,5	1,12
160	0,5	7,65	6,0	1,15
165	0,8	7,10	3,8	0,60
170	0,3	7,70	10,0	1,20
175	0,7	7,20	4,3	0,70
180	0,8	7,40	3,8	0,90
190	2,5	6,60	1,2	0,10
200	0,7	6,80	4,3	0,30

Кинетические кривые изменения электропроводности и рН дистиллированной воды при воздействии электромагнитного поля фиксированной частоты изображены на рисунках III.8 и III.9 соответственно.

Предполагается, что изменение свойств воды при внешнем (ВЧЭМ) воздействии объясняется структурной перестройкой воды. Для того, чтобы в заметной степени преодолеть тепловое разрушение, необходимо накопить энергию, сопоставимую с энергией теплового

движения kT . Учитывая, что при частоте поля 100 МГц за время облучения (7200 сек.) ВЧЭМ полем энергия, поступающая в систему, составит величину порядка $3 \cdot 10^{10}$ Дж/моль и если предположить, что система поглощает хотя бы 0,001% поступающей энергии, то за указанное время эта величина составит 300 кДж/моль, т.е. она значительно превосходит энергию теплового движения (энергия теплового движения составляет 2,4 кДж/моль при температуре $T=298$ К). Поглощаемая энергия идет на изменение энергии водородных связей и упрочнение структуры воды.

Для подтверждения вышесказанной гипотезы был приведен ИК-спектральный анализ образцов воды, так как структурные изменения воды проявляются в спектральных характеристиках поглощения ИК-излучения и упорядоченность структуры воды может быть оценена по полуширине полос поглощения. Изменение ИК- спектров поглощения в условиях внешних полей фиксировалось в работе [18], в том числе, и в ультрафиолетовой области [19].

Изменение сопротивления дистиллированной воды при воздействии ВЧЭМ поля

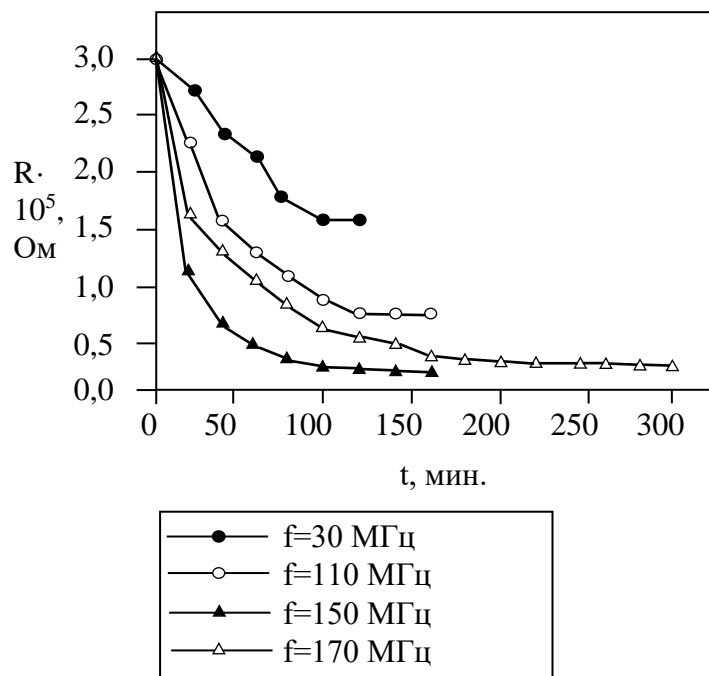


Рис. III.8. Кинетические кривые изменения сопротивления дистиллированной воды при взаимодействии электромагнитного поля частотой 30, 110, 150, 170 МГц

Экспериментальные данные в таблице III.14 показывают, что спектральные характеристики различны для дистиллированной воды и для той же воды подвергнутой ВЧ воздействию при различных частотах.

Таблица III.14.

Частоты полос поглощения в ИК-спектре воды и их отнесение

Частота, см ⁻¹	Тип колебания
3000 - 3600	Валентные колебания ОН-групп, участвующих в водородной связи (ν)
2130 - 2150	Деформационные колебания молекул воды + либрационные колебания молекул воды (сумма) ($\delta + \nu_L$)
1650	Деформационные колебания (δ)
~700	Либрационные колебания (ν_L)

Воздействие ВЧ поля приводит к изменению интенсивности полос, их сужению, сдвигу полосы деформационных колебаний на 10 см⁻¹ и исчезновению полосы в области 2130 – 2150 см⁻¹. Интенсивность (I), полуширина полос поглощения (0,5V) и коэффициенты деформации (D) зависят от частоты налагаемого поля. Максимальное изменение спектральных характеристик регистрируется для воды, прошедшей электромагнитную обработку полем частотой 170 МГц, что соответствует максимальному изменению электрического сопротивления и pH воды [17]. В работе [20] предполагается, что на ширину полос поглощения оказывает влияние структура и степень ассоциированности водной среды, которая, в свою очередь, определяет плотность упаковки (энергию связи) воды в ассоциате и его геометрические параметры. Как показано в работе [21], при воздействии на воду электрических полей смещение полосы поглощения в ИК-спектрах в сторону понижения вызвано упрочнением межмолекулярных водородных связей.

Сужение полос поглощения следует рассматривать как процесс возрастания степени структурированности воды в ассоциатах. Таким образом, параметры спектров ИК-поглощения воды отражают некоторые закономерности структурной перестройки каркаса водородных связей свободной воды, сопровождаемой делокализацией электрон-

ных возбуждений и переносом заряда по пространственной сетке.

По данным таблицы III.14 проводилось соотнесение коэффициентов деформации полос валентных, деформационных колебаний для всех изученных проб воды, которое позволяет проследить их изменение в зависимости от внешних факторов [17]. Значение коэффициентов деформации увеличивается для образцов воды, подвергнутых электромагнитному воздействию. Чем выше значения коэффициентов деформации, тем вода более структурирована. Из полученных величин полуширины спектральных линий, значений коэффициентов деформации и смещения полосы поглощения следует, что наибольшей упорядоченностью структуры, обладает вода, прошедшая электромагнитную обработку. Следует особо отметить, что одна из главных причин изменения свойств воды после воздействия – это изменение ее структуры.

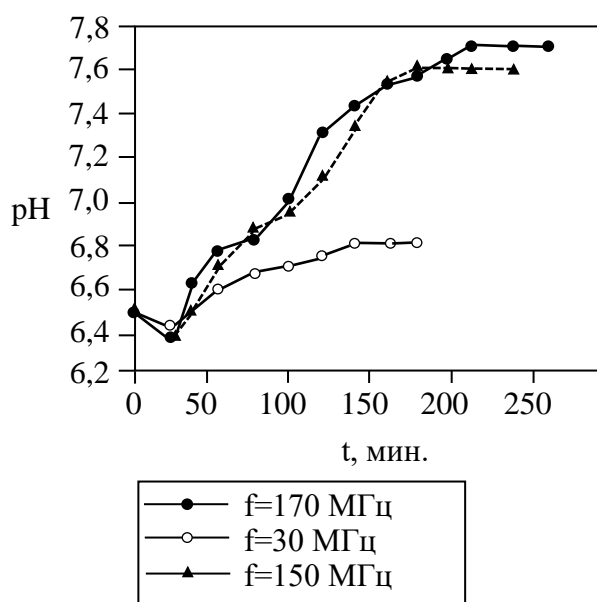


Рис. III.9. Кинетические кривые изменения pH дистиллированной воды при взаимодействии электромагнитного поля частотой 30, 150, 170 МГц

Вследствие высокой полярности молекул воды и их чрезвычайной подвижности между различными ее состояниями, жидкая и парообразная вода является источником сверхслабого, а иногда слабого электромагнитного излучения, переменного по интенсивности, направлению и частоте. В качестве осциллятора излучения воды выступает движение ее молекул между возможными состояниями: одиночные молекулы, случайные ассоциаты и

кластеры. Наименее хаотичное электромагнитное излучение создает «структурированная» вода. Наличие электромагнитного излучения у воды приводит к индуцированию соответствующего электромагнитного поля в окружающих слоях жидкой и парообразной воды, следствием чего является возникновение и рост водных кластеров, аналогичными источнику индукции. Именно это явление лежит в основе структурирования воды при контакте с электромагнитным полем. Образование в воде свободных ионов H^+ или OH^- из-за возникновения соответствующих кластеров объясняет резкие изменения электрического сопротивления и рН воды под воздействием поля [22].

§3.14. Свойства тяжелой (D_2O) и сверхтяжелой (T_2O) воды

В природе существует три изотопа водорода: протоний (1_1H или H), дейтерий (2_1H или D) и тритий (3_1H или T) (рис. III.10) [23]. Среди этих изотопов самый легкий 1_1H , а самый тяжелый 3_1H . Изотопы протоний и дейтерий стабильны, а изотоп тритий радиоактивный.

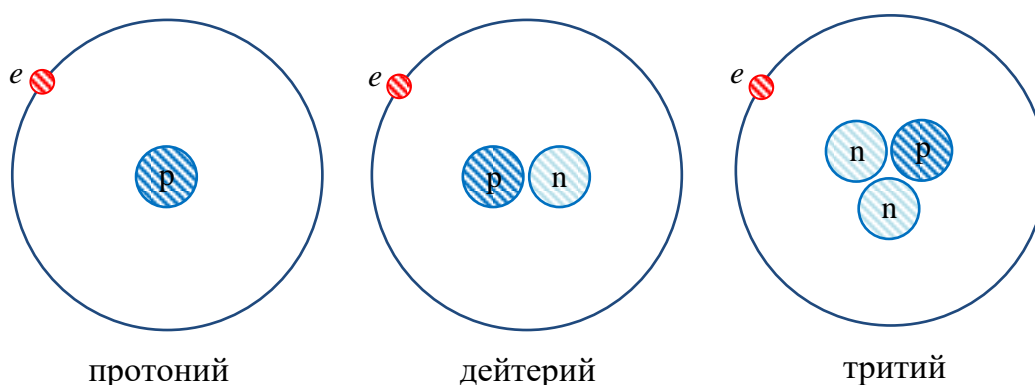


Рис. III.10. Изотопы атома водорода

Также и у кислорода в природе существует три изотопа: $^{16}_8O$, $^{17}_8O$, $^{18}_8O$. Среди этих изотопов самый легкий $^{16}_8O$, а самый тяжелый $^{18}_8O$. Протоний, дейтерий и тритий, соединяясь с изотопом атома кислорода $^{16}_8O$, каждый по отдельности образуют три типа воды [6, 9, 24 - 28], отличающихся друг от друга по своим физико-химическим свойствам (таблица III.15): обычная вода (H_2O), возникающая соединением двух атомов протония и одного кислородного атома; тяжелая вода (D_2O), возникающая соединением двух атомов дейтерия

и одного кислородного атома; сверхтяжелая вода (T_2O), возникающая соединением двух атомов трития и одного кислородного атома.

Вода в природе, а также вода, которую человек употребляет ежедневно – это обычная вода (H_2O). Тяжелая вода (D_2O) и сверхтяжелая вода (T_2O) вредны для живых организмов. Тяжелая вода замедляет биологические процессы и губительно действует на живые организмы. В тяжелой воде микробы погибают, а плоды не развиваются. Исследования показали, что в обычной воде в небольших количествах имеется тяжелая вода, и в очень малых количествах сверхтяжелая вода.

По своим физическим свойствам тяжелая вода (D_2O) и сверхтяжелая вода (T_2O) отличается от обычной воды (H_2O). Температура замерзания тяжелой воды равна $3,82^\circ C$, температура кипения $101,42^\circ C$. Наибольшая плотность тяжелой воды наблюдается при температуре $11,185^\circ C$ ($1,105 \text{ г/см}^3$). При $20^\circ C$ ее плотность равна $1,1056 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность обычной воды при $20^\circ C$ равна $0,9982 \text{ г/см}^3$. Температура замерзания сверхтяжелой воды равна $4,49^\circ C$, температура кипения $101,51^\circ C$. Наибольшая плотность тяжелой воды наблюдается при температуре $13,4^\circ C$ ($1,215 \text{ г/см}^3$) (таблица III.15).

Таблица III.15.

Молярные массы (M), температуры замерзания ($T_{\text{зам.}}$) и кипения ($T_{\text{кип.}}$), максимальные плотности ($\rho_{\text{макс.}}$) и, соответствующие максимальным плотностям температуры ($T(\rho_{\text{макс.}})$), для обычной (H_2O), тяжелой (D_2O) и сверхтяжелой (T_2O) воды при нормальном атмосферном давлении

Химическая формула	M , г/моль	$T_{\text{зам.}}$, $^\circ C$	$T_{\text{кип.}}$, $^\circ C$	$\rho_{\text{макс.}}$, кг/м ³	$T(\rho_{\text{макс.}})$, $^\circ C$
H_2O	18,0153	0	100	999,975	3,984
D_2O	20,0276	3,82	101,42	1105,89	11,185
T_2O	22,0315	4,49	101,51	1215,02	13,4

Электронная конфигурация молекулы D_2O мало отличается от электронной конфигурации молекулы H_2O . Расстояния OH и OD , а также валентные углы HOH и DOD во льду практически одинаковы [7]. Однако водородные связи в тяжелой воде (D_2O) оказываются

более прочными, чем в обычной воде (H_2O). Тяжелая вода (D_2O) обладает большей вязкостью, чем обычная вода (H_2O), меньшими коэффициентами самодиффузии, а поверхностное натяжение у тяжелой воды меньше, чем у обычной воды, и равно $67,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Все кинетические параметры в тяжелой воде (D_2O) меньше, чем в обычной воде (H_2O).

Растворяющая способность тяжелой воды (D_2O) меньше, чем обычной воды (H_2O). Для экзотермических реакций количество тепла, выделяемое в процессе реакции в D_2O , больше, чем в H_2O , а при эндотермических реакциях тепла в результате реакции поглощается больше в D_2O , чем в H_2O . Все процессы нейтрализации в тяжелой воде идут быстрее, а все процессы диссоциации в тяжелой воде происходят более медленно. Это связано с тем, что константа скорости рекомбинации больше в тяжелой воде, а постоянная скорости диссоциации больше в обычной воде.

Таким образом, в природе имеется три стабильных типа воды, различающихся по своим физико-химическим свойствам: H_2O , D_2O и T_2O . Ясно что, различия в физико-химических свойствах этих вод связаны с их структурой.

Заключение

Следует отметить, что до настоящего времени не разработана теория жидкого состояния и нет теории, объясняющей удивительные свойства воды, которые обычно классифицируются как «аномальные» по сравнению с аналогичными свойствами простых жидкостей.

Таким образом, аномалии свойств воды связаны со структурными особенностями воды, заключающимися, во-первых, в большой ажурности структуры, и, во-вторых, в том, что ближняя упорядоченность в расположении молекул воды выражена сильнее, чем у других жидкостей. Вторая особенность обусловлена прочностью водородных связей в воде. Водородная связь наряду с особенностями структуры молекулы воды определяет свойства этой жидкости.

Литература

1. Масимов Э.А., Атогой А.С. Вода и живой организм. Akademik В.М. Əsgərovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş «Fizikanın aktual problemləri» Beynəlxalq elmi konfransının materialları. Bakı: «Müəllim», 2013, 177 – 178 s.
2. Атогой А.С. Структурные особенности воды. «Fizikanın müasir problemləri» VII Respublika konfransının materialları. Bakı: «Bakı Universiteti», 2013, 189 – 191 s.
3. Игнатов И., Мосин О.В., Великов Б. Математические модели, описывающие структуру воды. Институт Государственного управления, права и инновационных технологий (ИГУПИТ), Интернет - журнал «Науковедение», № 3, 2013, 25 с.
4. Петрянов И.В. Самое необыкновенное вещество в мире. Москва: «Педагогика», 1981, 96 с.
5. Антонченко В.Я., Давыдов Н.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев, «Наукова думка», 1991, 672 с.
6. Chaplin M. Water Structure and Behavior. <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>. South Bank University, London. Перевод с англ., Сорок одна особенность воды. Особые свойства воды. 2008
7. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. Изд-во Московского Университета, 1974, 166 с.
8. Атогой А.С. Некоторые аномалии в физико-химических свойствах воды. Дисс. работа, Баку, 2015, 63 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Ленинград: Химия, 1983, с. 20 – 21, 112 - 113
10. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: – Изд. АН СССР, 1957, с. 71
11. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир, 1985, т. 1, с. 79
12. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1982, с. 128
13. Железцов А.В. Магнитные явления в растворах. Электронная обработка материалов, № 4, 1976, с. 25 – 31
14. Киргинцев А.Н., Соколов В.М., Ханаев В.И. К вопросу о влиянии магнитного поля на физико-химические свойства растворов. ЖФХ, т.48, 1968, с. 301 – 303

15. Миненко В.И., Петров В.И. О физико-химических основах магнитной обработки воды. Теплоэнергетика, т.9, 1962, с. 63
16. Бондаренко Н.Ф., Рохинсон Э.Е., Кудряшов В.А., Гак Е.З. Кристаллографический метод диагностики магнитогидродинамической активации водных растворов. Докл. Рос. Акад. с.-х. наук, № 5, 1998, с. 47 – 48
17. Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики. Ползуновский Вестник, № 3, 2008, с. 305 – 308
18. Карякин А.В., Кривецова Г.А., Соболева Н.В. Структурные исследования воды по инфракрасным спектрам поглощения. Докл. АН СССР, т.221, № 5, 1975, с. 1096 – 1099
19. Мартынюк В.С. К вопросу о синхронизирующем действии магнитных полей инфранизких частот на биологические объекты. Биофизика, т.37, № 4, 1992, с. 669 – 673
20. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973, с. 140 – 145
21. Рахманин Ю.А., Кондратов В.К. Вода – космическое явление. М.: РАЕН, 2002, с. 427
22. Зенин С.В., Тяглов Б.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды. ЖФХ, т.68, № 4, 1994, с. 636 – 641
23. Физический энциклопедический словарь. Москва, т.1, 1960, с. 290
24. Vega C., Abascal J.L.F. Relation between the melting temperature and the temperature of maximum density for the most common models of water. J. Chem. Phys., v.123, 2005
25. Yacob Urquidi. Theoretical studies on liquid water. Dissertation. Taxes Tech University, 2001, p. 125
26. Jacobs D.G. Sources of tritium and its behavior upon release to the environment. Printed in the United States of America USAEC: Division of Technical Information Extension Oak Ridge, Tennessee, 1968, p. 90
27. David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2005
28. Шишелова Т.И., Бредгауэр А.В., Мухтарова А.А. Виды воды: H₂O, D₂O, T₂O. Материалы конференций. Успехи современного естествознания, № 10, 2010, с. 66 – 67

ГЛАВА IV

ГИДРАТАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§4.1. Введение в теорию гидратации

При разработке вопросов теории жидких растворов необходимо учитывать структуру соответствующих жидкостей. Это особенно относится к водным растворам электролитов. На связь теории жидких растворов с теорией жидкого состояния вещества указал Д.И. Менделеев, писавший: «Главная трудность понимания растворов зависит от того, что механической теории строения жидкостей поныне не существует в такой мере развития, какую имеют теория газов, растворы же суть жидкости». Разработка теории водных растворов электролитов обязательно должна включать в себе изучение их структуры [1].

На взаимодействие растворенного вещества с растворителем указал еще в 1891 году И.А. Каблуков в своей докторской диссертации «Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии» [2]. И. А. Каблуков писал: «По нашему мнению, вода разлагает на отдельные ионы молекулы растворенного вещества, но при этом образующиеся ионы могут соединяться с водой в более сложные группы, находящиеся в состоянии диссоциации». Независимо от Каблукова идея гидратации ионов в растворе была также высказана В.А. Кистяковским [3]. После работ И.А. Каблукова, экспериментально обосновавшего идею гидратации ионов появилось довольно большое количество исследований, подтверждающих теорию ионной гидратации.

Существенным шагом для правильного понимания процессов, происходящих в растворах, и тем самым определивших всё дальнейшее развитие теории растворов электролитов, в конце XIX века явилось представление об ионной гидратации. Интересно также отметить, что первая статья Н.С. Курнакова, опубликованная в 1894 году, была посвящена вопросам гидратации и называлась «О влиянии гидратации на растворимость» [4].

Вопросы гидратации ионов в растворах тесно связаны со строением водных растворов электролитов. Гидратация ионов в водных растворах в связи со структурой воды и водных растворов электролитов рассмотрена впервые в классическом исследовании Бернала и Фаулера [5].

Значимый вклад в изучении гидратации ионов в растворах внесен О.Я. Самойловым. Подход к изучению гидратации ионов в растворах, развиваемый Самойловым [6], состоит в том, что гидратация рассматривается не как связывание ионами того или иного числа молекул воды раствора, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Оказалось, что в то время как ряд ионов уменьшает подвижность ближайших к ним молекул воды, около некоторых ионов молекулы воды становятся более подвижными, чем в чистой воде. Последнее было названо отрицательной гидратацией. Такой подход представляет интерес, в основном, в случае ионов, не слишком сильно взаимодействующих с ближайшими молекулами раствора, однако он обладает достаточной общностью: прочное связывание ионами ближайших молекул воды можно представить как предельный случай уменьшения подвижности этих молекул. Предлагаемый подход к изучению гидратации ионов, вероятно, может быть обобщен на случаи сольватации частиц растворенного вещества различными растворителями. В особенности он может оказаться полезным при изучении взаимодействия частиц в расплавленных солях.

При изучении теплового движения ионов и молекул воды в водных растворах электролитов, а также свойственной этим растворам ближней упорядоченности в расположении частиц, широко используются понятия кристаллохимии для исследования гидратации ионов [6]. Основную роль при этом играет понятие координационного числа. Целесообразность применения этого понятия при изучении жидкостей связана с существованием некоторого предпочтительного окружения каждой частицы другими частицами жидкости. Однако на координационном числе сказывается и трансляционное движение частиц: связанное с трансляционным движением существование в жидкости локальных разрежений приводит к уменьшению координационного числа. Координационное число зависит как от взаимного расположения временных положений равновесия частиц жидкостей, так и от трансляционного движения частиц. Именно этим обусловлено особое значение координационного числа для характеристики жидкостей. На большое значение понятия координационного числа для развития теории растворов указал В.К. Семенченко в работе «Основные проблемы современной теории растворов».

В случае разбавленных водных растворов электролитов под координационным числом ионов понимается среднее число постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих в растворе непосредственное окружение ионов. Определение этого числа при помощи специально разработанного О. Самойловым термодинамического метода показало, что в разбавленных водных растворах координационные числа ряда одноатомных ионов близки к среднему координационному числу самих молекул воды в воде. На основании полученного результата можно прийти к выводу, что в разбавленных водных растворах окружение ионов молекулами воды соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды. Таким образом, оказалось, что структура разбавленных водных растворов электролитов, а следовательно, и условия теплового движения ионов и молекул воды в этих растворах, в основном определяются структурой воды.

Структурные особенности жидкостей не могут быть поняты вне связи с тепловым движением частиц, составляющих жидкость. Для установления этой связи проще всего использовать результаты изучения структур одноатомных жидкостей. Результаты, полученные при изучении структуры одноатомных жидкостей и воды, были использованы при исследовании гидратации ионов в водных растворах [6], также рассмотрено действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды раствора, введено понятие об отрицательной гидратации и установлено, каким ионам она свойственна. Таким образом, качественно гидратация ионов в растворах может быть охарактеризована после того, как будет исследована структура растворов, для чего необходимы качественные сведения о действии ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды.

В 1933 году Дж. Бернал и Р. Фаулер [5] создали классическую теорию структуры воды, впервые показав, что каждая молекула воды находится в окружении четырех других молекул воды и благодаря существованию направленных межмолекулярных связей расположение молекул соответствует тетраэдрической координации. Предложенная тетраэдрическая модель структуры жидкой воды принципиально отличалась от всех прежних моделей структуры воды, которые были выдвинуты ранее.

Бернал и Фаулер также установили, что структура воды и водных растворов электролитов самым тесным образом связана с явлением гидратации ионов в водных растворах. По существу, структура раствора определяется взаимной ориентацией ионов растворенного вещества и молекул растворителя. Бернал и Фаулер обратили внимание на те структурные, энергетические и химические изменения, которые будут наблюдаться в воде при добавлении к ней электролита. Заряженные ионы, несомненно, должны изменить внутреннее поле воды, определяемое электростатическим полем диполя, причем эффект зависит от поляризующей силы иона, которая определяется плотностью заряда – отношением заряда иона к его поверхности ($\sigma=q/S$). Маленькие ионы, обладающие большой плотностью заряда, будут сильнее воздействовать на структуру чистой воды по сравнению с большими ионами, имеющими малую плотность заряда. Следовательно, маленькие ионы будут притягивать молекулы воды, разрушая при этом ее собственную структуру. В результате возникает структура, отличная от той, что наблюдается в чистой воде. С другой стороны, большие ионы, внедряясь в структуру воды, разрушают льдоподобный каркас и в силу малой плотности заряда ион-дипольное взаимодействие оказывается незначительным для создания гидратной оболочки, что ведет к постоянному обмену с соседними молекулами воды. Это практически приводит к тому, что ионы в растворе создают собственную структуру, причем создаваемая структура по сравнению с чистой водой может характеризоваться большей или меньшей вязкостью.

Бернал и Фаулер, таким образом, показали, что ионы, воздействуя на соседние молекулы воды нарушают ее собственную структуру. При этом структура, создаваемая слабо гидратированными ионами (т.е. большими, с малым зарядом), обладает меньшей вязкостью, чем вязкость чистой воды, а более плотная структура, создаваемая сильно гидратированными ионами обладает более высокой вязкостью, чем чистая вода [5].

Выявление зависимости структуры воды от характера растворенных в ней ионов дало возможность Берналу и Фаулеру развить представления о «структурной температуре». Структурная температура ионного раствора может быть определена как температура, при которой структура чистой воды и ее физические свойства (вязкость, плотность и т.д.) будут соответствовать структуре

и свойствам данного ионного раствора при данной комнатной температуре.

Отдельные ионы, воздействуя на структуру воды, вызывают в ней изменения, подобные тем, что наблюдается при понижении температуры. Ионы, имеющие небольшую плотность заряда, повышают структурную температуру (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- и др.). Ионы, обладающие более высокой плотностью заряда, понижают ее (Li^+ , Na^+ , F^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Al^{2+} и т.д.) [1].

Такой подход к структуре водных растворов впервые указал на сложное взаимодействие растворенного вещества с растворителем и, что самое важное, на существенную роль, которую при этом играет структура воды, если речь идет о водных растворах. К.П. Мищенко и Г.М. Полторацкий, оценивая значение работы Бернала и Фаулера, пишут: «Можно считать, что это исследование положило начало новому «структурному» периоду попыток углубить наши представления о роли природы растворителя в свойствах растворов электролитов». Однако в некоторых работах, удобная возможность истолкования структуры воды в плане возникновения только водородных связей, привела к исключению из рассуждений иных типов взаимодействия – диполь-дипольных, дисперсионных и т.д. [7]. Вскоре после опубликования работы Бернала и Фаулера В. Кох и Г. Вольфенден [8], исследуя вязкость растворов электролитов, пришли к выводу, что ее понижение по сравнению с вязкостью чистой воды связано с разрушением структуры последней ионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NO_3^- , ClO_3^- и др.

В 1933 году Р. Зурман и Ф.Брайер [9, 10], изучая инфракрасные спектры воды при растворении различных солей, пришли к выводу, что анионы и катионы определенным образом воздействуют на структуру воды и могут быть расположены в ряды: $I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$; $K^+ > Na^+ > Li^+$. Подобные выводы позднее были сделаны и в работе [11] на основе измерения теплоемкостей растворов электролитов.

Существенный вклад в изучении гидратации ионов в растворах был сделан в работе А.Ф. Капустинского, посвященной теории теплоемкостей ионов в растворах [12]. В 1942 году Капустинский установил, что теплоемкость ионов зависит от двух составляющих, одна из которых определяется изменением гидратации с повышением температуры. Основываясь на структурной модели Бернала и

Фаулера для воды, Капустинский показал, что ион определенным образом взаимодействует с водой: при низких температурах будет наблюдаться значительная гидратация, с повышением температуры она ослабевает в силу того, что связи между ионом и молекулами воды становятся менее прочными. В целом, вопросам природы водных растворов электролитов и характеристике состояния отдельных ионов в растворе посвящен ряд работ А.Ф. Капустинского и его сотрудников [13].

§4.2. Молекулярно-кинетическая теория гидратации (теория Самойлова)

В основе явления гидратации лежит взаимная ориентация ионов и молекул растворителя (воды). Анализ различных теорий по этому вопросу показал, что наиболее общей и последовательной является молекулярно-кинетическая теория гидратации ионов, получившая развитие в 1950-е годы в работах О.Я. Самойлова. Эта теория дает возможность рассматривать взаимосвязь структуры раствора, теплового движения и различных видов взаимодействия между частицами.

При изучении гидратации ионов в водных растворах электролитов могут быть использованы представления о тепловом движении частиц жидкости [6, глава I], от которой в основном зависит состояние ионов в растворах, а, следовательно, и свойства растворов.

Гидратация в растворах представляет собой результат взаимодействия растворенного вещества (ионов) с растворителем (водой). При этом важно как взаимодействие ионов с молекулами воды, составляющими непосредственное окружение ионов в растворах, так и взаимодействие с остальной частью воды.

Гидратация ионов в растворах приводит ко многим эффектам. Гидратация представляет собой частный случай сольватации (неводный растворитель). Под сольватацией или гидратацией в растворах «следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе» [14].

Согласно Бокрису [15], процесс сольватации (гидратации) ионов может быть разделен на две стадии, которые он называет первичной и вторичной сольватацией («primary solvation» и «secondary solvation»). Первичная сольватация, согласно Бокрису, определяется прочным

связыванием молекул растворителя ионом, который в процессе электролиза движется вместе с ним как единое целое. Вторичная сольватация определяется электростатическим взаимодействием иона с молекулами растворителя, что приводит лишь к некоторой упорядоченности в ориентации диполей воды, но отнюдь не к связыванию их. Эти два типа сольватации могут быть объединены понятием «общая сольватация» («total solvation») [16, стр. 174].

О.Я. Самойлов отмечает, что целесообразность выдвинутого Бокрисом разделения сольватации на две части не вызывает сомнения, однако представляется более удобным применить термины «ближняя» и «дальняя» гидратация.

Процесс гидратации ионов в растворах понимается как связывание ионами того или иного числа молекул воды. Гидратацию ионов пытаются количественно характеризовать числом молекул воды, связанных ионом, так называемым гидратационным числом или степенью гидратации иона, определение которых представляется весьма нелегкой задачей. Гидратационные числа, найденные для отдельных ионов из разных свойств растворов, значительно отличаются между собой. Так, для иона Na^+ приводятся значения 71, 66, 44,5, 16,9, 16,2, 6 – 7, 4,5, 4, 2,5, 2, 1 [6, глава III, стр. 77].

Бокрис [15] объясняет большие расхождения в значениях чисел гидратации, приводимых разными авторами, тем, что в разных случаях определяются разные типы гидратации (ближняя и дальняя). Однако такое объяснение вряд ли делает понятие числа гидратации более определенным [1]. Числа гидратации, конечно представляют собой только эффективные величины: действие ионов на воду можно заменить прочным связыванием ионом какого-то небольшого (эффективного) числа молекул воды. Такой подход к гидратации ионов в ряде случаев оказывается удобным, но при этом становится совершенно неясным (а часто искажается) механизм явления.

Ряд авторов [17 - 21] при рассмотрении явления гидратации ионов в растворах используют закон Стокса. Хотя возможность применения этого закона к случаю движения ионов в растворе вызывает сомнения, все же можно думать, что он позволяет оценить некоторые величины, существенные для понимания явления гидратации. Рассмотрим движение иона в бесконечно разбавленном растворе. Известно, что в предположении применимости закона Стокса имеет место соотношение:

$$u\eta r = \text{const} \quad (\text{IV.1}),$$

где u – подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе при некоторой температуре, η – вязкость среды при той же температуре, а r – радиус иона. Численное значение постоянной зависит от выбора и зарядности иона (постоянная не зависит от температуры).

Если подставить в соотношение (IV.1) найденные из эксперимента значения подвижностей ионов, а за вязкость среды принять вязкость чистой воды (растворителя), то оно определит значения радиусов ионов (r_s), вообще говоря, отличные от кристаллохимических значений радиуса (r_c). Эти радиусы называют стоксовскими.

Если для какого-либо иона $r_s > r_c$, это означает, что ион в водном растворе гидратирован; если $r_s < r_c$, то считают, что ион не гидратирован. Дармуа и Улих [17, 18] использовали избыток стоксовских объемов по сравнению с кристаллохимическими объемами для определения чисел гидратации. Как известно [6], принято убыванием стоксовских радиусов, например, в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, объяснить возрастание в этом ряду подвижностей ионов: чем сильнее ион гидратирован, тем больше «шуба» из молекул воды раствора, связанных ионом, и тем больше затруднено движение иона, т.е. тем меньше подвижность иона. Однако предполагается, что такой подход не полностью отражает природу явления гидратации ионов в растворах.

Дармуа [22] обратил внимание на то, что температурные коэффициенты изменения подвижностей $\left(\frac{1}{u} \frac{du}{dT}\right)$ гидратирующихся ионов (например, при 18°C) больше, негидратирующихся – меньше абсолютного значения температурного коэффициента вязкости $\left(\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}\right)$ воды при той же температуре. Для гидратирующихся ионов Дармуа объясняет это различие тем, что с ростом температуры происходит их дегидратация, и, соответственно, уменьшаются стоксовские радиусы. Использовать закон Стокса в случае негидратирующихся ионов было бы весьма затруднительно, на что специально указывает Ж. Дармуа [23]. Явление гидратации ионов в водных растворах следует рассматривать с иной точки зрения, которая отнюдь не исходила бы только из представления о связывании ионом того или иного числа молекул воды. Следует разработать более общий подход к изучению состояния ионов в водных растворах. Вопрос о связывании ионом

того или иного числа молекул воды должно вытекать из такого подхода только как следствие [6].

Энергия взаимодействия иона с диполями молекул воды, вообще говоря, значительно больше энергии взаимодействия диполей, а также энергии водородной связи между молекулами воды. Согласно представлениям о тепловом движении частиц жидкости (а, следовательно, и молекул воды в водных растворах электролитов), частота обмена ближайших к ионам молекул воды определяется главным образом величиной потенциального барьера, разделяющего ближайшее к иону положение равновесия молекул воды от соседних, не являющихся ближайшими к иону (тем, как взаимодействие иона с водой сказывается на величине этого барьера). Обмен зависит не от полных значений энергии взаимодействия, а только от изменений энергии на очень малых расстояниях вблизи иона. При такой оценке энергии, необходимой для осуществления обмена ближайших к ионам молекул воды раствора оказывается, что во многих случаях обмен происходит с весьма большой частотой. Вопрос об обмене ближайших к ионам молекул воды рассмотрен в [6, глава V].

Подход к изучению гидратации ионов в водных растворах может быть основан на рассмотрении действия ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул воды раствора. При этом, очевидно, прочному связыванию ионом какого-либо числа молекул воды соответствовало бы значительное ослабление этого движения. Следует рассматривать трансляционное движение молекул воды относительно иона в непосредственной его близости – обмен ближайших к иону молекул воды раствора. Если этот обмен ослаблен (т.е. происходит сравнительно редко), то гидратация иона значительна. По мере того, как частота обмена увеличивается, гидратация ослабляется [6]. При таком подходе к явлению гидратации в растворах рассматривается только взаимодействие иона с ближайшими молекулами воды – ближняя гидратация. Однако именно с ближней гидратацией связана вся специфика взаимодействия того или иного иона с молекулами воды. Можно утверждать, что эта составляющая в известном смысле представляет при изучении гидратации ионов наибольший интерес. На особое значение взаимодействия ближайших частиц для свойств растворов указывает В. К. Семенченко [24].

Как уже указывалось, разделение гидратации ионов в растворах на две части было предложено Бокрисом [15]. Однако в этой работе, так же как и в опубликованной в 1954 г. работе Аззама [25], принимается, что ближняя гидратация состоит в прочном связывании ионом ближайших молекул воды раствора. Так, Аззам отмечает, что в первом случае (имеется в виду ближняя гидратация) молекулы растворителя прочно связаны с ионом и передвигаются вместе с ним под действием электрического поля (ведут себя как замкнутое целое). Следует отметить, что это относится, согласно Аззаму, к таким ионам, как Na^+ , K^+ , Cl^- и т.д. Однако Самойлов считает, что такая точка зрения совершенно не правильна.

Что касается «дальней» гидратации, то она состоит главным образом в поляризации под действием поля иона окружающих объемов воды. Связанная с «дальней» гидратацией часть энергии гидратации всегда представляет собой уменьшение энергии системы ион-вода при переходе ионов в раствор (всегда соответствует выделению энергии при образовании раствора – экзотермическому эффекту). Хотя энергия взаимодействия иона с отдельной молекулой воды, не входящей в его ближайшее окружение, весьма невелика, общая энергия, получаемая суммированием по многим молекулам, достигает больших значений; с ней связана значительная часть теплоты гидратации иона [26 - 28].

При изучении ближней гидратации особое значение имеют так называемые кинетические свойства растворов, т.е. свойства, связанные с явлениями переноса, - диффузия и самодиффузия, вязкость, теплопроводность и электропроводность и др. Эти свойства связаны не со всем эффектом гидратации, а характеризуют, главным образом, «ближнюю» гидратацию. В самом деле, явления переноса в жидкостях обусловлены малыми, но направленными возмущениями скачкообразного броуновского движения частиц (активированных скачков частиц от одного положения равновесия к соседнему): при наличии какого-либо градиента среднее число скачков в некотором направлении больше, чем в остальных. Активированные же скачки частиц жидкости определяются величинами потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия, т.е. зависят от взаимодействия ближайших частиц жидкости. Именно поэтому для кинетических свойств жидкостей оказываются столь существенными силы отталкивания между частицами [29], которые проявляются

только на малых расстояниях (ближайшие соседи). Движение иона в растворе, а поэтому и кинетические свойства растворов определяются главным образом взаимодействием иона с ближайшими к нему молекулами воды и практически не зависит от взаимодействия с удаленными молекулами. Кинетические свойства растворов в основном связаны с «ближней» гидратацией [6, стр.82]. Именно поэтому важны локальные градиенты энергий взаимодействия, а не полные энергии, составляющие десятки и даже сотни килокалорий на моль [1].

Свойства растворов электролитов в конечном счете и определяется спецификой короткодействующих сил. Все это указывает на то, что при изучении гидратации ионов в водных растворах акцент следует делать на взаимодействие ионов с ближайшими молекулами воды, и, следовательно, главенствующая роль при этом принадлежит «ближней» гидратации. Ближняя гидратация определяется как взаимодействием иона с молекулами воды, так и взаимосвязью между последними.

Предложенное Самойловым разделение общего эффекта гидратации на взаимодействие иона с молекулами воды, составляющими его ближайшее окружение, и взаимодействие с остальными молекулами воды представляет собой упрощение. Из общего эффекта гидратации следовало бы выделять взаимодействие с молекулами воды, составляющими в растворе не ближайшее, а ближнее окружение иона, т.е. находящимися от иона на таких расстояниях, что положения этих молекул и иона не являются независимыми. Так как, однако, упорядоченность в жидкостях убывает с ростом расстояния от выбранной частицы непрерывно, то для проведения границы между молекулами воды, обуславливающими «ближнюю» и «дальнюю» гидратацию, пришлось бы принять какое-либо допущение. Предложенное Самойловым разделение гидратации на взаимодействие иона с ближайшими молекулами воды и молекулами воды, не входящими в его ближайшее окружение, в сущности и представляет собой такое допущение [6].

Весьма важная идея, положенная Самойловым в основу изучения гидратации, заключается в том, что в общем случае гидратацию следует рассматривать не как связывание какого-либо числа молекул, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул воды [1, стр.218]. Такой подход является

более общим, поскольку рассматривает взаимосвязь структуры раствора и теплового движения ближайших молекул воды раствора. Для выхода молекул воды из ближайшего окружения иона ей надо преодолеть потенциальный барьер, величина которого тем больше, чем выше упорядоченность воды в растворе по сравнению с чистой водой. Если ион оказывает разрушающее воздействие на структуру воды, то величина потенциального барьера становится меньше, чем в чистой воде, и, следовательно, энергия активации выхода молекулы воды из ближайшего окружения иона уменьшается.

Самойлов показал [6, 26, 30], что условия взаимодействия ионов с молекулами воды могут быть охарактеризованы величинами τ_i/τ и ΔE . Величина ΔE показывает изменение под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды. Пусть молекула воды, находящаяся в окружении только молекул воды, пребывает в положении равновесия за среднее время τ . Соответствующая этой времени величина потенциального барьера пусть равна E . Величины τ и E близки к соответствующим величинам для чистой воды. Если по соседству с молекулой воды оказывается ион, то время пребывания молекулы в положении равновесия не равно τ , так как ион энергетически не эквивалентен молекуле воды. Пусть среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положении равновесия равно τ_i . Следовательно, τ показывает колебания молекул в равновесном положении в структуре чистой воды, а τ_i – время нахождения молекулы воды в первой координационной сфере иона. То обстоятельство, что $\tau_i \neq \tau$ связано главным образом с изменением под влиянием иона величины потенциального барьера для обмена ближайших молекул воды: эта величина E становится равной $E + \Delta E$. Можно утверждать, что величины τ_i/τ и ΔE являются достаточно общими количественными характеристиками гидратации [6]. Действительно, если ион прочно связывает ближайшие молекулы воды, то отношение τ_i/τ велико. В предельном случае $\tau_i/\tau = \infty$. Уменьшение величины τ_i/τ означает ослабление связи иона с ближайшими молекулами воды раствора. Из формул, приведенных в [6, глава I, стр. 31], следует, что отношение τ_i/τ связано с величиной ΔE весьма простым соотношением. Действительно,

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \qquad \tau_i = \tau_0' e^{(E + \Delta E)/RT},$$

где τ_0 и τ_0' – предэкспоненциальные коэффициенты. Можно принять, что $\tau_0' = \tau_0$. Это допущение сводится, главным образом, к предположению, что частота колебаний молекулы воды около положений равновесия не зависит от того, колеблется ли молекула около ближайшего к иону положения равновесия или около положения равновесия, не являющегося ближайшим к иону. Такое предположение, как утверждает Самойлов, вообще говоря, неверно, однако здесь представляет интерес область малых значений ΔE (вблизи $\Delta E=0$), а для этой области его, конечно, можно принять, так как действие ионов на тепловое движение молекул воды незначительно. Тогда:

$$\tau_i/\tau = e^{\Delta E/RT}.$$

Задача количественной характеристики гидратации сводится, таким образом, к оценке величины ΔE ³¹.

Несомненно, что влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды в растворе связано с действием ионов на вязкость воды. Как было показано [30], это действие заключается, в основном, в изменении ионами энергии активации вязкого течения молекул воды, составляющих ближайшее окружение иона, - в изменении величин соответствующих потенциальных барьеров.

Показано, что ионы по-разному воздействуют на вязкость воды: многозарядные и небольшие однозарядные ионы увеличивают, большие однозарядные – уменьшают вязкость. Последнее явление называют отрицательной вязкостью.

Подобное действие, по мнению Самойлова [26, стр. 243], будут оказывать ионы и на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды, а величина ΔE будет меняться в зависимости от радиуса, заряда и строения электронной оболочки иона³².

³¹ Величина ΔE является энергетической характеристикой ближней гидратации иона. Эта величина представляет собой изменение под влиянием иона потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия молекул воды.

³² Многозарядные и небольшие однозарядные ионы (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Li^+) ослабляют это движение: для них $\tau_i > \tau$ и $\Delta E > 0$. Наоборот, ионы, которым свойственна отрицательная вязкость (K^+ , Cs^+ , Br^- , I^-), усиливают трансляционное движение ближайших молекул воды: для этих ионов $\tau_i < \tau$ и $\Delta E < 0$. Величины ΔE для отдельных ионов оценены в [6, глава 5].

Самойловым была разработана схема оценки величин по экспериментальным данным, и оказалось, что возможны два случая:

- 1) $\Delta E > 0$ и, соответственно, $\tau_i/\tau > 1$,
- 2) $\Delta E < 0$ и $\tau_i/\tau < 1$.

В первом случае молекулы воды как бы эффективно связываются ионами и обмен между ближайшими молекулами воды происходит реже, чем в чистой воде. Это явление Самойлов назвал положительной гидратацией, которая наблюдается в тех случаях, когда плотность зарядов ионов (отношение величины заряда к радиусу) достаточно велика. Во втором случае молекулы воды вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде (вокруг ионов в растворах молекулы воды обмениваются чаще, чем такой обмен происходит вокруг молекулы воды в воде). Это явление Самойлов назвал отрицательной гидратацией. Предложенный термин соответствует отрицательным значениям ΔE , а также термину отрицательная вязкость. Таким образом, Самойловым показано, что отрицательная и положительная гидратация характеризуется знаком величины ΔE ; если $\Delta E = 0$, и $\tau_i/\tau = 1$, то имеем случай, который соответствует границе между положительной и отрицательной гидратацией ионов. Такая картина наблюдается при равенстве упорядочивающих и разупорядочивающих эффектов [31].

Для суждения о величине τ_i/τ для отдельных ионов могут быть использованы экспериментальные данные по самодиффузии в воде и водных растворах электролитов. Имеющиеся значения коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах электролитов и соответствующих значений энергий активации приводят к заключению, что отношение τ_i/τ для многих ионов невелико, и согласуется с выводом о том, что около ряда ионов молекулы воды становятся более подвижными, чем в чистой воде, т.е. наблюдается отрицательная гидратация ($\tau_i/\tau < 1$). Время же при 25°C приблизительно равно $1,7 \cdot 10^{-9}$ сек [6, стр. 72]. Таким образом, обмен молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов в растворе, происходит весьма часто.

Сущность явления отрицательной гидратации заключается, по всей видимости, в том, что связи ион – вода слабее связей между молекулами воды.

Самойлов отмечает, что изложенные им соображения находятся в полном соответствии с представлением о структурной температуре,

введенным Берналом и Фаулером [5]. Согласно Берналу и Фаулеру, действие ионов на воду, являющаяся растворителем, можно уподобить действию на нее повышения или понижения температуры³³. При этом ряд ионов действуют на воду как понижение температуры (согласно Берналу и Фаулеру, понижают структурную температуру воды), а некоторые ионы – как повышение температуры. Ионам, повышающим структурную температуру воды, как раз и свойственна отрицательная гидратация.

§4.3. Модели гидратации растворов электролитов

Рассматривая первые модели растворов электролитов, в литературе чаще всего приводят модель Г. Фрэнка и М. Эванса [32], предложенную в 1945 году.

Модель Фрэнка – Эванса предложена на основании изучения ряда термодинамических характеристик ионных растворов (энтропии, теплоемкости и т.д.). Эта модель предусматривает существование трех концентрических зон вокруг каждого иона в растворе.

В первой зоне, в результате действия иона, диполи воды ориентированы таким образом, что создают довольно прочную оболочку вокруг иона. Такое расположение молекул Фрэнк и Эванс назвали «замороженными айсбергами».

Внешняя зона представляет собой область, где структура нормальной воды полностью сохраняется, а влияние иона носит характер диэлектрической поляризации.

Между этими двумя зонами существует промежуточная зона, названная «зоной таяния». В этой зоне структура воды нарушена за счет конкурентной борьбы двух крайних зон, влияние которых противоположно направлены: ионы, в зависимости от знака заряда пытаются ориентировать часть воды или положительными, или отрицательными полюсами, а зона нормальной воды стремится сохранить тетраэдрическую координацию промежуточной зоны [32].

А.Г. Пасынский [33] значительно раньше, еще в 1938 году выдвинул подобную же модель и указал одним из первых на

³³ Бернал и Фаулер, правда, понимали под температурными изменениями, происходящими в воде, главным образом изменение структуры в направлении плотнейшей упаковки смещение вправо принимаемого ими структурного равновесия вода I ↔ вода II ↔ вода III.

«двухслойную модель» гидратной оболочки иона. Он отмечал, что «за координационной сферой следует промежуточная сфера менее прочно связанных молекул воды и, далее, главная масса растворителя». Подобный подход лежит в основе многочисленных последующих моделей и связан с представлением о существовании вокруг иона прочных гидратных или сольватных оболочек из молекул растворителя.

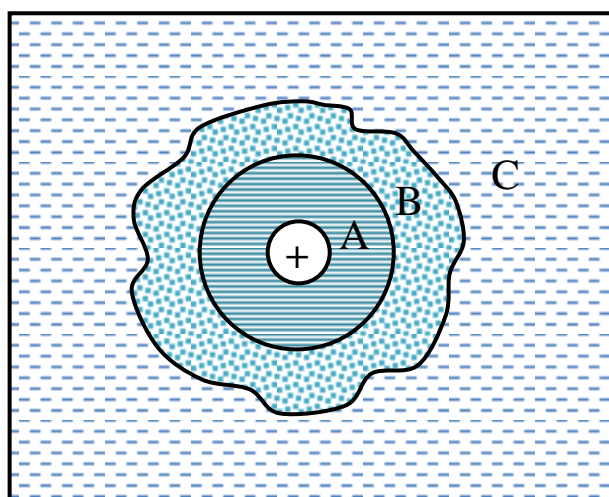
Модель Фрэнка – Эванса в дальнейшем была уточнена Фрэнком совместно с Вином [34] с позиции «мерцающих кластеров». Фрэнк и Вин рассматривали мгновенную картину: они изучали окружение иона в данный момент времени.

Фрэнк и Вин предполагали, что гидратационная сфера вокруг иона делится на три слоя (рис. IV.1).

Молекулы в слое **В** находятся под ориентирующим влиянием сферически симметричного поля иона, частично экранированного слоем **А** и свободными молекулами воды слоя **С**. В первом слое **А** молекулы воды прочно взаимно ориентированы на поверхности иона, так что их структура более упорядочена чем в самой воде (это так называемая «связанная вода»).

Ион разрывает водородные связи между отдельными молекулами воды в слое **В**, и правильная структура воды нарушается.

Рис. IV.1. Модель двухслойной гидратной оболочки иона:
А – ион с прочно связанными молекулами воды;
В – участок разрушенной структуры воды;
С – структура нормальной воды.



Во внешнем слое **С** структура «связанной воды» постепенно переходит в структуру «свободной воды».

В такой модели ионы, имеющие внутренний участок **А**, состоящий не более чем из одного слоя молекул воды, выполняют роль разрушающих центров и препятствуют образованию кластеров

воды. К числу таких ионов принадлежат те, которые обладают сравнительно небольшой плотностью заряда.

В тех случаях, когда ионы имеют значительную плотность заряда, участок **A** состоит из нескольких слоев молекул воды, ионы играют роль центров, вокруг которых формируются кластеры. Прямым результатом этого является повышение степени упорядоченности в таких растворах (например, ионы Li^+ , F^-).

Следовательно, разупорядочивающее действие иона зависит от соотношения слоев **A** и **B**. Ясно, что четких границ провести нельзя и понятия «упорядочивающие» и «разупорядочивающие» ионы носит качественный характер.

Более детальные разграничения были сделаны Дж. Бокрисом в 1949 году [16]. Бокрис показал, что одного лишь кулоновского подхода на сольватацию (гидратацию) простых ионов недостаточно для полного объяснения этого явления. Согласно Бокрису, ион не только связывает определенное количество молекул из своего непосредственного окружения, но и в результате ион – дипольного взаимодействия ориентирует молекулы растворителя (воды), не входящие в ближайшее окружение. Такой подход дает возможность качественно характеризовать сольватацию (гидратацию). В результате, сольватацию Бокрис делит на «первичную» и «вторичную».

О.Я. Самойлов [6], как уже отмечалось, поддерживает такое разделение, но предлагает вместо «первичной» и «вторичной» гидратации термины «ближняя» и «дальняя» гидратация.

Н.Е. Хомутов [35] считает, что ионы в растворах гидратированы и их движение под действием электрического поля происходит совместно с гидратными оболочками, и предлагает различать два типа гидратации: прочную химическую, или первичную, и слабую физическую, или вторичную.

Ф. Фитс и Д. Ивс [36] указывают, что первичная гидратация приводит к потере молекулами воды трансляционной степени свободы, в результате чего они находятся только в состоянии обменного равновесия с ближайшими соседями. Молекулы, образующие вторичную гидратную оболочку, сохраняют свое трансляционное движение, но стремятся к некоторой упорядоченности под действием иона.

К.П. Мищенко [37] считает, что для правильного понимания гидратации следует учитывать всю сумму изменений, вызываемых

появлением ионов электролитов в растворах. При внедрении иона в растворитель происходит связывание ближайших молекул. Ионы воздействуют и на последующие слои растворителя, изменяют первичную ее структуру.

Для правильного понимания явления сольватации (гидратации) впервые в 1951 году К.П. Мищенко и А.М. Сухотин [38] ввели понятие о «границе полной сольватации». Это понятие крайне важно при выяснении строения концентрированных растворов электролитов. С увеличением концентрации при достижении границы полной сольватации в растворе исчезают зоны собственной и деструктурированной структуры воды. Граница полной сольватации достигается при такой концентрации электролита, при которой все молекулы растворителя распределяются между сольватными оболочками катионов и анионов. Начиная с этого момента, ионы в растворе ведут конкурентную борьбу за растворитель, молекулы которого подвергаются перераспределению в зависимости от гидратационной способности ионов. Участок системы от бесконечного разбавления до границы полной сольватации целесообразно рассматривать как растворитель, искаженный присутствием ионов. Второй участок – от этой границы сольватации до насыщения – как электролит, искаженный присутствием растворителя [39,стр. 43].

Реальность границы полной сольватации подтверждается целым рядом экспериментальных работ. А.М. Шкодин [40], изучая аномальную электропроводность электролитных растворов, обнаружил существование границы полной сольватации. Исходя из этих соображений, становится вполне очевидным, что растворитель сохраняет собственную структуру только до границы полной сольватации, когда в системе имеется еще избыток молекул растворителя.

О.Я. Самойлов [6] выделяет три зоны в интервале концентраций от разбавленных растворов до насыщенных. По его мнению, с ростом концентрации наблюдается переход от структуры чистой воды к структуре кристаллогидрата, а координационные числа ионов соответствуют их координационным числам в кристаллогидратах. Используя данные рентгеноструктурного анализа, Самойлов приходит к выводу, что в разбавленных растворах одновалентные ионы располагаются в структуре воды, как бы замещая ее молекулы, и поэтому молекулы воды сохраняют координационные числа,

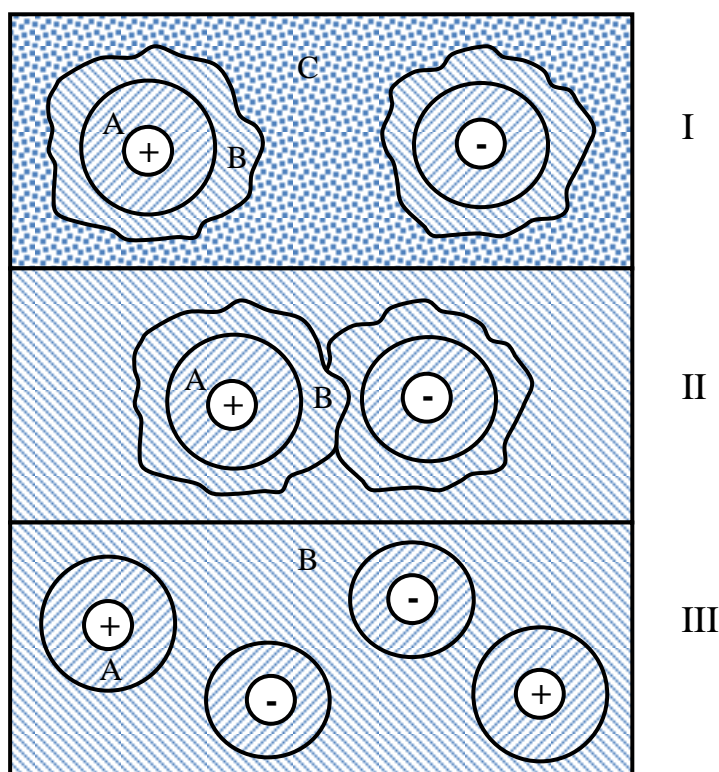
приблизительно равные четырем. Многовалентные ионы в водных растворах в отличие от одновалентных внедряются в пустоты льдоподобной структуры, и соответствующие им координационные числа равны шести.

Самойловым было выдвинуто важное утверждение, согласно которому окружение ионов в водных растворах молекулами воды по своему строению соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора. Это утверждение относится к области разбавленных растворов и к случаю слабой гидратации (катионы щелочных металлов, галоген – анионы).

А.К. Лященко [41], на основе данных о плотности водных растворов электролитов, пришел к выводу, что структура воды вплоть до больших концентраций раствора является той матрицей, на которой разворачиваются все взаимодействия в водных растворах электролитов.

Т. Сато [42], используя модель разбавленных растворов Фрэнка и Вина [34], распространил ее на концентрированные растворы (рис. IV.2).

Рис. IV.2. Модель водного раствора в широком диапазоне концентраций:
 I – состояние разбавленного раствора;
 II – состояние критической концентраций;
 III – состояние



Согласно этой модели, в разбавленном состоянии ионы гидратированы и слой С, характеризующийся собственной структурой

воды, занимает значительный объем (область **I**). По мере повышения концентрации раствора расстояния между гидратированными ионами сокращаются за счет уменьшения объема, занимаемого структурно нормальной водой (область **C**). При концентрациях, называемых критическими (равной $\approx 1,5 - 2$ моль/литр), гидратные оболочки перекрываются (слой **B**, **II**). При этом область, характеризующаяся собственной структурой воды (зона **C**), перестает существовать; достигается граница полной сольватации. При достаточно высоких концентрациях (выше 2 моль/литр) раствор принципиально отличается от разбавленного, и строение его напоминает строение расплавленных солей, сохраняющих свою кристаллическую решетку (область **III**).

Ю.В. Гуриков [43] считает, что весьма большая степень упорядоченности воды в слое **A** монотонно падает, достигая предельного значения, соответствующего степени упорядоченности чистой воды на достаточно большом удалении от иона – в слое **C**. Он полагает, что в чистой воде в среднем количество молекул, ориентированных по полю и против него, практически совпадает. Поэтому дезорганизующее влияние слоя **C** на слой **B** маловероятно и деструктурированность воды в слое **B** скорее всего вызвана действием электростатического поля ионов на дипольные молекулы воды.

Хотя модельные схемы дают возможность описать качественную сторону проблемы, но они далеки от конкретности и являются грубым приближением к тем сложным процессам взаимодействия, которые возникают в растворе под действием сил ионного поля. Еще большие трудности встречаются при попытках создания чисто геометрических моделей, которым большое внимание уделял Дж. Бернал. По его мнению, создание удовлетворительной модели для одноатомной жидкости может оказаться весьма плодотворным шагом при решении различных вопросов теории жидкого состояния.

С.И. Дракин [44] предложил геометрическую модель ионного раствора. Исходя из ряда предпосылок, он указал, что силовое поле одноатомных ионов является вполне симметричным и форму одноатомных ионов можно считать шарообразной. С другой стороны, по мнению Дракина, форма молекулы воды также близка к сферической, ибо по своей электронной конфигурации она

приближается к атому неона, и небольшие, положительно заряженные ионы водорода вытянуты внутрь электронных оболочек молекулы. Таким образом, с геометрической точки зрения, раствор электролита можно представлять как смесь различных по размеру «шаров». Эта модель носит общий характер и не в состоянии описать и раскрыть какие-либо существенные стороны механизма взаимодействия растворенного вещества и растворителя.

А.К. Лященко [45] из геометрических соображений предложил модели размещения ряда ионов (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , I^-) в структуре раствора, с помощью которых могут быть объяснены свойства их растворов.

Структура воды, благодаря амфотерности³⁴ ее молекул, допускает вхождение в каркас жидкой воды как анионов, так и катионов. Из геометрических соображений, для ионов, которые по своим размерам могут находиться и в пустоте и в каркасе, можно считать, что оба эти положения эквивалентны. В растворах электролитов осуществляется то положение, которое соответствует минимально возможному изменению водной структуры при взаимодействии обоих ионов с молекулами воды. Рост температуры и концентрации электролита, которые способствуют ослаблению структуры раствора, ведет к увеличению доли ионов в каркасе, т.е. к некоторому увеличению гидратации [46].

На основании изучения коэффициентов самодиффузии и диффузии получены экспериментальные данные, подтверждающие изменения структуры растворов с увеличением концентрации и температуры [47]. Ослабление структурного порядка в воде с ростом температуры приводит к увеличению коэффициента самодиффузии.

П.А. Загорец с сотрудниками [48 - 50], изучая влияние температуры на структуру раствора электролита высокочастотными методами и методом ядерно магнитного резонанса, показали, что при высоких температурах структура, создаваемая ионом в растворе, становится преобладающей. Преимущественным координирующим фактором является действие иона, а с понижением температуры все большее влияние на раствор в целом оказывает собственная

³⁴ Амфотерность – от греческого «amphoterous» («оба») – способность некоторых соединений проявлять в зависимости от условий как кислотные, так и основные свойства: простейшим амфотерным соединением является вода, дающий при диссоциации ионы водорода H^+ и ионы гидроксила OH^- .

структура растворителя. Следовательно, повышение температуры, как уже говорилось, воздействует на раствор в том же направлении, что и увеличение концентрации электролита.

Модель Полинга. Для создания более общего представления о влиянии ионов на структуру воды необходимо рассмотреть модель, предложенной Полингом [51]. Согласно этой модели в системе происходит передача электронов от растворителя (воды) к иону и образуется донорно-акцепторная химическая связь. Идея Полинга состоит в том, что заряд иона перераспределяется на атомы водорода молекул воды вблизи иона [52 - 54].

Как показано в [55], заряд иона в растворе полностью нейтрализуется в результате переноса и распределения заряда по атомам водорода в молекулах воды ближайшего окружения. Согласно современным представлениям, перераспределение заряда иона оказывает влияние и на молекулы воды в области дальней гидратации смещения электронной плотности ближайшего к катиону окружения. Возникающий в результате дефицит электронной плотности от следующих по окружению молекул и (теоретически) далее по всему объему растворителя.

Модель Полинга о механизме гидратации ионов позволяет объяснить упорядочивающее и разупорядочивающее влияние различных ионов на структуру воды. Таким образом, влияние ионов на структуру воды объясняется упрочнением или ослаблением водородных связей между молекулами воды, происходящим благодаря возникающему на них недостатку или избытку электронной плотности, а также изменениям взаимной ориентации молекул воды.

Таким образом, присутствие в воде неорганических солей приводит к изменению структуры воды, причем характер этих изменений – стабилизация или дестабилизация зависит от типа неорганической соли.

Неионогенные низкомолекулярные соединения также влияют на структуру воды. В работах Самойлова [56, 57] уменьшение растворимости различных веществ в воде при добавлении неэлектролитов связывается с заполнением пустот молекулами добавок. В работе [58] показано, что добавление неэлектролитов влияет на структуру воды аналогично понижению температуры, т.е. свидетельствует об упорядочении структуры водного раствора. В

исследованиях Кесслера с сотрудниками [59, 60] выделены неэлектролиты с гидрофобной и гидрофильной гидратацией и выдвигается гипотеза об образовании кластероподобных структур вокруг растворенных молекул неэлектролитов, обладающих гидрофобными свойствами.

Типичными примерами высокомолекулярных веществ, изменяющих структуру воды, могут служить мочевины [61], рибоза, ацетон, пиридин, диоксан и др. [62].

Естественно предположить, что высокомолекулярные соединения также изменяют структуру воды, причем это влияние очень сильно зависит от молекулярной массы полимеров.

Многие результаты, полученные при изучении физико-химических свойств водных растворов полимеров, легко объяснить, если предположить существование влияния полимеров на структуру воды [63].

Таким образом, из вышесказанного следует, что какими бы совершенными не были созданные модели, строение растворов электролитов не может быть понято до конца, если не будут выяснены те энергетические изменения, которые происходят при взаимодействии ионов и молекул растворителя.

§4.4 . Координационные числа и числа гидратации

Изучение структуры и свойств растворов электролитов связано с многочисленными попытками количественной характеристики гидратации.

Число гидратации и координационное число являются одними из величин, дающих возможность охарактеризовать гидратацию иона в растворе. Как отмечается в ряде работ, эти понятия отождествляют, что, по существу, совершенно не всегда оправдано.

Понятие «координационное число» применяется при описании структур кристаллических и аморфных веществ, а также жидкостей. Для жидкостей координационное число – мера ближнего порядка, т.е. среднее число ближайших соседей данного атома; по тому, насколько координационное число жидкости близко к координационному числу кристалла, судят о близости её структуры к структуре кристалла [6].

В случае разбавленных водных растворов электролитов под координационным числом ионов понимается среднее число

постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих в растворе непосредственное окружение иона [6].

Числа гидратации определяются количеством молекул, расположенных в первом координационном слое и имеющих строгую ориентацию в поле иона [1].

Определение чисел гидратации в ранних работах [64 - 66] показало, что их величины для одного и того же иона значительно отличаются при использовании различных методов измерения (таблица IV.1).

Таблица IV.1[1].

Значения чисел гидратации для ионов Na^+ и K^+ , найденные разными авторами

Авторы	Na^+	K^+
В. Нернст, [66]	70	20
Е. Уошборн, [64]	2-8	1,5
Г. Баборовский, [65]	8-45	5-30

В частности, для иона Li^+ в литературе приводятся значения, равные: 1-5; 7; 13; 62; а для иона Cl^- - 1-4; 20; 26 [67].

Расхождения при экспериментальном определении в величинах чисел гидратации на один и даже два порядка наблюдаются практически для всех ионов. На это, по-видимому, влияет различие условий эксперимента, температурные и концентрационные факторы.

Некоторые авторы высказывают мнение, что числа гидратации не могут служить количественной характеристической в процессах гидратации [68]. Обычно при определении числа гидратации устанавливают количество «эффективно связанных» с ионом молекул воды в растворе электролита. Однако, строгие критерии для установления числа молекул воды, «эффективно связанных» с ионом, практически отсутствуют. Подобные затруднения показывают, что необходима конкретизация понятия гидратационного числа [69].

Предложенный в 1949 г. Дж. Бокрисом подход, заключающийся в разделении гидратации или сольватации на две составляющие – первичную и вторичную, помог уяснить лишь качественно, причины столь существенных расхождений.

Пытаясь разрешить количественную сторону проблемы,

связанную с нахождением энергетической границы для связанных и не связанных с ионом молекул, В. Конуэй и Дж. Бокрис [70, стр.79] предложили, применительно к одновалентным ионам, разграничить числа гидратации на значения меньше 10, и заметно превышающие эту величину. Предполагается, что в первом случае устанавливаются числа первичной (ближней) гидратации, а во втором к этим числам добавляются некоторые неопределенные величины, обусловленные вторичной (дальней) гидратацией. Подобные разграничения весьма условны и вряд ли могут считаться удовлетворительными при использовании различных методов нахождения числа гидратации.

Н. А. Измайлов указывает, что различия в числах гидратации не является результатом экспериментальных ошибок, а вызван тем, что существующие методы учитывают различное количество молекул воды, связанных с ионами [71, стр.283].

Определенные успехи при решении этих вопросов получены с использованием молекулярно-кинетической теории гидратации. Согласно этой теории, молекулы воды вблизи иона могут находиться в двух состояниях: 1) молекулы, строго ориентированные полем иона, и 2) молекулы, дипольные моменты которых разориентированы относительно поля ионов [6]. К эффективному связыванию молекулам, определяющим гидратационное число иона в растворе, могут быть отнесены молекулы первого состояния, т.е. строго ориентированные полем иона.

О. Я. Самойлов и Г.Г. Маленков [72] показали, что доля ориентированных молекул h может быть оценена количественно. Результаты этих оценок для некоторых катионов представлены в таблице IV.2.

Таблица IV.2, [31].

Параметр	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
h	0,88	0,59	0,37	0,013	0,75	0,58	0,50
n_k	3,4	3,6	4,0	4,2	4,0	4,4	4,8
n_h	3,0	2,1	1,5	0,05	3,0	2,6	2,4

Гидратационные числа рассчитывают из соотношения $hn_k = n_h$, где h – доля первого состояния (ориентированных молекул); n_k – координационное число иона, n_h – число гидратации [69].

Таким образом, используя координационные числа и зная количество эффективно связанных молекул, можно найти числа гидратации ионов. Значение чисел гидратации обычно дробные и зависят от метода определения.

Данные о гидратации ионов элементов I группы периодической системы в водных растворах приведены в таблице IV.3.

В [73] приводится обзор работ, посвященных определению чисел гидратации электролитов в водных растворах и, обсуждены зависимости этих чисел от концентрации солей.

Таблица IV.3 [74].

Данные о гидратации ионов элементов I группы в водных растворах

Характеристика	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Кристаллографический радиус ^{1, x} 10, нм	0,060	0,095	0,133	0,148	0,169
Радиус гидратированного иона, нм	0,340	0,276	0,232	0,228	0,228
Гидратное число ²	25,3	16,6	10,5	-	9,9
Энергия гидратации, ккал/моль	124,3	97,0	77,0	71,9	61,1
Подвижность ионов ³ , см ² /(В·с)	33,5	43,5	64,6	67,5	68,0

¹Для координационного числа 6; ²приблизительное значение; ³при бесконечном разбавлении, 18⁰ С.

Гидратацию ионов в растворе характеризует количественно также с помощью координационных чисел. Самойлов утверждает, что координационные числа ионов в водных растворах солей возрастают в ряду Mg²⁺ → Ba²⁺ (Mg²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺ < Ba²⁺). Между тем энергия гидратации этих ионов, как известно, убывает с такой же последовательностью. С этим и связано существенное различие координационных и гидратационных чисел ионов [69, стр.12]. Самойлов отмечает, что координационные числа непосредственно не характеризуют гидратацию отдельных ионов. По его мнению, следует также рассматривать поверхностную плотность расположения молекул воды вокруг иона, которая связана с гидратацией³⁵.

³⁵ Существование непосредственной связи между гидратацией ионов и плотностью расположения вокруг них молекул воды раствора вытекает из

Увеличению плотности соответствует ослабление трансляционного движения, а уменьшению плотности – усиление трансляционного движения и увеличение частоты активированных скачков молекул воды. Уменьшению энергии гидратации от Mg^{2+} к Ba^{2+} соответствует убывание плотности расположения молекул воды в первом координационном слое. Но при этом плотность этой части воды остается больше плотности объемной воды.

Таким образом, Самойлов показал [6, глава III], что ионы действуют на трансляционное движение ближайших молекул воды по-разному. Для гидратирующихся ионов (например, ион натрия Na^+) $\Delta E > 0$, в связи с чем частота активированных скачков молекул воды вблизи таких ионов меньше, чем в чистой воде. Эти ионы ослабляют трансляционное движение ближайших молекул воды. Поэтому для таких ионов плотность больше плотности воды. Наоборот, некоторым ионам (K^+ , Cl^- , Br^- , I^-) свойственна отрицательная гидратация $\Delta E < 0$. Вблизи этих ионов молекулы воды более подвижны, чем в чистой воде – частота активированных скачков больше. Для таких ионов плотность воды меньше плотности чистой воды.

Вышесказанное позволяет оценить нижние пределы координационных чисел гидратирующихся ионов и верхние пределы координационных чисел негидратирующихся ионов. Самойлов (исходя из данных термохимии) показал, что координационные числа ионов щелочных металлов в разбавленных растворах близки к четырем. Это указывает на сохранение тетраэдрической структуры воды в таких растворах, вернее на незначительное ее разрушение [46].

Самойлов установил, что в разбавленных водных растворах ближайшее окружение одновалентных ионов молекулами воды соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды. Искажение структуры воды обусловлено, прежде всего, различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды, с одной стороны, и молекул воды между собой, с другой стороны. Если наблюдается искажение структуры воды (а ионы искажают структуру воды) вблизи иона, то, по мнению Самойлова, оно зависит от трех

того, что явление гидратации ионов в водных растворах представляет собой действие ионов на трансляционное движение молекул воды раствора (главным образом ближайших).

факторов: от разницы радиусов иона и молекулы воды; от различия их координационных чисел; и от степени переориентации ближайших к иону молекул воды.

К. П. Мищенко [37] под координационным числом подразумевает количество ближайших к иону молекул, отвечающих термодинамически наиболее выгодной (устойчивой) структуре, характеризуемой минимальной свободной энергией. Самойлов считает, что координационные числа определяются количеством постоянно меняющихся молекул воды, составляющих непосредственное окружение иона в растворе.

Как показано целым рядом экспериментальных работ [75 - 77], катионы щелочных металлов действительно характеризуются координационным числом, близким к четырем (таблица IV.4).

Как видно из таблицы, координационные числа исследованных одновалентных ионов в разбавленных водных растворах близки к среднему координационному числу молекул воды в чистой воде (4,6 при 25°C) [6, стр.134]. Это указывает на определяющее значение структуры воды для структуры разбавленных водных растворов.

Таблица IV.4.

Координационные числа для одновалентных ионов

Авторы	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
К. П. Мищенко, [37]	4	6	8	8	8	6	8	8	8
О.Я. Самойлов, [6]	3,8	3,7	3,8	3,8	3,5	-	4,8	4,8	5,3
Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, [54]	4	4	6	6	8	4	6	8	8
С. И. Дракин, [78]	6	6	6	6	6	-	-	-	-

Что касается двухвалентных ионов, то в разбавленных растворах их координационные числа приближаются к шести [37, 78] (таблица IV.5).

Таким образом, более точные координационные числа для одновалентных ионов близки к четырем.

Координационные числа

Авторы	Mg ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
К. П. Мищенко, [37]	6	6	6	6	6	6
С. И. Дракин, [78]	6	6	8	8	6	6

Координационное число иона в растворе определяется количеством молекул воды, расположенных в первой координационной сфере. Однако тепловое движение молекул приводит к тому, что координационная сфера заполнена не полностью молекулами воды.

В. И. Тихомиров [79] показал, что координационное число определяется не только ближней гидратацией, но и состоянием свободного растворителя. Среднее координационное число зависит от трансляционного движения молекул воды в растворе. Следовательно, изменение интенсивности обмена ближайших к иону молекул воды неизбежно приведет к изменению среднего числа молекул воды в первом координационном слое иона. Усиление трансляционного движения молекул воды в растворе, в частности, вызывает увеличение координационного числа и оводнение иона.

Согласно Дж. Берналу и Р. Фаулеру [5], потенциальная энергия молекулы воды, расположенной в координационном слое иона, определяется ион - дипольным и диполь - дипольным взаимодействием. Если энергия взаимодействия между ионом и диполем молекулы воды больше энергии взаимодействия соседних молекул воды, то это указывает на прочную связь молекулы с ионом. Дж. Бернал и Р. Фаулер показали, что максимальная энергия гидратации для щелочных металлов и галогенов характеризуется координационным числом равным четырем. Таким образом, было установлено, что в разбавленных водных растворах определяющим фактором является структура растворителя, а поскольку вода обладает тетраэдрической координацией, то в растворах с малой концентрацией электролита одновалентные ионы, вытесняя молекулы воды, сохраняют четверную координацию.

Координационные числа могут быть как целыми, так и дробными, что видно из таблицы IV.4. По мнению И.З. Фишера [80]

следует различать мгновенный порядок структуры жидких систем и средний. В первом случае ионы будут характеризоваться целыми координационными числами, а во втором – дробными. Средние координационные числа ионов в растворе (дробные величины), отвечающие некоторому усредненному структурному порядку, можно установить с помощью термодимического метода и рентгеноструктурного анализа.

С повышением концентрации (до средних и высоких) координационное число ионов в растворе, несомненно, будет изменяться под воздействием полей других ионов, присутствующих в растворе. В таких растворах могут появиться структуры кристаллогидратов.

М. Я. Фишкис и Т. Е. Соболева [81], на основе расчетов функций радиального распределения атомно-электронной плотности для воды и водных растворов LiJ и KJ различных концентраций, показали, что при увеличении концентрации координационное число ионов J⁻ резко увеличивается. По-видимому, это, так же как и уменьшение координационного числа H₂O - H₂O, связано с разрушением структуры воды при растворении этих электролитов.

В среднем каждый ион K⁺ в концентрированном растворе находится в прямом контакте с ионом J⁻ (координационное число 1) [1].

Присутствие иона J⁻ около иона K⁺ должно не только уменьшить количество воды вокруг того же иона K⁺, но и привести к ослаблению взаимодействий K⁺ - H₂O, т.е. к увеличению длины соответствующих связей (рис. IV.3).

Большая склонность к образованию ассоциатов у иона K⁺ по сравнению с ионами Li⁺ подтверждает тезис о преобладающем значении ближайших взаимодействий в растворе [82, 83].

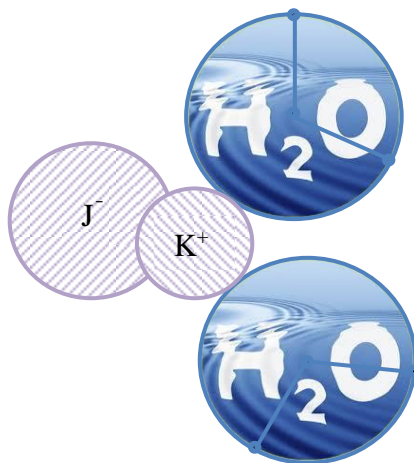
В разбавленных растворах KJ, как свидетельствуют экспериментальные данные, ассоциаты K⁺ с J⁻ практически отсутствуют.

Особенно существенные изменения при взаимодействии ионов с ближайшими молекулами воды вносит появление в растворе других ионов (высаливателя). В связи с этим П. С. Ястремский и О. Я. Самойлов на основании изучения диэлектрической проницаемости растворов электролитов показали, что добавка метилового спирта в изучаемые растворы приводит к стабилизации структуры водных растворов. Такое действие аналогично понижению температуры и

связано с уменьшением гидратации (обезвоживанием) ионов в растворах. Координационное число иона при этом также уменьшается. В случае повышения температуры будет наблюдаться разрушение собственной структуры, ближняя гидратация усилится, и наблюдаемое оводнение приведет к росту координационного числа [84, стр. 846].

Рис. IV.3.

Расположение ионов J^- и K^+ около молекул воды



Несомненно, что изменение температурных условий будет сказываться на величине координационного числа. С ростом температуры, с одной стороны, происходит разрушение собственной структуры воды, рвутся водородные связи, а с другой – усиливается трансляционное движение, что приводит к ослаблению ион - дипольных связей и даже к их разрыву [85]. Из этих двух процессов превалирует первый, поскольку направленные водородные связи с температурой разрушаются интенсивнее, чем менее направленные ион - дипольные связи, и среднее координационное число ионов в растворе повышается.

Рассматривая связь координационного числа частиц жидкости с их трансляционным движением, Самойлов [86] попытался дать количественную характеристику изменениям координационного числа с температурой. При увеличении температуры на 10^0 С координационное число для воды изменится на $\Delta n = +0,07$ (при 25^0 С для воды $n_1 = 4,6$), для иона натрия на $+0,004$, для иона калия на $0,10$ [86, стр. 333].

Увеличение гидратации с повышением температуры экспериментально установлено в работах [87 - 89].

Однако влияние температуры на дальнюю гидратацию незначительно. Более существенно температура воздействует на

ближнюю гидратацию. С повышением температуры отрицательная гидратация падает, и после определенной предельной температуры ион становится положительно гидратированным. Установлено [89], что выше 50⁰ С все ионы щелочных металлов обладают положительной гидратацией, дальнейшее повышение температуры приводит к ее усилению и соответственно к росту координационного числа.

М. Н. Буслаева и О. Я. Самойлов [90] экспериментально установили увеличение координационного числа ионов в растворе с повышением температуры.

Самойловым сформулировано важное положение [83] о связи ближней гидратации ионов в растворах со структурным состоянием ионов в растворителях. Он указывает, что рост упорядоченности свободного растворителя (т.е. стабилизация ее структуры) ведет к ослаблению сольватации растворенного вещества. Напротив, разрушение структуры свободного растворителя усиливает сольватацию.

Таким образом, все указывает на тесную связь ближней гидратации со структурой растворителя (воды). Изменения, происходящие в структуре растворителя, во многом определяют структуру водных растворов электролитов в целом [6].

Подобно температуре, ближнюю гидратацию изменяет и давление. Как было показано [91], с ростом давления, вследствие разрушения структуры воды, ближняя гидратация катионов натрия и калия усиливается. Однако против таких выводов имеются возражения. Так, Р. Хорн [92] считает, что давление приводит не только к разрушению собственной структуры воды в растворе, но и к ослаблению (а не к повышению) ближней гидратации ионов. Более того, наряду с предельными температурами установлено существование предельных давлений, при которых отрицательная гидратация ионов в растворе сменяется положительной [86, стр. 206].

§4.5. Изучение влияния ионов на структуру и свойства воды

Уже в самом начале XX века было отмечено, что различные ионы проявляют неодинаковую способность к гидратации [93]. Одни из ионов могут быть гидратированы в значительной степени, другие обладают лишь слабой гидратацией или совсем не гидратированы. Всякая оценка гидратации в ранних работах сводилось в основном к

количественной оценке. Только с появлением теории Бернала и Фаулера о структуре воды стало возможным рассмотреть более детально те изменения, которые происходят в растворе. Качественный характер гидратации вырисовывался довольно четко: ион разрушает структуру воды на достаточно близком расстоянии и искажает структуру последующих слоев воды. Была необходимость конкретизировать эти представления и дать строгую количественную характеристику механизму гидратации³⁶. На этом пути встречалось, и встречаются до сих пор много трудностей, связанных в первую очередь с вычислением чисел гидратации. Под числами гидратации понимают обычно количество молекул воды, связанных с ионом. Такой подход не дает возможности провести какую-либо конкретную границу между сильно связанными с ионом молекулами и теми, которые лишь только ориентированы ионом.

Экспериментальные определения чисел гидратации приводили к существенным расхождениям; в частности, для иона Na^+ в литературе встречаются значения: 71; 44,5; 16,2; 4 и даже 1[6]. Долгое время причина таких расхождений оставалась совершенно неясной.

В 1938 году А.Г. Пасынский в работе «Сжимаемость и сольватация растворов электролитов» [33] показал, что если радиус иона достаточно велик ($r > 1,6 \text{ \AA}$), то, благодаря интенсивному обмену молекул воды около иона, постоянная гидратация не имеет места. Из данных по сжимаемости для одно-, двух- и трехзарядных катионов были вычислены числа гидратации, приведенные ниже, величины которых согласуются с результатами более поздних работ (таблица IV.6. [1, стр. 201]).

Таблица IV.6.

Ион	Число гидратации	Ион	Число гидратации	Ион	Число гидратации
H^+	1 - 2	Mg^{2+}	16	F^-	2
Li^+	5 - 6	Ba^{2+}	16	Cl^-	0 - 1
Na^+	6 - 7	Be^{2+}	8	Br^-	0
K^+	6 - 7	Al^{3+}	31	J^-	0

³⁶ При изучении свойств водных растворов делались попытки не только качественно оценить гидратацию, но и прежде всего, выявить количественные характеристики для различных ионов.

Пасынский указал, что гидратная оболочка иона состоит из молекул, сильно связанных с ионом, и молекул, имеющих менее прочную связь, за которой располагается основная масса свободного растворителя. Тогда возникает вопрос, что именно понимать под гидратной оболочкой? Делались попытки рассчитать толщину оболочки в каждом конкретном случае, но получить удовлетворительные результаты в ранних работах не удавалось [94]. В этом и скрывались причины значительных расхождений при определении чисел гидратации. Существовавшие в 1930-е годы методы давали возможность найти некоторую среднюю величину, которая определялась как молекулами, прочно связанными с ионом, так и теми, которые лишь ориентированы ионом.

Для преодоления трудностей в определении чисел гидратации были предприняты многочисленные исследования, из которых следует особенно подчеркнуть работы по изучению влияния ионов на структуру воды. Они давали возможность уяснить некоторые структурные изменения как самого раствора, так и растворителя, в частности воды.

Изучая текучесть (обратная величина вязкости) растворов электролитов, Е. Бингхем [95] пришел к выводу, что чем меньше радиус иона (следовательно, чем выше плотность заряда), тем ниже текучесть. Интересно отметить, что катионы Na^+ , Li^+ так меняют структуру электролита, что текучесть становится меньше, чем у чистой воды. Катионы K^+ , NH_4^+ и Rb^+ повышают текучесть по сравнению с чистой водой. Анионы OH^- , SO_4^{2-} настолько сильно укрепляют структуру, что это структурирование перекрывает разрушающее действие отдельных катионов.

К. Фаянс и О. Джонсон [96] в 1942 году изучая изменение парциальных молярных объемов ионов NH_4^+ , Cl^- и молекул воды, указали на значительную близость их величин и пришли к выводу, что эти ионы почти не оказывают разрушающего действия на структуру воды. Такое заключение достаточно убедительно подтверждается результатами по изучению текучести, приведенными в работе [95].

Накопленные в 1930-е годы данные по измерению вязкости водных растворов электролитов [1] показали, что ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ , ClO_3^- , I^- , NO_3^- характеризуются отрицательным коэффициентом вязкости и, следовательно, разрушают структуру воды. С

повышением температуры отрицательное значение коэффициента вязкости уменьшается, а в отдельных случаях знак меняется на положительный. Для ионов Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , La^{3+} наблюдается обратная картина, и, очевидно, их присутствие в растворе способствует укреплению структуры воды.

Изучая вязкость растворов электролитов, Б. Н. Финкельштейн [97] писал: «Вязкость, наряду с диэлектрической проницаемостью и теплоемкостью, является одним из тех физических свойств растворов, изучение которых способно пролить свет на влияние, оказываемое растворенным веществом на структуру растворителя» [97, стр.472].

Финкельштейн отмечает, что вязкость зависит не только от температуры, но и от концентрации электролита. Так, для 1N растворов KCl , RbCl при 25°C наблюдается отрицательная вязкость, но с увеличением концентрации найденное значение становится больше, чем в чистой воде, т.е. приобретает положительное значение. С другой стороны, такие электролиты, как LiCl , NaCl , не обнаруживают отрицательной вязкости. Отдельные авторы [98, 99] отмечают, что при больших разбавлениях отрицательная вязкость также перестает иметь место.

Попытки объяснить появление так называемой отрицательной вязкости делались и до опубликования работы Бернала и Фаулера [5]. Так, В. Сазерленд [100] в 1900 году высказал предположение, что отрицательная вязкость наблюдается для некоторых растворов электролитов и вызывается, очевидно, разрушающим действием иона на ассоциаты типа «тригидроль» $(\text{H}_2\text{O})_3$.

Подобные выводы в начале 1920-х годов были сделаны А.И. Рабиновичем и Г. Фалькенгагеном [101]. Однако на успешное решение этого вопроса трудно было рассчитывать без знания структуры растворителя (воды). Лишь разработка структурной теории воды Берналом и Фаулером, впервые высказавшими мысль о структурной температуре, дала возможность детально изучить причины столь сложного поведения растворов электролитов при различных условиях и установить степень влияния ионов на структуру воды.

Таким образом, в растворе появляется как бы собственная структура, зависящая от межионного взаимодействия, которая в значительной степени искажает собственную структуру свободной воды. В целом структура раствора будет определяться двумя

факторами: 1) стремлением иона ориентировать молекулы воды определенным образом и 2) влиянием на них соседних молекул воды, противодействующих такой ориентации и стремящихся сохранить свою первоначальную структуру. Именно в такой конкурентной борьбе и формируется структура разбавленных растворов.

Помимо изучения вязкости и теплоемкости проводились исследования диэлектрической проницаемости и диффузии электролитов [101]. Однако работы, дающие возможность связать эти свойства со структурой раствора и растворителя с достаточно удовлетворительной количественной интерпретацией, стали появляться только с конца 1940-х годов [1].

Таким образом, картина сложного взаимодействия ионов и молекул воды в растворах вырисовывалась все отчетливее, на первый план выдвигались причины, связанные с различной способностью ионов к гидратации.

В 1939 году Д. Эли [102], изучая растворимость инертных газов в воде при температурах $0 - 80^{\circ}\text{C}$, пришел к выводу, что неполярные молекулы газов при низких температурах могут располагаться в пустотах льдоподобного каркаса. Такая способность заполнять пустоты, по его мнению, приводит в целом к укреплению каркаса, на что указывает значительное уменьшение энтропии при растворении инертных газов в воде. С повышением температуры наблюдаемый эффект ослабевает, поскольку тепловое движение оказывает сильное разрушающее воздействие. В структуре воды осуществляется переход к плотной упаковке, согласно представлениям Бернала – Фаулера.

В 1945 году Г. Фрэнк и М.В. Эванс [32] опубликовали обширное исследование, в котором на основании данных по растворимости находили изменение теплоты ΔH и энтропии ΔS в процессе растворения различных веществ в водных и неводных растворителях. Оказалось, что при растворении инертных газов в неполярных растворителях (бензол и др.) уменьшение энтропии составляет всего $7 - 11$ кал/(град·моль) [32, стр.514]. При растворении инертных газов в воде (полярная жидкость) картина меняется, и уменьшение ΔS находится при 25°C в пределах $26 - 34$ кал/(град·моль). С повышением температуры до 80°C величина ΔS становится равной $21 - 25$ кал/(град·моль), а чем значительнее уменьшение энтропии, тем более упорядоченной становится структура раствора, следовательно,

молекулы инертного газа укрепляют структуру воды. По мнению Фрэнка и Эванса, вода образует микроскопические «айсберги» вокруг неполярных молекул газов, что и приводит к увеличению среднего времени существования льдоподобной структуры в микрообластях.

Фрэнк и Эванс, на основании изучения энтропии, вязкости и теплоемкости растворов электролитов, показали, что ионы Li^+ и F^- укрепляют, а ионы Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- разрушают структуру воды. Согласно Фрэнку и Эвансу, ионы ориентируют молекулы первого слоя воды таким образом, что расположение последующих молекул становится разупорядоченным и не обладает льдоподобной структурой. В более ранней работе Фрэнк писал [103], что, несомненно, отдельные ионы разрушают структуру воды и процесс этот прежде всего отражается на изменении энтропии раствора и на других его свойствах.

Таким образом, в 1940-е годы изучение различных свойств водных растворов (энтропии, вязкости и т.д.) показало, что ионы неодинаково воздействуют на собственную структуру воды; одни из них как бы разрушают ее, другие, наоборот, укрепляют. Однако и те и другие, что особенно важно, принципиально изменяют ее, причем ионы с наибольшей силой воздействуют на близлежащий слой, который, по всей видимости, связан с ними достаточно прочно.

§4.6. Рефрактометрическое определение чисел гидратации ионов в разбавленных водных растворах электролитов

Числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах некоторых электролитов были определены рефрактометрическим методом³⁷. Для объяснения полученных экспериментальных результатов [104] использовали уравнение Лоренца-Лоренца, в котором учитывались вклады в общую поляризацию, как свободных молекул воды, так и гидратированных ионов. В данной модели предполагается, что поляризуемость гидратированного иона пропорциональна кубу радиуса этого иона, а объем гидратированного иона принимается равным сумме объема негидратированного иона и объема гидратной оболочки.

³⁷ Рефракция растворов носит информации о структуре раствора и о растворении вещества в данном растворителе.

Поляризация среды при оптических частотах, в основном, обусловлена смещением электронов, колеблющихся под действием электрического поля световой волны [105, 106]. В этом случае для однородной среды выполняется закон Лоренца-Лоренца [107]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3} \quad (\text{IV.2}),$$

где N – число молекул в единице объема, α – поляризуемость молекул вещества.

Благодаря тому, что при оптических частотах диполи и ионы не успевают следить за изменениями направления электрического поля световой волны, основной вклад в поляризацию среды вносят электроны и в данном случае для водных растворов электролитов (A_jK_j) можно применить уравнение Лоренца-Лоренца [108]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_{H_2O}\alpha_{H_2O}}{3} + \frac{N_{K^{+j}}\alpha_{K^{+j}}^*}{3} + \frac{N_{A^{-i}}\alpha_{A^{-i}}^*}{3} + \frac{N_{K_iA_j}\alpha_{K_iA_j}}{3} \quad (\text{IV.3}),$$

где n – показатель преломления рассматриваемого раствора, α_{H_2O} , $\alpha_{K^{+j}}^*$, $\alpha_{A^{-i}}^*$, $\alpha_{K_iA_j}$ – поляризуемости молекул воды, гидратированных катионов K^{+j} валентности $+j$ и анионов A^{-i} валентности $-i$, нейтральных молекул K_iA_j ($K_iA_j \rightarrow iK^{+j} + jA^{-i}$), соответственно, N_{H_2O} , $N_{K^{+j}}$, $N_{A^{-i}}$, $N_{K_iA_j}$ – числа свободных молекул воды, катионов K^{+j} и анионов A^{-i} , нейтральных молекул K_iA_j в единичном объеме раствора соответственно.

Члены в правой части уравнения (IV.3) отражают вклады в общую поляризацию раствора, даваемые свободными, не вовлеченными в гидратацию молекулами воды, диссоциированными ионами K^{+j} , A^{-i} и недиссоциированными, нейтральными молекулами K_iA_j соответственно. Обозначая степень диссоциации K_iA_j через β , числа свободных молекул воды, ионов K^{+j} , A^{-i} и нейтральных молекул K_iA_j в единице объема раствора можно выразить через концентрацию K_iA_j в растворе c :

$$N_{K^{+j}} \approx \beta i N_{K_iA_j} = \frac{\beta i c \rho N_A}{M_{K_iA_j}},$$

$$N_{A^{-i}} \approx \beta j N_{K_iA_j} = \frac{\beta j c \rho N_A}{M_{K_iA_j}}, \quad (\text{IV.4})$$

$$N_{K_iA_j} = \frac{(1 - \beta)c\rho N_A}{M_{K_iA_j}},$$

где ρ – плотность раствора, N_A – постоянная Авогадро, $M_{K_iA_j}$ – молярная масса K_iA_j . Для чистой воды уравнение (IV.3) выглядит следующим образом:

$$\frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} = \frac{N_{H_2O}^0 \alpha_{H_2O}}{3} \quad (IV.5).$$

В разбавленном водном растворе можно принять следующее допущение:

$$N_{H_2O} \approx N_{H_2O}^0,$$

где $N_{H_2O}^0$ есть число свободных молекул воды в единице объема чистой, неразбавленной воды. Учитывая соотношения (IV.4) и (IV.5) в (IV.3) получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c\rho N_A}{3M_{K_iA_j}} \times$$

$$\times \left(\beta i \alpha_{K^{+j}}^* + \beta j \alpha_{A^{-i}}^* + (1 - \beta) \alpha_{K_iA_j} \right) \quad (IV.6).$$

Принимая во внимание, что в разбавленных водных растворах вещество K_iA_j полностью диссоциирует на ионы ($\beta \approx 1$), уравнение (IV.6) можно представить в следующем виде:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c\rho N_A \alpha_{H_2O}}{3M_{K_iA_j}} \times \left(i \frac{\alpha_{K^{+j}}^*}{\alpha_{H_2O}} + j \frac{\alpha_{A^{-i}}^*}{\alpha_{H_2O}} \right) \quad (IV.7).$$

В первом приближении поляризуемость гидратированного иона можно взять пропорциональной кубу радиуса этого иона, а объем гидратированного иона можно представить как сумму объема негидратированного иона и объема гидратной оболочки:

$$V_{h.ion} \approx V_{ion} + h_{ion} V_{H_2O},$$

$$\frac{\alpha_{ion}^*}{\alpha_{H_2O}} \approx \frac{V_{h.ion}}{V_{H_2O}} \approx h_{ion} + \frac{V_{ion}}{V_{H_2O}} \approx h_{ion} + \left(\frac{r_{ion}}{r_{H_2O}} \right)^3 \quad (IV.8),$$

где $V_{h.ion}$, V_{ion} и V_{H_2O} – объемы гидратированного иона, негидратированного иона и молекулы воды, соответственно; h_{ion} – число гидратации иона (катиона K^{+j} или аниона A^{-i}); r_{ion} и r_{H_2O} –

радиусы гидратированного иона данного типа и молекулы воды. Подставляя формулу (IV.8) в (IV.7) получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c\rho N_A \alpha_{H_2O}}{3M_{K_iA_j}} \times \left(i \left(\frac{r_{K^{+j}}}{r_{H_2O}} \right)^3 + j \left(\frac{r_{A^{-i}}}{r_{H_2O}} \right)^3 + h_{K^{+j}} + h_{A^{-i}} \right) \quad (IV.9).$$

Воспользуясь уравнением (IV.9) из графика зависимости отношения $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ от концентрации электролита c , по угловому коэффициенту графика $\text{tg}\varphi$ можно определить сумму чисел гидратации катиона K^{+j} и аниона A^{-i} в растворе при разных концентрациях K_iA_j :

$$h_{K^{+j}} + h_{A^{-i}} = \frac{3M_{K_iA_j} \text{tg}\varphi}{\rho N_A \alpha_{H_2O}} - i \left(\frac{r_{K^{+j}}}{r_{H_2O}} \right)^3 - j \left(\frac{r_{A^{-i}}}{r_{H_2O}} \right)^3 \quad (IV.10).$$

Мы применяли эту модель для определения числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах сульфата магния $MgSO_4$ и солей калия KOH , KCl , KI , KIO_3 .

Рефрактометрическое определение числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах сульфата магния. Для разбавленных водных растворов сульфата магния $MgSO_4$ формулу (IV.2) можно написать в следующем виде [109]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_{H_2O} \alpha_{H_2O}}{3} + \frac{N_{Mg^{2+}} \alpha_{Mg^{2+}}^*}{3} + \frac{N_{SO_4^{2-}} \alpha_{SO_4^{2-}}^*}{3} + \frac{N_{MgSO_4} \alpha_{MgSO_4}}{3} \quad (IV.11),$$

где α_{H_2O} – поляризуемость «свободной» молекулы воды, $\alpha_{Mg^{2+}}^*$ и $\alpha_{SO_4^{2-}}^*$ – поляризуемости гидратированных ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} , α_{MgSO_4} – поляризуемость молекулы сульфата магния, $N_{Mg^{2+}}$ и $N_{SO_4^{2-}}$ и N_{MgSO_4} – число ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} и молекулы сульфата магния в единице объема раствора, соответственно; N_{H_2O} – число молекул воды в единице объема раствора, которое из-за разбавленности раствора приблизительно можно приравнять числу молекул $N_{H_2O}^0$ в единице объема чистого растворителя $N_{H_2O} \approx N_{H_2O}^0$.

В правой стороне уравнения (IV.11) первый член отражает вклад в поляризацию свободных, не вовлеченных в гидратацию молекул воды, а остальные члены представляют вклады в поляризацию раствора ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} и молекулы сульфата магния в водном растворе.

Обозначив степень диссоциации сульфата магния в водном растворе через β , количество ионов и молекул $MgSO_4$ в единице объема можно выразить через концентрацию c сульфата магния в растворе:

$$N_{Mg^{2+}} \approx N_{SO_4^{2-}} = \frac{\beta c \rho N_A}{M_{MgSO_4}}, \quad (IV.12)$$

$$N_{MgSO_4} = (1 - \beta) \frac{c \rho N_A}{M_{MgSO_4}},$$

где ρ – плотность раствора, N_A – постоянная Авогадро, M_{MgSO_4} – молярная масса сульфата магния.

Учитывая формулы (IV.5) и (IV.12) в (IV.11) получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c \rho N_A}{3M_{MgSO_4}} \times$$

$$\times (\beta \alpha_{Mg^{2+}}^* + \beta \alpha_{SO_4^{2-}}^* + (1 - \beta) \alpha_{MgSO_4}) \quad (IV.13).$$

В случае полной диссоциации сульфата магния в воде, что выполняется для сильно разбавленных растворов, можно положить $\beta \approx 1$ и формула (IV.13) примет следующий вид:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c \rho N_A \alpha_{H_2O}}{3M_{MgSO_4}} \times \left(\frac{\alpha_{Mg^{2+}}^*}{\alpha_{H_2O}} + \frac{\alpha_{SO_4^{2-}}^*}{\alpha_{H_2O}} \right) \quad (IV.14).$$

В первом приближении предполагаем, что поляризуемость гидратированного иона пропорционально кубу радиуса этого иона. Радиус иона можем определить по объему гидратированного иона:

$$V_h \approx V_i + hV_{H_2O}, \quad \alpha_{Mg^{2+}}^* \sim r_{hMg^{2+}}^3 \approx r_{Mg^{2+}}^3 + h_1 r_{H_2O}^3, \quad (IV.15)$$

$$\alpha_{SO_4^{2-}}^* \sim r_{hSO_4^{2-}}^3 \approx r_{SO_4^{2-}}^3 + h_2 r_{H_2O}^3, \quad \alpha_{H_2O} \sim r_{H_2O}^3,$$

где V_h, V_i, V_{H_2O} – объемы гидратированного, негидратированного иона и молекулы воды, h_1 и h_2 – числа гидратации ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} и молекулы воды соответственно. Учитывая формулу (IV.15) из (IV.14) получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} + \frac{c \rho N_A \alpha_{H_2O}}{3M_{MgSO_4}} \times$$

$$x \left(\left(\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{H_2O}} \right)^3 + \left(\frac{r_{SO_4^{2-}}}{r_{H_2O}} \right)^3 + h_1 + h_2 \right) \quad (IV.16).$$

Учитывая формулу (IV.16), построим график зависимости отношения $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ от c . По угловому коэффициенту этой зависимости $\text{tg}\varphi$ можно определить сумму чисел гидратации ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} :

$$h_1 + h_2 = \frac{3M_{MgSO_4} \text{tg}\varphi}{\rho N_A \alpha_{H_2O}} - \left(\frac{r_{Mg^{2+}}}{r_{H_2O}} \right)^3 - \left(\frac{r_{SO_4^{2-}}}{r_{H_2O}} \right)^3 \quad (IV.17).$$

Нами построена концентрационная зависимость показателя преломления разбавленных водных растворов сульфата магния. Полученные данные в координатах $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) - c$ представлены на рис. IV.4.

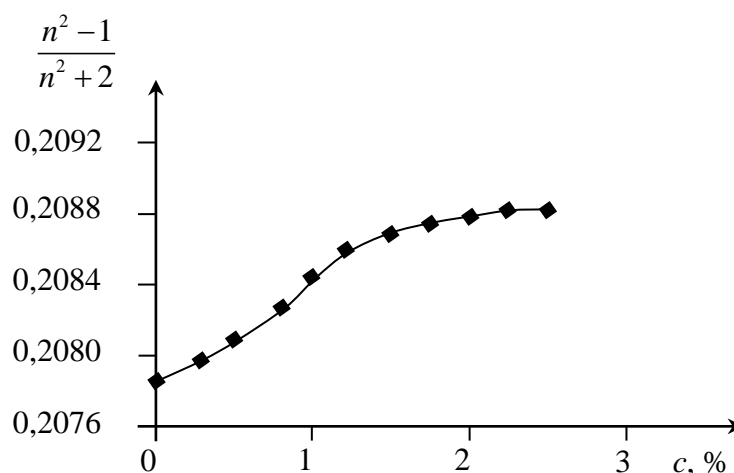


Рис. IV.4. Концентрационная зависимость отношения $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ для водного раствора сульфата магния

Как следует из рисунка, до определенной концентрации сульфата магния ($\approx 1,5\%$) данная зависимость носит линейный характер, а выше этой концентрации наклон кривой уменьшается. Это можно объяснить тем, что при малых концентрациях сульфат магния полностью диссоциирует на ионы и эти ионы до концентрации $\approx 1,5\%$ не взаимодействуют между собой. Поэтому толщины гидратных оболочек и поляризуемости этих гидратированных ионов до указанной концентрации остаются постоянными и тем самым, как следует из формулы (IV.9), в этой области угловой коэффициент $\text{tg}\varphi$ не будет зависеть от концентрации. При указанных концентрациях из-за сильной разбавленности

раствора ростом плотности раствора можно пренебречь. При дальнейшем росте концентрации толщина гидратной оболочки $\approx r_{H_2O}$ и соответственно, поляризуемости этих гидратированных ионов $\alpha_{Mg^{2+}}^*$ и $\alpha_{SO_4^{2-}}^*$, а также плотность раствора ρ становятся зависимыми от c . Когда начинает проявляться взаимодействие ионов между собой, гидратные оболочки ионов начинают разрушаться, уменьшаются поляризуемости гидратированных ионов ($\alpha_{Mg^{2+}}^*$, $\alpha_{SO_4^{2-}}^*$), что проявляется в уменьшении углового коэффициента в вышеуказанной зависимости (рис. IV.4). По перегибу графика зависимости отношения $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ от концентрации электролита c можно определить пороговую концентрацию взаимодействия ионов между собой в данном растворе.

Учитывая значения параметров $r_{Mg^{2+}} = 65$ пм, $r_{SO_4^{2-}} = 150$ пм, $r_{H_2O} = 140$ пм, $\alpha_{H_2O} = 1,45 \cdot 10^{-30}$ м³, $\rho \approx 10^3$ кг/м³, $M_{MgSO_4} \approx 0,12$ кг/моль, взятых из литературы [110 - 113] и входящих в формулу (IV.17), по угловому коэффициенту линейного участка графика, представленного на рис. IV.4, определена сумма чисел гидратации ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} в водном растворе сульфата магния для следующих концентраций: $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} \approx 21,71$ для концентраций $c < 1,5\%$, $tg\varphi = 0,0559$ и $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} \approx 7,46$ для концентраций $1,5\% < c < 2\%$, $tg\varphi = 0,0224$. Отметим, что концентрация $c_0 = 1,5\%$ является пороговой концентрацией взаимодействия ионов в водном растворе сульфата магния.

В [114] приведены значения чисел гидратации разных ионов определенных разными методами, где число гидратации для соли $MgCl_2$ (что примерно равно числу гидратации иона Mg^{2+}) по данным [115] найдено равным 16-17. В [116] авторы методом функционала плотности для числа гидратации иона Mg^{2+} получили 18. В работе [117] из концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии молекул воды в растворах H_2SO_4 определено число гидратации иона SO_4^{2-} - 6. Сравнение значения суммы чисел гидратации ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} , взятых из [115] и [117 - 119] с полученными нами результатами при концентрациях $c < 1,5\%$, $tg\varphi = 0,0559$ показывает удовлетворительное согласие: $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} = 16 + 6 = 22$.

Числа гидратации ионов в водных растворах солей KOH, KCl, KI, KIO₃ по данным рефрактометрии. Показатели преломления

разбавленных водных растворов солей калия КОН, КСl, КI, КIО₃ были измерены рефрактометрическим методом в интервале концентраций $0 < c < 5\%$. Если пренебречь концентрационной зависимостью поляризуемости и чисел гидратации ионов, что можно сделать при малых концентрациях растворимого вещества, то отношение $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ представляет из себя линейную функцию концентрации: $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = A + Bc$. Полученные из эксперимента значения параметров А и В для исследованных при температуре 25°C водных растворов (кроме водного раствора КОН) оказались следующими: для всех растворов $A = 0,20422$, а значения В для КСl $B \approx 0,09$, для КI $B \approx 0,055$, а для КIО₃ $B \approx 0,073$.

График зависимости отношения $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ от c для водного раствора КОН представлен на рис. IV.5. Видно что, для КОН линейность концентрационной зависимости $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ не выполняется. Для КОН пороговая концентрация взаимодействия ионов равна $c_0 = 3\%$. На рис. IV.6 указан график зависимости суммы чисел гидратации иона калия и анионов ОН⁻, Сl⁻, I⁻, IО₃⁻ от суммы радиусов иона калия и соответствующих анионов, построенного по таблице IV.7. Для проведения сравнений эти числа гидратации были определены при одинаковой молярной концентрации растворов ($\approx 0,27$ моль/л).

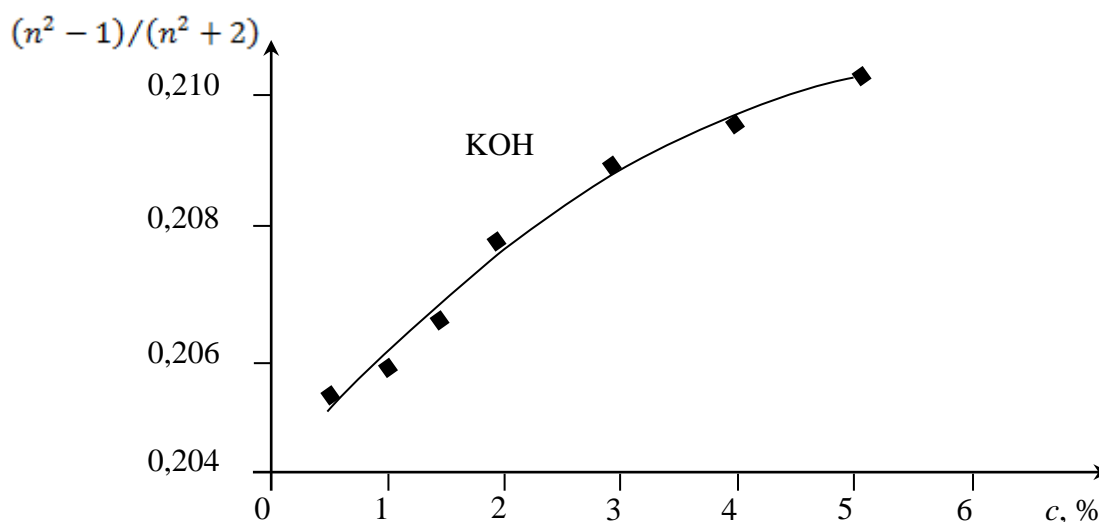


Рис. IV.5. Зависимость отношения $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ от концентрации КОН в системе КОН + вода

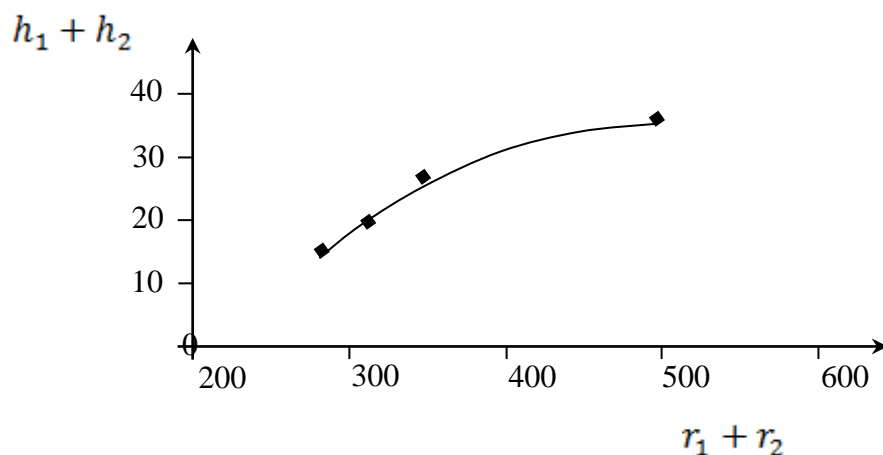


Рис. IV.6. Зависимость суммы чисел гидратации иона калия и анионов OH^- , Cl^- , I^- , IO_3^- от суммы радиусов иона калия и соответствующих анионов

Таблица IV.7.

Сумма чисел гидратации иона калия и анионов OH^- , Cl^- , I^- , IO_3^- при концентрации 0,27 моль/л и температуре 25°C

Вещество	r_1+r_2 , пм	h_1+h_2
КОН	273	14,5
КСl	314	19,6, 21,01 [9]
Кl	347	26,1, 22,71 [9]
КlO ₃	488	34,4

Через h_1 обозначено число гидратации ионов калия, а через h_2 – числа гидратации анионов OH^- , Cl^- , I^- , IO_3^- соответственно. Видно, что с ростом радиусов анионов сумма чисел гидратации ионов растет. Если число гидратации ионов калия во всех случаях принимать одинаково, то увеличение суммы можно объяснить ростом площади поверхности анионов с ростом их радиусов. Несмотря на одинаковость зарядов всех анионов, в данном случае основную роль играет стерический фактор: с ростом радиусов анионов возникают новые позиции для размещения водных молекул на поверхности аниона и числа гидратации анионов растут по следующей последовательности: OH^- , Cl^- , I^- , IO_3^- . Значения чисел гидратации исследованных анионов, вычисленных по предложенному методу при принятии числа гидратации иона калия равным 4 [112, 120],

приведены на рис. IV.7 и в таблице IV.8. Тут же указаны числа гидратации этих ионов, взятых из литературы [113] для проведения сравнения.

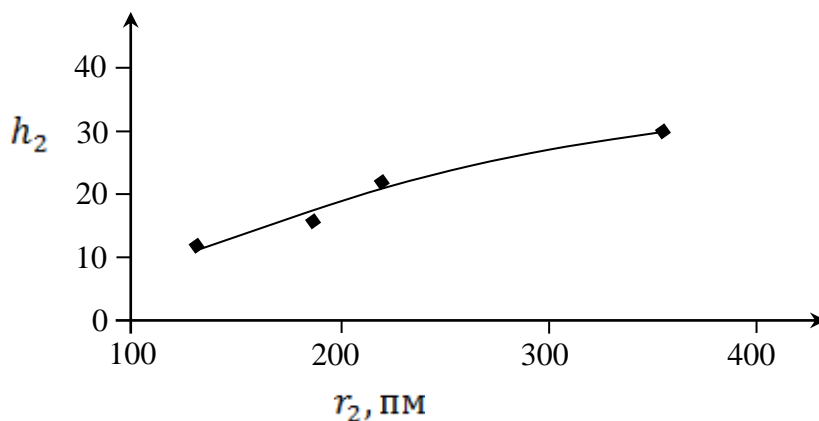


Рис. IV.7. Зависимость чисел гидратации анионов OH^- , Cl^- , I^- , IO_3^- от радиуса соответствующих анионов

Таблица IV.8.

Числа гидратации анионов OH^- , Cl^- , I^- , IO_3^- при концентрации 0,27 моль/л и температуре 25°C

Анион	r_2 , пм	h_2
OH^-	140	10,5
Cl^-	181	15,6
I^-	216	22,1
IO_3^-	355	30,4

Как можно увидеть, наблюдается удовлетворительная корреляция между нашими и литературными данными. В работе [114] показано, что гидратация ионов, присутствующих в воде, сильно влияют на валентные полосы комбинационного рассеяния воды и сила влияния анионов увеличивается в ряду: $\text{F}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- \approx \text{NO}_3^-$, что согласуется с результатами, полученными нашим методом.

«Ион-дипольная» модель определения числа гидратации. Числа гидратации каждого иона можно оценить предлагаемой нами, простой «ион-дипольной» моделью. В этой модели ион с гидратной

оболочкой представляется в виде, как указано на рис. IV.8. В равновесном состоянии (месторасположение диполя на рисунке показано пунктирной линией) потенциальная энергия данного диполя в поле иона и остальных диполей $W = -p_d E(r)$ уравнивается с его кинетической энергией $\approx \frac{5}{2}KT$:

$$-\frac{p_d}{\varepsilon} \left(\frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - \frac{h_i q_d}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \right) = \frac{5KT}{2} \quad (\text{IV.18}),$$

где h_i – число гидратации иона, $r = r_i + r_{O^{2-}} + l_d/2$ – расстояние между центрами иона и молекулой воды гидратной оболочки в равновесном положении, r_i – радиус рассматриваемого иона, $r_{O^{2-}}$ – радиус иона O^{2-} , $l_d = p_d/q_d$ – длина диполя воды, p_d – дипольный момент молекулы воды, $q_d = 2e$ – заряд диполя воды, q_i – заряд рассматриваемого иона, e – элементарный заряд, ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость раствора, K – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Из уравнения (IV.18) можно определить число гидратации иона:

$$h_i = \frac{q_i}{q_d} + \frac{10\pi\varepsilon\varepsilon_0 KT (r_i + r_{O^{2-}} + p_d/(2q_d))^2}{p_d q_d} \quad (\text{IV.19}).$$

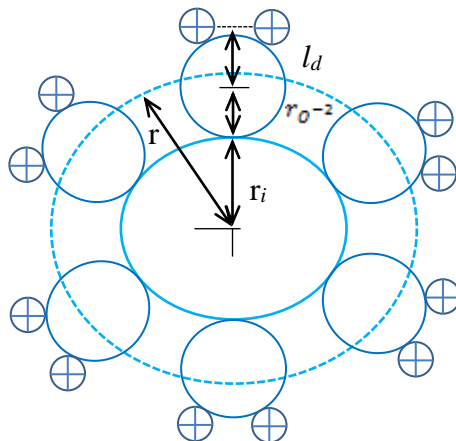


Рис. IV.8. Ион с гидратной оболочкой

Расчет значения чисел гидратации ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} в водном растворе по формуле (IV.19) ($r_{Mg^{2+}} = 65 \text{ пм}$, $r_{O^{2-}} = 140 \text{ пм}$, $p_d = 6,13 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, $\varepsilon \approx 81$, $T \approx 300 \text{ К}$) давал следующие значения: $h_{Mg^{2+}} = 3,4$, $h_{SO_4^{2-}} = 5,3$, $h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} = 8,7$. Последнее значение суммы чисел гидратации ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} удовлетворительно согласуется со значением этой суммы

определенным вышеуказанным рефрактометрическим методом при концентрациях $1,5\% < c < 2\%$, $tg\varphi = 0,0224: h_{Mg^{2+}} + h_{SO_4^{2-}} = 7,46$. Это означает что, уже при указанных концентрациях гидратные оболочки ионов становятся однослойными, как в «ион-дипольной» модели. Вычисленные по формуле (IV.19) значения чисел гидратации для ионов K^+ и Na^+ также хорошо согласуются со значениями чисел гидратации этих ионов определенными по скорости диффузии через мембрану Бринтцимигером [112]: $h_{K^+} = 4,56$, $h_{Na^+} = 3,57$.

Литература

1. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. – М.: «Наука», 1976, 256 с.
2. Каблуков И.А. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии. М., 1891
3. Соловьев Ю.И. О неопубликованной работе В.А. Кистяковского «Гипотеза Планка – Аррениуса». – Ж. физ. химии, № 30, 1956, с. 1910 – 1915
4. Курнаков Н.С. О влиянии гидратации на растворимость. – ЖРФХО, № 26, 1894, с. 363 – 375
5. Bernal J.D., Fowler R.H. A Theory of Water and Ionic Solution? With Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. - J. Chem. Phys., Nr. 1, 1933, p. 515 - 548; Успехи физ. наук, № 14, 1934, с. 586
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: – Изд. АН СССР, 1957, 179 с.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968
8. Cox W.M., Wolfenden G.H. The Viscosity of Strong Electrolytes Measured by a Differential Method. – Proc. Roy. Soc., A145, 1934, p. 476 – 488
9. Suhrmann R., Breyer F. – Z. phys. Chem., B20, 1933, p. 17 – 53
10. Suhrmann R., Breyer F. – Z. phys. Chem., B23, 1933, p. 193 – 212
11. Воскресенская Н.К., Янковская Г.Н. Об отражении квазикристаллической структуры водных соляных растворов. – Изв. АН СССР, ОХН, 1945, с. 3 – 13
12. Капустинский А.Ф. Журн. общ. химии, № 12, 1942, с. 186
13. Капустинский А.Ф. ДАН, № 28, 1940, с. 149; № 30, 1941, с. 619

14. Мищенко К.П. Журн. Физ. химии, т.26, 1957, с. 1736
15. Bockris J.O.M. Quart. Rev., v.3, 1949, p. 672
16. Bockris J.O.M. Ionic Solvation. - Quart. Rev., v.3, 1949, p. 173 – 180
17. Ulich H., Eucken-Wolf Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys., v.6, Nr. 2, 1933
18. Darmois E. J. chim. phys., v. 43, 1946
19. Mukherjee H. Indian J. Phys., v.23, 1949, p. 503
20. Mukherjee H. Indian J. Phys., v.24, 1950, p. 137
21. Levy A.L. J. Chem. Phys., v.21, 1953, p. 636
22. Darmois E. J. phys. et. rad., v.2, 1941
23. Darmois G. G. r., v.240, 1955, p. 1941
24. Семенченко В.К. Журн. неорг. химии, т.1, 1956, с. 1131
25. Azzam A.M. Zs. Elektrochem., v.58, 1954, p. 889
26. Самойлов О.Я. О гидратации ионов в водных растворах. – Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 1953, с. 242 – 249
27. Eley D., Evans M. Trans. Faraday Soc., v.34, 1938, p. 1093 – 1112
28. Moelwyn-Hughes E.A. Proc. Cambr. Phil. Soc., v.45, 1949, p. 477
29. Epstein L.E., Powers M.D. J. Phys. Chem., v.57, 1953, p. 336
30. Самойлов О.Я. Об аддитивном действии ионов на вязкость воды. - Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 1945, с. 30 – 34
31. Тихомиров В.И. О действии ионов на взаимную упорядоченность молекул воды в водных растворах. – Ж. структ. химии, № 4, 1963, с. 521 – 526
32. Frank H.S., Evans M.W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems. – J. Chem. Phys., v.13, 1945, p. 507 – 532
33. Пасынский А. Сжимаемость и сольватация растворов электролитов. – Ж. физ. химии, № 11, 1938, с. 606 – 628
34. Frank H.S., Wen W.Y. III. Ion-Solvent Interaction. Structural Aspects of Ion-Solvent Interaction in Aqueous Solutions: a Suggested Picture of Water Structure. – Disc. Faraday Soc., v. 24, 1957, p. 133 – 140
35. Хомутов Н.Е. О величинах радиусов гидратированных ионов. – Ж. физ. химии, № 30, 1956, с. 2160 – 2163
36. Feats F.S., Ives D.J.G. The Ionization Functions of Cyanoacetic Acid in Relation to the Structure of Water and the Hydration of Ions and Molecules. – J. Chem. Soc., 1956, p. 2798 – 2812
37. Мищенко К.П. Сольватация ионов в растворах электролитов. I. – Ж. физ. химии, № 26, 1952, с. 1738 – 1760
38. Мищенко К.П., Сухотин А.М. Граница полной сольватации и строение концентрированных растворов электролитов. – Изв. сектора платины ИОНХ, АН СССР, № 26, 1951, с. 203 – 207

39. Мищенко К.П. Структура растворителя и термодинамические свойства растворов электролитов в воде, метиловом спирте и ацетоне. – Сб. «Водородная связь». М.: «Наука», 1964, с. 40 – 49
40. Шкодин А.М. Аномальная проводимость электролитов и сольватация ионов. – Укр. хим. ж., № 26, 1960, с. 565 – 572
41. Лященко А.К. Ж. структ. химии, № 9, 1968, с. 781 – 787
42. Satoh T. A Simple Model of Aqueous Solution of Strong Electrolyts. – J. Phys. Soc. Japan, v.15, 1960, p. 1134 – 1135
43. Гуриков В.Ю. Взаимная ориентация молекул воды в ионных растворах и высаливание неэлектролитов. – Ж. структ. химии, № 1, 1960, с. 286 – 304
44. Дракин С.И. Геометрическая модель ионного раствора. – Ж. физ. химии, № 28, 1954, с. 1699 – 1700
45. Лященко А.К. Модель структуры водных растворов электролитов по данным плотности. В. сб.: Физическая химия растворов (под ред. Самойлова О.Я.), изд-во Наука, 1972, с. 5 – 12
46. Масимов Э.А., Прудько В.В. Растворы (монография). - Баку, 2011, 367 с.
47. Яшкичев В.И. Модель коллективного движения молекул воды в воде. I. Частота активированных смещений молекул. – Ж. структ. химии, № 10, 1969, с. 780 – 785
48. Ермаков В.И., Загорец Н.А. Исследование растворов высокочастотными методами. III. Характеристические кривые электрических измерительных ячеек и релаксационные явления в растворах. – Ж. физ. химии, № 36, 1962, с. 1632 – 1638
49. Ермаков В.И., Загорец Н.А. Исследование растворов высокочастотными методами. IX. О роли ионной атмосферы в формировании структуры растворов электролитов, влияние температуры на структуру растворов электролитов. - Ж. физ. химии, № 38, 1964, с. 2968 – 2971
50. Загорец Н.А., Ермаков В.И., Грунуа А.И. Исследование растворов высокочастотными методами и методом ядерного магнитного резонанса. XII. К механизму образования сольватных оболочек. Влияние температуры на структуру растворов электролитов. - Ж. физ. химии, № 39, 1965, с. 1552 – 1555
51. Pauling L. J. Chem. Soc. A, 1948, p. 1461
52. Микулин Г.И. - ЖФХ, 1959, т.35, № 11, с. 242
53. Михайлов Н.А. - ЖФХ, 1955, т.29, № 13, с. 213
54. Измайлов Н.А., Кругляк Ю.А. ДАН СССР, 1960, т. 134, № 6, с. 1390 – 1393

55. Бирюков Н.Д. Изв. СО АН СССР, 1982, т.8, № 40, с. 124
56. Буслаева М.Н., Самойлов О.Я. – Ж. структ. химии, 1963, т.4, № 4, с. 502 – 506
57. Яшкичев В.И., Самойлов О.Я. – Ж. структ. химии, 1962, т.3, № 2, с. 211 – 212
58. Матяш И.В., Яшкичев В.И. – Ж. структ. Химии, 1964, т.5, № 1, с. 13 – 16
59. Столыпин В.Ф., Кесслер Ю.М. - ЖФХ, 1964, т.56, № 7, с. 1642 – 1646
60. Столыпин В.Ф., Кесслер Ю.М. - ЖФХ, 1965, т.59, № 8, с. 1960 – 1964
61. Хиппель П., Шлейх Т. – М.: Мир, 1973, с. 320 – 480
62. Uberreiter K. Change of water structure by solvents and polymers. - Colloid polymer Science, 1982, v.260, Nr. 1, p. 37 – 45
63. Tedros T.F. J. Colloid Interface, 1974, v.46, Nr. 3, p. 528 – 540
64. Washburn E.W., Millard E.B. The Ionic Hydration and Transference Numbers of Cesium Chloride. – J. Am. Chem. Soc., v.37, 1915, p. 694 – 699
65. Baborovsky G. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenhydratation. – Z. phys. Chem., v.129, 1927, p. 129 – 160
66. Nernst W. Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen. I. – Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math-phys., v.1, 1900, p. 68 – 69
67. Rutgers A.J., Hendrikt J. Ionic Hydration. – Trans. Faraday Soc., v.58, 1962, p. 2184 – 2191
68. Загорец П.А. Исследование сольватации и структуры растворов электролитов. – Докт. дисс. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1969
69. Алешко - Ожевский Ю.П. Вопросы разделения ионов в молекулярно-кинетической теории высаливания. – Канд. дисс. М., ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР, 1970
70. Конуэй В.Е., Бокрис Дж. О'М. Сольватация ионов. – Сб. «Некоторые проблемы современной электрохимии». М., ИЛ, 1958, с. 63 – 124
71. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966
72. Самойлов О.Я., Маленков Г.Г. Количественная характеристика ближней гидратации некоторых ионов в разбавленных водных растворах. – Ж. структ. химии, № 8, 1967, с. 618 – 622
73. Зайцев А.А., Афанасьев В.Н. 9-я Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Тезисы докладов, Плес: изд-во Института химии растворов РАН, 2004, с. 397 – 398

74. Иванов В.М., Семененко К.А., Прохорова Г.В., Симонов Е.Ф.. Аналитическая химия натрия. - М.; Наука, 1986
75. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. Киев, изд-во Киевск. госуд. Унив., 1966, 123 с.
76. Радченко И.В., Рысс А.Н. Ж. структур. химии, № 6, 1965, с. 771 – 773
77. Ионов В.И., Мазитов Р.К. Ж. структур. химии, № 7, 1966, с. 184 – 186
78. Дракин С.И. Расстояния Me – H₂O в кристаллогидратах и радиусы ионов в водном растворе. - Ж. структур. химии, № 4, 1963, с. 514 – 520
79. Тихомиров В.И. Средние координационные числа ионов в водных растворах как мера ближней гидратации. - Ж. структур. химии, № 3, 1962, с. 622 – 664
80. Фишер З.И. О связи структуры одноатомных жидкостей со структурой кристаллов. – Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо, № 6, 1960, с. 76 – 80
81. Фишкис М.Я., Соболева Т.Е. Ж. структур. химии, т.15, № 2, 1974, с. 186 – 192
82. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энц., т.1, 1988, 624 с.
83. Самойлов О.Я. Общие вопросы теории гидратации ионов в водных растворах. В сб. Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967, с. 31 – 41
84. Ястремский И.С., Самойлов О.Я. Стабилизация структуры водных растворов молекулами неэлектролита и диэлектрическая проницаемость. - Ж. структур. химии, № 4, 1963, с. 844 – 849
85. Самойлов О.Я. К теории температурной зависимости координационных чисел ионов в водных растворах. – Докл. АН СССР, № 121, 1958, с. 1043 – 1044
86. Самойлов О.Я. Координационное число и трансляционное движение частиц в водных растворах электролитов. - Докл. АН СССР, № 126, 1959, с. 330 – 333
87. Крестов Г.А., Абросимов В.К. Термодинамическая характеристика связанных с гидратацией ионов структурных изменений воды при различных температурах. – Ж. структур. химии, № 5, 1964, с. 510 – 516
88. Равдель А.А., Порай-Кошиц А.Б. Тезисы докладов 1-й Менделеевской дискуссии. Л., «Химия», 1968, с. 14
89. Ионов В.И., Мазитов Р.К. Температурная зависимость влияния ионов на вращательную подвижность молекул воды в водных растворах. - Ж. структур. химии, № 9, 1968, с. 895 – 896

90. Буслаева М.Н., Самойлов О.Я. Координационные числа некоторых ионов в водных растворах и их температурная зависимость. – Ж. структур. химии, № 2, 1961, с. 551 – 557
91. Неволлина Н.А., Самойлов О.Я., Сейфер А.Л. Зависимость ближней гидратации катионов Na^+ , K^+ , и NH_4^+ от давления. – Ж. структур. химии, № 10, 1969, с. 203 – 207
92. Horne R.A. A Modification of Walden's Rule Applicable to the Electrical Conductance of Aqueous Electrolytic Solutions under Pressure. – Nature, v.200, 1963, p. 418 – 419
93. Washburn E.W. The Hydration of Ions Determined by Transference Experiments in the Presence of a Non-electrolyte. – J. Am. Chem. Soc., v.31, 1909, p. 322 – 325
94. Шейнкер Н.С., Нейман Р.Э., Жиров Г.А. Метод изучения сольватации и агрегации вещества. – Ж. физ. химии, № 6, 1935, с. 145 – 151
95. Bingham E.C. Fluidity of Electrolytes. – J. Phys. Chem., v.45, 1941, p. 88 – 903
96. Fajans K., Johnson O. Apparent Volumes of Individual Ions in Aqueous Solution. – J. Am. Chem. Soc., v.64, 1942, p. 668 – 678
97. Финкельштейн Б.Н. Вязкость растворов электролитов. – Усп. Химии, № 12, 1940, с. 472 – 479
98. Jones G., Talley S.K. The Viscosity of Aqueous Solutions as a Function of the Concentration. – J. Am. Chem. Soc., v.55, 1933, p. 624 – 642
99. Jones G., Fornwalt H.J. The Viscosity of Solutions of Salts in Methanol. – J. Am. Chem. Soc., v.57, 1935, p. 2041 – 2045
100. Sutherland W. The Molecular Constitution of Water. – Phil. Mag., v.50, 1900, p. 460 – 489
101. Фалькенхаген Г. Электролиты. Л.: ОНТИ – Химтеорет., 1935
102. Фалькенхаген Г. Электролиты. Л.: ОНТИ – Химтеорет., 1935
103. Frank H.S. Local Dielectric Constant and Solute Activity. A Hydration Association Model for Strong Electrolytes. – J. Am. Chem. Soc., v.63, 1941, p. 1789 – 1799
104. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. О рефрактометрическом определении чисел гидратации ионов в разбавленных водных растворах электролитов. – Междун. журн. прикл. и фунд. исслед, № 3, 2015, с. 181 – 185
105. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа. 1977, 448 с.

106. Bottcher C.J.F., Bordewijk P. Theory of Electric Polarization. Amsterdam: Elsevier, 1992
107. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976, 926 с.
108. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. Abs. XVI Inter. Conf. Chem. Thermodynamics in Russia. Suzdal: 2007, v.1, p. 239 – 240
109. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. Рефрактометрическое определение числа гидратации ионов в разбавленных водных растворах сульфата магния. – Журн. Физ. химии, 2012, т.86, № 3, с. 470 – 472
110. Полинг Л. Общая химия. М.: Наука, 1974, 683 с.
111. Кемпбел Дж. Современная общая химия. М.: Мир, т.1, 1975
112. Картмелл Э., Фоулз Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Мир, 1979
113. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: 3 изд., 1971, 490 с.
114. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд. иностр. лит., 1963, 113 с.
115. Barnartt S. Quart. Rev., v.7, 1930, p. 84
116. Pavlov M., Siegbahn P.E.M., Sandstrom M. – J. Phys. Chem. A., v. 102, 1998, p. 219
117. Таныгина Н.А., Журавлева Н.Е., Севрюгина В.А. Структура и динамика молекулярных систем. 2003, с. 273
118. Балданов М.М. Докл. АН СССР, т. 308, № 1, 1989, с. 106
119. Балданов М.М., Балданова Д.М., Жигжитова С.Б., Танганов Б.Б. Докл. АН ВШ России, Вып. 2, 2006, с. 32
120. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. XV Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 2008, с. 110

ГЛАВА V

СТРУКТУРНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

§5.1. Структурная температура по Берналу и Фаулеру

Введенные в воду вещества изменяют её структуру, и вследствие этого изменяется роль воды в процессах, происходящих в водной среде. Следует особо подчеркнуть, что под понятием «структура воды» подразумевается совокупность молекулярного уровня параметров, таких как, средняя кинетическая энергия молекул воды (температура), энергия, длина, плотность и пространственное распределение (ориентация) водородных связей. Поэтому, можно считать, что «структурная температура» является одним из параметров, который может характеризовать влияние вещества на структуру (или термодинамическое состояние) воды. Этот параметр впервые был введен и использован Дж. Берналом и Р. Фаулером в первой половине XX века [1]. Структурную температуру они определяли следующим образом:

а) все вещества изменяют структуру воды и вследствие этого изменяются физические и физико-химические свойства (показатель преломления, вязкость, плотность и т.д.) воды;

б) с другой стороны те же физико-химические свойства воды могут быть изменены повышением и понижением температуры воды.

Из вышесказанного следует [2], что для водного раствора какого-либо вещества с концентрацией C_1 можно найти такую температуру T_1 , при которой заданное свойство (параметр) для чистой воды было одинаково значением этого параметра для водного раствора с концентрацией C_1 при комнатной температуре. Эту температуру Бернал и Фаулер [1] определяли как структурной температурой водного раствора веществ с концентрацией C_1 .

Для примера, допустим, что при комнатной температуре ($t=20^\circ\text{C}$) вязкость 10%-ного водного раствора этанола равна $\eta_0=1,538$ мПа·сек. Такой же вязкостью чистая вода обладает при температуре $t=2^\circ\text{C}$. Поэтому, можно сказать, что структурная температура 10%-ного водного раствора этанола при $t=20^\circ\text{C}$ равна $t_{\text{стр}} \approx 2^\circ\text{C}$. Несмотря на простоту и ясность понятия структурной температуры, введенная

Берналом и Фаулером [1], она имеет некоторые весьма существенные недостатки. Во-первых, физический смысл структурной температуры по Берналу и Фаулеру не совсем понятен. Во-вторых, механизмы (природа) изменения свойств воды при введении в неё какого-либо вещества и при изменении температуры воды могут сильно отличаться друг от друга [2].

Итак, в то время как, при введении вещества в воду изменение её структуры или образование новой структуры раствора определяется взаимодействием между молекулами вещества и молекулами воды и размерами этих молекул, при изменении температуры воды, т.е. при изменении средней кинетической энергии молекул, образование новой структуры обуславливается изменением межмолекулярных взаимодействий в воде.

Несмотря на то, что в обоих случаях образованные структуры несут одинаковый макрохарактер, эти структуры не адекватны.

С другой стороны, величина структурной температуры по Берналу и Фаулеру зависит от того, какая температура выбрана в качестве комнатной температуры.

И наконец, в вышесказанном смысле структурная температура не всегда может быть определена экспериментально. Например, при $t=2^{\circ}\text{C}$ вязкость 30%-ного водного раствора этанола равна $\eta=2,71$ мПа·сек. Однако, вязкость чистой воды ни при каких температурах не может принимать столь высокое значение вязкости. Отсюда вытекает, что 30%-ный водный раствор этанола не имеет структурной температуры. И это делает бессмысленным понятие «структурная температура» по Берналу и Фаулеру. Таким образом понятие «структурная температура» по Берналу и Фаулеру не нашло своего развития.

§5.2. Структурная температура по Уберрейтеру

Понятие «структурная температура» было использовано Уберрейтером в 80-х годах XX столетия [3]. Он из имеющихся в научной литературе многочисленных эмпирических формул для температурных зависимостей вязкости жидкостей выбрал формулу Вогеля

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (\text{V.1})$$

и по этой формуле вычислил параметр T_0 для водных растворов

некоторых низкомолекулярных соединений. Здесь $\eta(T)$ – вязкость жидкости при температуре T , A и B – константы, физический смысл которых станет ясно позже. Как видно из формулы Вогеля, $T=T_0$ – эта температура, при которой вязкость жидкости становится бесконечно большой. Уберрейтер с этой точки зрения температуру T_0 назвал температурой полного структурирования или структурной температурой и придал новый смысл этому понятию.

Следует отметить, что формула Вогеля очень напоминает температурную зависимость вязкости жидкостей, полученной теоретически Френкелем и Эйрингом [4 - 6]:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (V.2).$$

Здесь ΔG – свободная энергия активации вязкого течения молекул жидкости, R – универсальная газовая постоянная, η_0 – вязкость жидкости при бесконечно большой температуре (критической температуре), величина которой одного порядка вязкости газов ($\eta_0 \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ Па·сек). Сравнение формул (V.1) и (V.2) показывает, что постоянная A в (V.1) равна η_0 , а постоянная B , как будет ясно в дальнейшем, является параметром, связанным со свободной энергией активации ΔG .

Опыт показывает, что при малых температурных изменениях значения вязкости воды хорошо согласуется со значениями вязкости воды вычисленными формулой Френкеля (V.2), так как экспоненциальная кривая, проходящая через экспериментальные точки достаточно достоверно (коэффициент корреляции линии близка к единице). Однако при больших температурных изменениях экспериментальные значения вязкости жидкости отклоняется от формулы Френкеля все больше и больше и коэффициент корреляции экспоненты уменьшается [2]. Вышесказанное отражено в таблице V.1, где приведены значения вязкости для бидистиллированной воды в широком интервале температур (5-100°C) [7,8].

Например, если аппроксимировать в формуле Френкеля линию, соответствующих первым пяти экспериментальным точкам, коэффициент корреляции будет $R^2=0,9964$, тогда как при учете всех экспериментальных точек (5-100°C) значение коэффициента корреляции будет $R^2=0,9954$. Ясно, что при нормальном выборе аппроксимации при увеличении количества экспериментальных точек коэффициент корреляции должен расти и приблизиться к единице.

Таблица V.1.

t, °C	5	10	15	20	25	30	35
η, мПа·сек	1,519	1,37	1,338	1,002	0,89	0,793	0,719
t, °C	40	45	50	55	60	65	70
η, мПа·сек	0,653	0,596	0,547	0,504	0,467	0,434	0,405
t, °C	75	80	85	90	95	100	—
η, мПа·сек	0,379	0,355	0,334	0,315	0,298	0,282	—

Физической причиной различия в значениях вязкости воды определенными из опыта с вычисленными по формуле Френкеля при больших температурных изменениях является изменение от температуры активационных параметров (энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) активации вязкого течения), определяющие свободную энергию активации (ΔG). Таким образом, свободная энергия активации вязкого течения определяется не как

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (V.3),$$

а как

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (V.4).$$

Такая фактическая температурная зависимость термодинамических параметров, по-видимому, связана с тем, что в теории Френкеля не учтены, приводящие к структурированию жидкости, различного рода взаимодействия между молекулами жидкости [2].

Учитывать все эти межмолекулярные взаимодействия, не учтенные теорией Френкеля (описывающая бесструктурную жидкость), можно, заменив в экспоненте формулы (V.2) T на $T - T_0$ и выбрав T_0 таким образом, что экспериментальные точки совпали с кривой, полученной формулой Френкеля (или наоборот). Добавленный параметр был назван Уберрейтером структурной температурой жидкости. По форме введения и как увидим позже по величине для чистой воды $T_0 = 145^\circ\text{K}$, очевидно, что структурная температура является фиктивным параметром. Однако, введение этого параметра оказалось полезным в том смысле, что дело не в

точном знании величины структурной температуры, а в том, что знание направления и степень её изменения свидетельствует о влиянии добавленных соединений на структуру жидкости – структурирует или деструктурирует жидкость добавленные в неё соединения и насколько эта структура изменяется уже количественно.

Если под влиянием какого-то соединения, добавленное в жидкость (в воду), увеличивается структурная температура, то это означает, что жидкость структурирована, т.е. та температура, при которой произошли полное замораживание всех степеней свободы (вязкость бесконечна $\eta=\infty$) повышена по сравнению со значением структурной температуры чистой воды. Если под влиянием введенного в воду вещества структурная температура понижается по сравнению со структурной температурой чистой воды, это означает, что вещество в некоторой степени разрушила структуру жидкости и замораживание всех степеней свободы наступает при более низких температурах.

Необходимо отметить, что жидкости, для которых структурная температура равна нулю, т.е. температурная зависимость хорошо описывается теорией Френкеля, называются свободными жидкостями и наоборот, жидкости, имеющие определенную внутреннюю структуру, называются несвободными и жидкостями структурными.

Уберрейтер для интерпретации использовал тот факт, что небольшое количество спиртов оказывают структурирующее действие на воду. Действительно, как видно из концентрационной зависимости структурной температуры (рис.V.1), с ростом концентрации этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в воде до концентраций 20-30% T_0 системы растет и при дальнейшем увеличении концентрации монотонно падает до 0°K (рис.V.1).

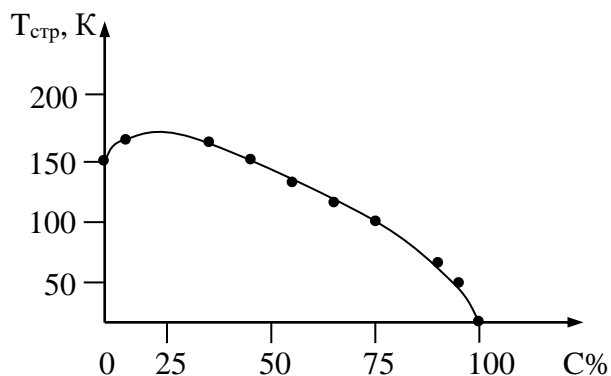


Рис. V.1. Зависимость структурной температуры водного раствора этанола от концентрации спирта

Примерно такая же экстремальная зависимость наблюдается на кривой вязкость – концентрация в растворах этанол – вода (рис. V.2) Однако, необходимо отметить, что не во всех случаях зависимости $T_{стр} - C$ и $\eta - C$ являются подобными. Другими словами, по изменению вязкости от концентрации растворов однозначно нельзя судить о характере изменения структуры системы.

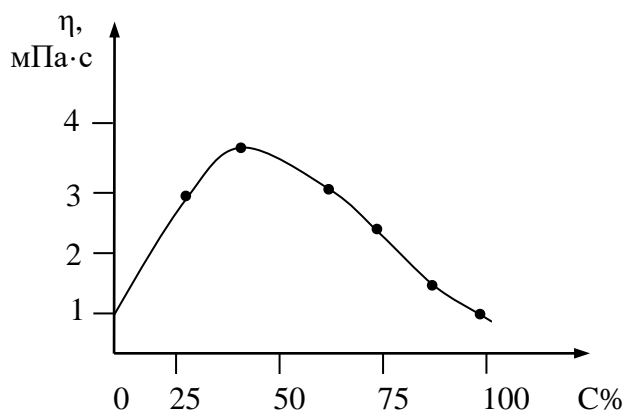


Рис. V.2. Зависимость вязкости водного раствора этанола от концентрации

§5.3. Определение структурной температуры

Уберрейтер вычислил структурную температуру растворов с помощью уравнения Вогеля. Допустим, при температурах T_1 и T_2 вязкость раствора принимает значения η_1 и η_2 . Тогда можно написать:

$$\eta_1 = \eta_0 \cdot e^{\frac{B}{T_1 - T_0}} \quad (V.5),$$

$$\eta_2 = \eta_0 \cdot e^{\frac{B}{T_2 - T_0}} \quad (V.6).$$

Решив эту систему уравнений относительно T_0 , находим:

$$T_0 = \frac{T_2 \ln \frac{\eta_2}{\eta_0} - T_1 \ln \frac{\eta_1}{\eta_0}}{\ln \eta_2 - \ln \eta_1} \quad (V.7).$$

В действительности нахождение структурной температуры с помощью произвольных двух точек не совсем корректно, так как найденное значение структурной температуры будет зависеть от выбора температур T_1 и T_2 . Поэтому обозначая через y и x выражения

$$y = T \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{V.8}),$$

$$x = \ln \eta \quad (\text{V.9}),$$

уравнение (V.7) можно преобразовать следующим образом:

$$T_0 = \frac{d(T \ln \frac{\eta}{\eta_0})}{d \ln \eta} = \frac{dy}{dx} \quad (\text{V.10}).$$

Таким образом, мы, для вычисления T_0 получаем более строгую формулу, где участвуют все экспериментальные точки (температуры).

Как было сказано выше, η_0 является вязкостью при очень высоких температурах и имеет порядок вязкости газов ($\eta_0 \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ мПа·сек). Значение η_0 можно выбрать таким образом, что зависимость $y(x)$ было максимально ближе к прямой линии. При таком условии для η_0 воды выбрано значение $\eta_0 = 2,73 \cdot 10^{-5}$ мПа·сек, что приводит к линейной зависимости в координатах $T \ln \frac{\eta}{\eta_0} - \ln \eta$ (рис. V.3).

Найденное таким способом значение структурной температуры для чистой воды оказалось равным $T_0^{H_2O} \approx 145^\circ\text{K}$.

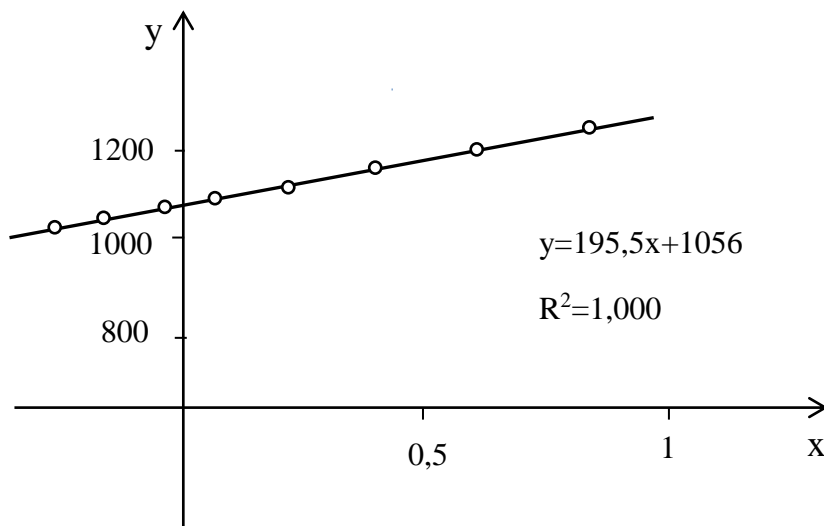


Рис. V.3.

Подставив выбранное значение η_0 и значение для структурной температуры для чистой воды, найденное из графика (рис. V.2), в формулу Вогеля, можно вычислить параметр B - связанной со свободной энергией активации вязкого течения.

Запишем уравнение (V.7) еще для двух температур (T_3 и T_4):

$$T_0 = \frac{T_4 \ln \frac{\eta_4}{\eta_0} - T_3 \ln \frac{\eta_3}{\eta_0}}{\ln \eta_4 - \ln \eta_3} \quad (V.11).$$

С каждого из уравнений (V.7) и (V.11) найдем значение η_0 и, приравняв эти значения получим:

$$T_0 = \frac{(T_4 \ln \eta_4 - T_3 \ln \eta_3) - (T_2 \ln \eta_2 - T_1 \ln \eta_1)}{(\ln \eta_4 - \ln \eta_3) - (\ln \eta_2 - \ln \eta_1)} \quad (V.12).$$

Недостатком этого метода вычисления T_0 является то, что значение T_0 в какой-то степени зависит от выбора температур T_1 , T_2 , T_3 , и T_4 и требует громоздких вычислений. В таблице V.2 приведены значения структурной температуры, вычисленные для различных четверок, и как следует из таблицы, эти значения несколько отличаются. Поэтому для определения значения структурной температуры целесообразно брать различные четверки температур, вычислить T_0 и затем определить среднее значение T_0 . Далее подставляя среднее значение для структурной температуры в вышеприведенные формулы можно определить значения параметров η_0 и B .

Таблица V.2.

$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{стр}}, ^\circ\text{K}$
5	35	65	95	146
10	20	70	40	155
5	25	45	65	153
10	30	60	80	148
15	40	75	100	142

К сожалению, Уберрейтер не учел изменения величин η_0 и B , хотя, связанный с активационной энергией вязкого течения параметр B можно было использовать для оценки энергетической структуры раствора и выяснить энергетическую эквивалентность структурных изменений, происходящих в жидкостях.

§5.4. Вычисление структурной температуры методом оптимизации

Недостатки, с которыми сталкиваемся при вычислении структурной температуры и активационных параметров вязкого течения, могут быть устранены с помощью метода оптимизации.

Для начала построим зависимость вязкости жидкости (η) от обратной температуры ($\frac{1}{T}$) (рис. V.4).

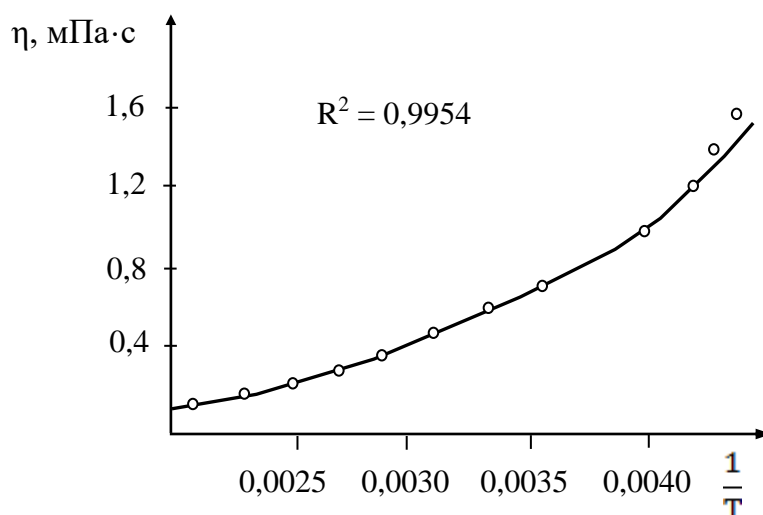


Рис. V.4

Как видно из графика, не все экспериментальные точки ложатся на кривую, построенную по Френкелю и Эйрингу (уравнение (V.2)) и коэффициент корреляции для кривой равен $R^2=0,9954$.

Если во всей области кривой зависимости $\eta \sim \frac{1}{T}$ экспериментальные точки распределялись бы одинаково по обе стороны кривой, тогда отклонение точек можно было бы отнести к погрешности опыта. Однако как видно из рисунка, отклонение экспериментальных точек от кривой $\sim e^{\Delta G/kT}$ носит систематический характер.

Как следует из рисунка, аналитическая кривая, выраженная формулой Френкеля-Эйринга, не описывает с достаточной точностью экспериментальные точки, которые отклоняются от теоретической при сравнительно низких температурах. Естественно предположить, что причина такого отклонения связана с изменением свободной энергии активации вязкого течения (ΔG) с температурой в рассмотренном интервале температур (в теории Френкеля

предполагается постоянство свободной энергии активации вязкого течения ΔG). При изменении температуры пространственная сетка водородных связей воды также изменяется: при увеличении температуры слабые водородные связи разрушаются, при уменьшении температуры, наоборот, их число увеличивается. В результате происходит систематическое отклонение экспериментальных точек от формулы Френкеля [2].

По этой причине возникает необходимость несколько изменить аппроксимационную функцию соответствующий кривой проходящей через экспериментальные точки. Действительно, если в знаменателе экспоненты формулы Френкеля заменить T на $T - T_0$ и построить зависимость вязкости не от $\frac{1}{T}$, а $\frac{1}{T - T_0}$, то кривая $\eta \sim \frac{1}{T - T_0}$ через экспериментальные точки будет проходить с большой степенью достоверности (рис. V.5). Далее с помощью компьютера находят такие значения T_0 , при котором коэффициент корреляции R^2 был бы максимальным, т.е. оптимизация проводится по коэффициенту корреляции.

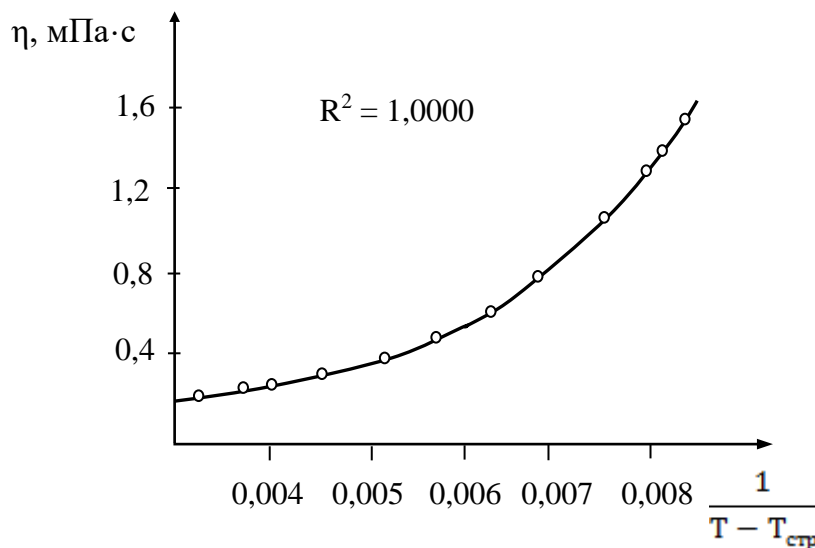


Рис. V.5

Например, для чистой воды максимальное значение коэффициента корреляции имеет место при $T_0 = 146^\circ\text{K}$. Непосредственный анализ, полученный методом оптимизации кривой, проходящей через экспериментальные точки позволяет определить значения T_0 , η_0 и параметра B в формуле Вогеля. Метод оптимизации в отличие от других методов имеет некоторые преимущества, поскольку при этом

участвуют все экспериментальные точки, тем самым обеспечивается наибольшая точность в определении значения структурной температуры T_0 .

Другим преимуществом этого метода является то, что при этом определение значения η_0 осуществляется легко и не требует длительных вычислений.

Следует отметить, что найденные значения η_0 зависят от природы раствора и даже от его концентрации. Этот полученный вывод больше согласуется с теорией Френкеля, так как в явном выражении η_0 в теории Френкеля содержится параметр, характеризующий данный раствор (данную жидкость).

§5.5. Определение энергетических параметров свободных жидкостей

Как было отмечено выше, при больших температурных изменениях температурная зависимость вязкости жидкостей отклоняется от закона Френкеля - Эйринга. В случае пренебрежения этим фактом, т.е. если предположить, что зависимость $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ является прямой линией, то тогда это означало бы, что в термодинамическом соотношении между активационными параметрами вязкого течения

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (V.13)$$

выполняется условие $\Delta H \neq f(T)$; $\Delta S \neq f(T)$, т.е. энтальпия активации и энтропия активации не зависят от температуры.

Ясно, что при этом условии угол наклона прямой зависимости $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ будет равен ΔH , а отрезок, отсеченный этой прямой на оси $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$, будет характеризовать ΔS :

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (V.14).$$

Легко видеть, что выбор множителя η_0 в формуле Френкеля не влияет на величину ΔH , однако, значения ΔS и ΔG , определяемые из (V.13), существенно зависят от выбора η_0 .

Ряд исследователей считают, что значение параметра η_0 для

всех жидкостей одинаково и равно $\approx 10^{-4}$ Па·сек. Такое предположение связано с тем, что вязкость жидкостей при температурах точки кипения также приблизительно равна 10^{-4} Па·сек.

Однако, следует отметить, что для всех жидкостей одинаковое значение η_0 брать не совсем корректно, потому что, в результате для разных жидкостей на зависимости $\eta - \frac{1}{T}$ аппроксимация всех экспериментальных точек к уравнению Френкеля – Эйринга, для η_0 получается значение $(\eta_0)_{\text{вода}} = 0,00211$ мПа·сек. При аппроксимации по уравнению Вогеля получается значение $(\eta_0)_{\text{вода}} = 0,028$ мПа·сек. Для 20%-ного водного раствора этанола эти значения η_0 также отличаются: $[\eta_0]^{\text{Фр}} = 0,00017$ мПа·сек, $[\eta_0]^{\text{Вог}} = 0,036$ мПа·сек, для 40%-ного водного раствора соответственно: $[\eta_0]^{\text{Фр}} = 0,00011$ мПа·сек, $[\eta_0]^{\text{Вог}} = 0,021$ мПа·сек. Следует обратить внимание на то, что значения η_0 полученные по Френкелю намного меньше значения η_0 предложенного и использованного Тагером (0,1 мПа·сек), а приблизительно одного порядка со значением η_0 полученным по формуле Вогеля (0,1 мПа·сек). Поэтому, авторы [2] использовали значения η_0 полученные аппроксимацией формулы Вогеля.

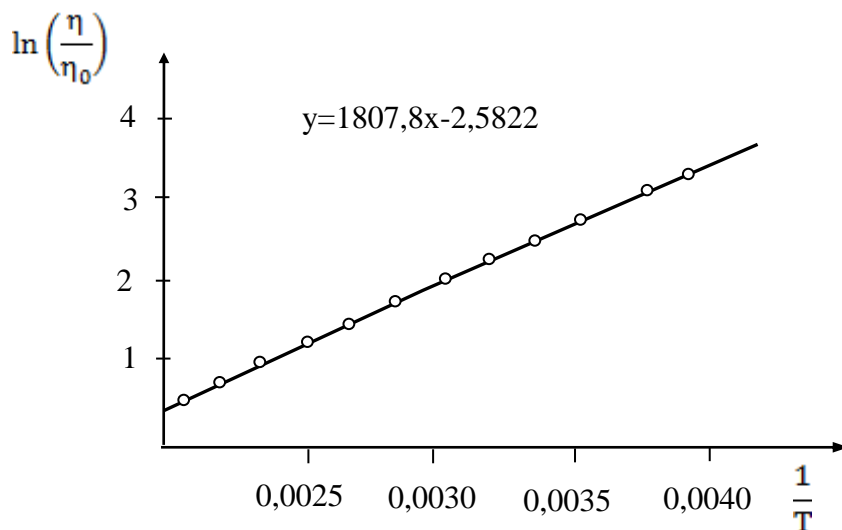


Рис. V.6

С другой стороны, отрезок, отсеченный на оси η при экстраполяции зависимости (линий) $\eta - \frac{1}{T}$ к оси η (ординат) дает значения η_0 , и степень достоверности нахождения η_0 зависит от степени достоверности прохождения кривой аппроксимации через

экспериментальные точки. Таким образом, для известного значения η_0 и при условиях $\Delta H \neq f(T)$ и $\Delta S \neq f(T)$ становится легко находить значения ΔH и ΔS и через термодинамическое соотношение (V.3) значения ΔG . Следует отметить, что значения ΔG могут быть определены непосредственно из уравнения Френкеля – Эйринга:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{V.15}).$$

Применим все вышесказанное для чистой воды. Из графика (рис. V.6) $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ для значения ΔH получаем:

$$\Delta H = 1807 \cdot K \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 15023 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx 15 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (\text{V.16}),$$

$$\Delta S = 21,46 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (\text{V.17}).$$

Используя формулы (V.15), (V.16) и (V.17) можно определить значение свободной энергии активации (в обоих случаях получается одинаковые значения). Значения ΔH , ΔS и ΔG при нескольких температурах приведены в таблице V.3.

Таблица V.3.

η_0 , мПа·сек	T, °К	293	313	333	353	373
По Вогелю 0,028	ΔG , Дж/моль	8725	8202	7802	7466	7175
	ΔH , Дж/моль	~15000				
	ΔS , Дж/моль·К	21,46				
По Тагеру 0,1	ΔG , Дж/моль	5614	4879	4267	3719	3216
	ΔH , Дж/моль	~15000				
	ΔS , Дж/моль·К	32,07				

По Френкелю 0,00211	ΔG , Дж/моль	15014	14920	14945	15042	15181
	ΔH , Дж/моль	~15000				
	ΔS , Дж/моль·К	0,2				

В таблице также приведены значения η_0 , найденные по Френкелю, Вогелю и Тагеру.

Необходимо отметить, что активационные параметры вязкого течения очень чувствительны к изменениям, происходящим в структуре растворов. Например, энтальпия активации вязкого течения (ΔH) очень чувствительна к прочности структуры раствора, а энтропия активации вязкого течения (ΔS) дает информацию о степени упорядоченности раствора. Поэтому определение активационных параметров вязкого течения, изучая экспериментально температурную зависимость вязкости раствора, дает ценную информацию о структурных изменениях в растворе.

Анализируя данные приведенные в таблице V.3 можно сделать заключение о том, что изменение температуры не влияет на прочность и упорядоченность чистой воды. Такой полученный результат связан с тем, что мы предположили, что вода является бесструктурной жидкостью.

Таким образом, для свободных (бесструктурных) жидкостей, т.е. для жидкостей, температурная зависимость которых подчиняется теории Френкеля – Эйринга, можно определить активационные параметры вязкого течения (ΔG , ΔH , ΔS). В частности, считая воду бесструктурной жидкостью, определили активационные параметры ее вязкого течения. В действительности же, естественно, вода обладает структурой, которая обуславливается межмолекулярными водородными связями. С изменением температуры водородные связи разрушаются, и это сопровождается изменением структуры воды и соответственно, изменениями активационных параметров.

§5.6. Определение активационных параметров структурных жидкостей

Снова обратим внимание на температурную зависимость вязкости воды. Как видно из рисунка V. 5 в координатах $\ln \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{1}{T}$ эта зависимость не является строго прямой линией, и тангенс угла наклона изменяется от точки к точке. Расположение экспериментальных точек напоминает часть параболы, и поэтому функцию аппроксимации поищем в виде многочленов и для этой цели применим метод наименьших квадратов. Отметим, что в действительности наша цель заключается в нахождении углового коэффициента касательной к каждой точке кривой. Поэтому вид функции аппроксимации не имеет значения.

Нашей основной целью, конечно, является определение угла наклона кривой в каждой точке связанной с активационными параметрами. С помощью компьютерного вычисления легко показать, что функция, соответствующая кривой проходящей через экспериментальные точки имеет вид:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = 490000 \left(\frac{1}{T} \right)^2 - 1253 \frac{1}{T} + 0,8854 \quad (\text{V.18}).$$

Коэффициент корреляции $R^2=0,9999$.

Отсюда, с точностью универсальной постоянной R можно находить энтальпии активации как тангенс угла проведенной к каждой точке кривой:

$$\Delta H (T) = \frac{d \left(\ln \frac{\eta}{\eta_0} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} R = \left(980000 \frac{1}{T} - 1253 \right) R \quad (\text{V.19}).$$

Полученные значения для $\Delta H(T)$ представлены на рис. V.7.

Как видно из (V.19), в отличие от свободных жидкостей, в структурированной жидкости величина ΔH не остается постоянной, а зависит от температуры и на этот результат выбор значения η_0 не влияет. Однако, значения ΔG , ΔS зависит от выбора значения величины η_0 , причем η_0 не влияет на характер температурных зависимостей ΔG и ΔS . Температурные зависимости ΔG и ΔS , представленные на рисунках V.8 и V.9, рассчитаны исходя из значения $\eta_0=0,028$ мПа·сек.

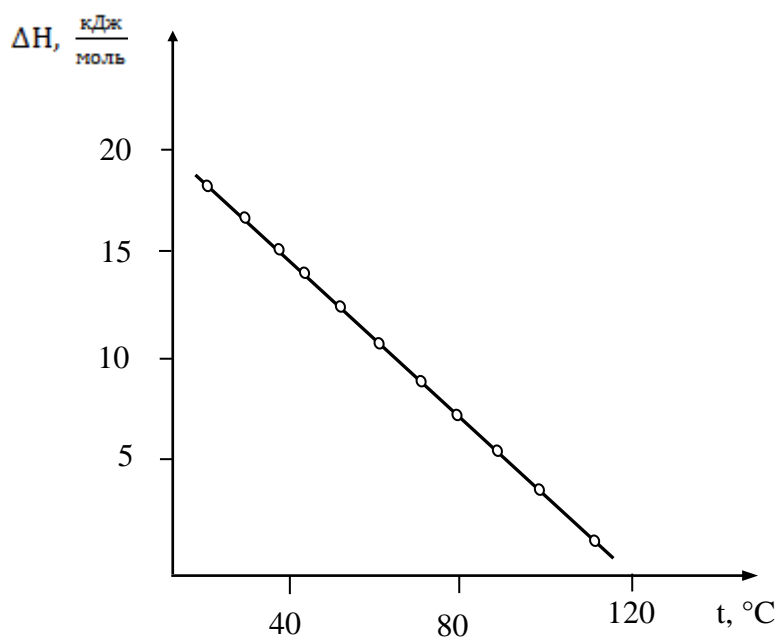


Рис. V.7

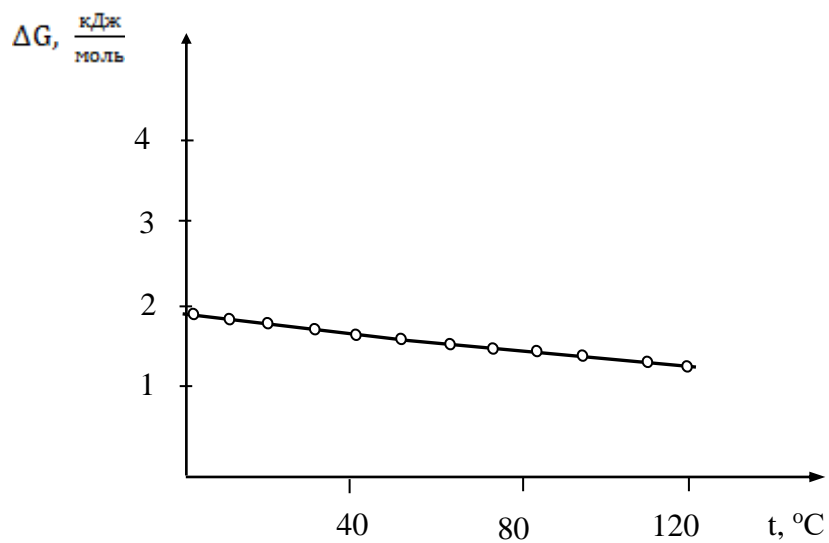


Рис. V.8

В таблице V.4 приведены значения ΔG и ΔS для нескольких температур.

Таблица V.4.

η_0 , мПа·сек	T, °K	293	313	333	353	373
0,028	ΔG , Дж/моль	8800	8200	7800	7500	7200
	ΔH , Дж/моль	17400	15600	14000	12600	11400
	ΔS , Дж/моль·K	8600	7400	6200	5100	4200

Значение ΔG определяется с помощью формулы (V.15):

$$\Delta G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

а по известным значениям ΔG и ΔH , по известному термодинамическому соотношению (V.3)

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$$

определяются значения ΔS . Как видно из графиков (рис.V. 7 и V.9), как ΔS , так и ΔH уменьшается с ростом температуры. Свободная энергия активации также уменьшается с ростом температуры, но несколько слабо по сравнению с ΔH и ΔS (рис.V.8).

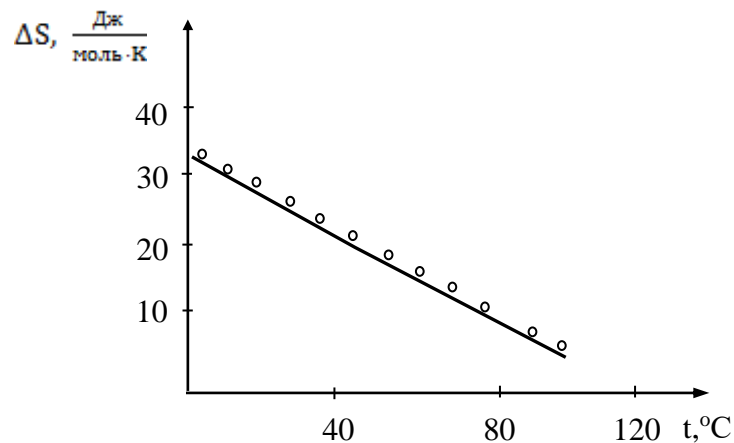


Рис. V.9

Уменьшение ΔH и ΔS с ростом температуры свидетельствует об уменьшении прочности и упорядоченности структуры жидкости.

§5.7. Активационные параметры вязкого течения и связь между ними

Изменение температурных зависимостей свободной энергии активации вязкого течения воды при введении в нее какого-нибудь вещества или при изменении внешних условий (давление) связана со структурными изменениями, происходящими в жидкости.

Следует отметить, что несмотря на то, что уравнение Френкеля – Эйринга температурную зависимость вязкости описывает менее точно по сравнению с уравнением Вогеля, параметры ΔG , ΔH и ΔS в экспоненте уравнения Френкеля - Эйринга носят более явный физический смысл, чем параметр B в экспоненте уравнения Вогеля.

Вычисления показывают, что значения ΔH и B сильно отличаются ($\Delta H \sim 1800^\circ\text{K}$; $B \sim 520^\circ\text{K}$). Эти параметры отличаются также по характеру изменения при введении в воду какого-нибудь вещества. Например, при увеличении концентрации этанола в его растворе в воде ΔH и $T_{\text{стр}}$ увеличивается, а значение параметра B уменьшается (таблица V.5), и такой противоположный характер изменения этих параметров имеет место практически всегда.

Таблица V.5.

$C_1\%$	$T_{\text{стр}}, ^\circ\text{K}$	$B, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{\text{ср}},$ Дж/моль	$T_1=283$ $\Delta H(T_1)$	$T_2=923$ $\Delta H(T_2)$	$T_3=363$ $\Delta H(T_3)$
0	145	520	15000	18243	14284	12027
10	176	430	20000	25070	17289	13487
20	181	460	23200	29494	19799	15221
30	178	515	24900	31395	21409	16594
40	164	640	24800	30072	21956	17722
50	148	760	23800	27857	21589	18061
60	132	875	22500	25628	20856	18002
70	110	1040	21000	23190	149915	17820
80	84	1210	19200	20452	18459	17101
90	47	1470	17000	17530	16704	16100
100	0	1700	14000	14113	14113	14113

Таблица V.6.

$C_1\%$	$T_{стр},$ °К	$B,$ °К	$\Delta H_{ср},$ Дж/моль	$T_1=283$ $\Delta H(T_1)$	$T_2=923$ $\Delta H(T_2)$	$T_3=363$ $\Delta H(T_3)$
0	145	520	15000	17000	14280	12490
0,01	140	598	15500	18200	15480	13650
0,03	160	450	15300	18150	15680	12510
0,07	220	180	16500	24100	14710	10540
0,10	253	71	17500	31660	12560	7350
0,12	268	37	20000	42230	10600	5300

В таблице V.6 приведены значения параметров $T_{стр}$, B и ΔH для системы агароза – вода в зависимости от концентрации агарозы. Как следует из анализа данных таблицы V.6 и литературных данных по влиянию неорганических солей на структуру воды, характер изменения параметров $T_{стр}$ и B всегда носит противоположный характер.

Из уравнения Вогеля найдем значение $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{B}{T - T_{ср}} \quad (V.20).$$

Отсюда взяв производную по $\frac{1}{T}$ и пользуясь уравнением (V.3) получим:

$$\Delta H = R \cdot \frac{d\left(\ln \frac{\eta}{\eta_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{BRT^2}{(T - T_{ср})^2} \quad (V.21),$$

или

$$B = \gamma^2 \frac{\Delta H}{R} \quad (V.22),$$

где γ является зависящей от температуры жидкости множитель:

$$\gamma = \gamma(T_1 T_{ср}) = 1 - \frac{T_{ср}}{T} \quad (V.23).$$

Как следует из (V.23) при $T_{стр}=0$, т.е. для свободной жидкости $\gamma=1$, и с точностью до R , как видно из (V.22), $B \sim \Delta H$. Для структурированных жидкостей при температуре $T \sim T_{стр}$ параметр γ становится равным нулю ($\gamma=0$) и $\Delta H \sim \infty$. Это свидетельствует об образовании очень сильной структуры в жидкостях. На основании формулы (V.21) можно вычислить ΔH и другие активационные параметры. Для сравнения в таблице V.7 приведены значения величины ΔH , вычисленные из (V.21) и данные из таблицы V.6.

Таблица V.7.

T, °K	293	313	333	353	373
$\Delta H_{выч}$, Дж/моль	17500	15500	13900	12800	11800
$\Delta H_{граф}$, Дж/моль	17400	15600	14000	12600	11400

Как видно из таблицы, значения величины ΔH , найденные обоими способами, практически совпадают. Если в (V.15) подставить значение $\ln \frac{\eta}{\eta_0}$, из (V.1) для свободной энергии активации можно написать:

$$\Delta G = \frac{RBT}{T - T_{стр}} \quad (V.24),$$

или

$$B = \gamma \frac{\Delta G}{R} \quad (V.25).$$

Из сравнения формул (V.22) и (V.24) получаем:

$$\Delta G = \gamma \Delta H \quad (V.26).$$

Подставив значение ΔH из (V.22) и ΔG из (V.26) в формулу (V.3) для значения структурной температуры получим следующее выражение:

$$T_{стр} = T \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (V.27).$$

Как следует из (V.27), структурная температура жидкости или раствора характеризует ту часть изменения теплоты активации,

которая связана с изменением энтропии системы. Это означает, что теплота (энтропия) активации вязкого течения для «бесструктурных жидкостей» определяется только изменением свободной энергии, т.е. свободной энергией активации, поскольку при $\Delta S=0$, $T_{стр}=0$. Другими словами, для активации молекул не затрачивается дополнительная энергия, связанная со структурой жидкости.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что структурная температура и активационные параметры вязкого течения жидкостей (растворов) взаимосвязаны друг с другом. Наряду с этим существует определенное различие между ними, обусловленное различиями характера интерпретации дополнительных структурных изменений, происходящих в жидкости. Например, структурная температура характеризует данную жидкость или данный раствор с определенной концентрацией и не зависит от температуры. Активационные параметры зависят от концентрации раствора, а также от температуры раствора.

Очевидно, что структура жидкости изменяется с изменением температуры и зависимость активационных параметров вязкого течения от температуры можно считать нормальной. Однако зависимость структурной температуры от температуры выглядит несколько необычно. Однако, надо помнить, что понятие структурная температура была введена как фиктивный параметр и который не характеризует структуру жидкости при заданной температуре, а является показателем структурных изменений системы заданного состава.

Ее увеличение или уменьшение описывает характер изменений происходящих в воде под воздействием введенных в нее веществ.

§5.8. «Структурная температура» и свободная энергия активации вязкого течения водных растворов

Несмотря на то, что структурная температура по форме введения и численному значению является фиктивной величиной (параметром), она позволяет оценить влияние различных веществ, растворенных в воде, на структуру воды. Изучение изменения структурной температуры позволяет судить о структурных изменениях, происходящих в воде: увеличение значения структурной

температуры свидетельствует о структурировании воды, уменьшение структурной температуры, наоборот, указывает на разрушение структуры воды [9,10].

Как было отмечено выше, отклонение $\eta(T)$ по теории Френкеля-Эйринга связано зависимостью ΔG от температуры. Зависимость $\eta(1/T)$ для воды (рис. V.4) дает основание считать, что ΔG уменьшается с ростом температуры. В первом приближении эту зависимость можно представить в виде:

$$\Delta G(T) = RB^*(T) = R \left(B_0 + \frac{B_1}{T} + \frac{B_2}{T^2} + \dots \right) \quad (V.28).$$

Ограничиваясь первыми двумя членами соотношения (V.28) получим:

$$\Delta G(T) = R \left(B_0 + \frac{B_1}{T} \right) \quad (V.29).$$

Ясно что, если температурная зависимость вязкости подчиняется уравнению Френкеля-Эйринга, то

$$B^*(T) = B_0 = \frac{\Delta G}{R} \quad (V.30).$$

При бесконечно высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) из-за отсутствия межмолекулярных взаимодействий энергия активации вязкого течения должна быть равна нулю и, следовательно, $B_0=0$. Тогда приняв $\Delta G = \frac{RB_1}{T}$, $\eta(T)$ можно представить в виде:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B_1}{T^2}} \quad (V.31).$$

Если провести аппроксимацию экспериментальных данных согласно уравнению (V.31), то коэффициент корреляции достаточно высок и равен $R^2=0,9989$ (рис. V.10) [11].

Проведя оптимизацию по степени температуры, можно получить более высокое значение для коэффициента корреляции – при значении степени при температуре равной 2,72, величина достоверности оптимизации становится равной $R^2=0,9999$ (рис. V.11) [11].

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B_1}{T^{2,72}}} \quad (V.32).$$

По всей вероятности, это связано с тем, что нельзя не учитывать вклад последующих членов ряда в формуле (V.28). Таким образом,

температурная зависимость вязкости воды и водных растворов может быть описана предложенной авторами [2] формулой (V.32) и на основании этого могут быть найдены значения B_1 и, соответственно, свободной энергии активации вязкого течения:

$$\frac{\Delta G(T)}{RT} = \frac{B_1}{T^{2,72}} \quad (V.33)$$

и отсюда:

$$\Delta G(T) = \frac{RB_1}{T^{1,72}} \quad (V.34).$$

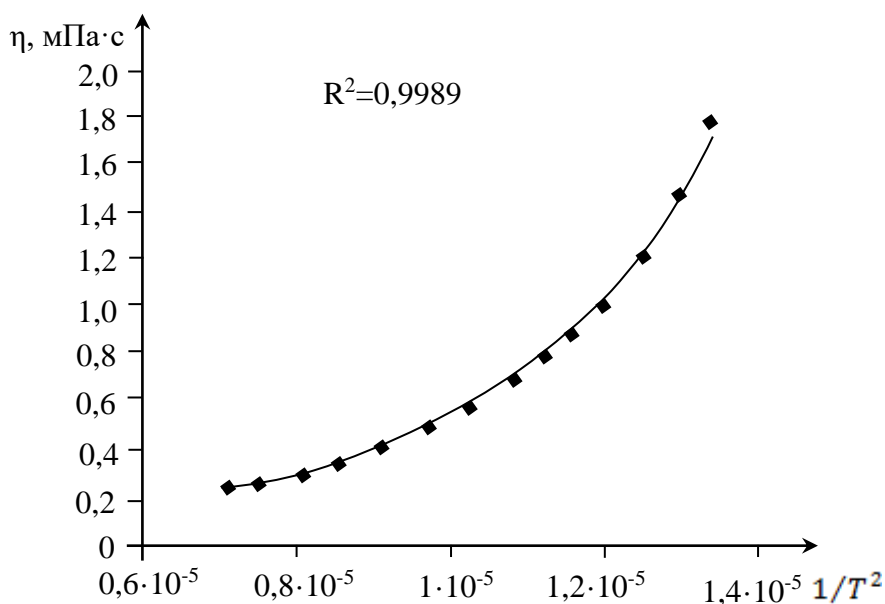


Рис. V.10. Зависимость вязкости воды от $1/T^2$

Как видно из соотношения (V.34) в отличие от теории, где предполагалось постоянство значения ΔG , свободная энергия активации вязкого течения является функцией температуры.

Например, при изменении температуры от 5°C до 100°C ΔG воды изменяется в пределах 7011- 4229 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

При температуре $T=300,15$ К энергия активации вязкого течения для чистой воды равна: $\Delta G = 6150 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$. Вычисленные значения ΔG для водных растворов агарозы (полисахарид, который сильно структурирует воду) и карбамида (деструктурирует воду) при 300,15 К приведены в таблице V.8 [11]. В таблице также приведены значения величин:

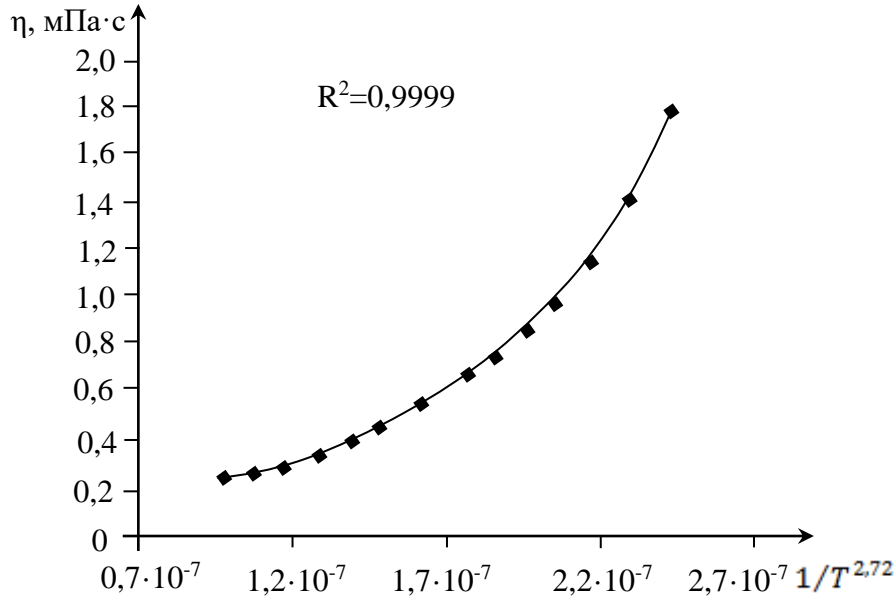


Рис. V.11. Зависимость вязкости воды от $1/T^{2.72}$

$$\delta(\Delta G) = \Delta G_{раст.} - \Delta G_{H_2O} \quad (V.35)$$

и

$$(\delta T_{стр}) = (T_{стр})_{раст} - (T_{стр})_{H_2O} \quad (V.36).$$

Как видно из соотношений (V.35) и (V.36) $\delta(\Delta G)$ и $\delta T_{стр}$ являются, соответственно, изменениями свободной энергии активации вязкого течения (ΔG_{H_2O}) и структурной температуры ($T_{стр H_2O}$) чистой воды при растворении в ней определенного количества вещества ($\Delta G_{раст.}$ и $T_{стр раст.}$). Оба эти изменения должны быть связаны с изменениями структуры пространственной сетки водородных связей под влиянием введенного в воду вещества. Из сказанного следует, что должна существовать связь между изменением свободной энергии активации вязкого течения ($\delta(\Delta G)$) и изменением структурной температуры ($\delta T_{стр}$) водных растворов. На рис. V.12 представлена зависимость $\delta(\Delta G) = f(\delta T_{стр})$ для некоторых водных растворов [11].

Наблюдаемая явная корреляция между указанными параметрами позволяет описать зависимость $\delta(\Delta G) = f(\delta T_{стр})$ линейным уравнением, величина достоверности аппроксимации которого имеет вполне удовлетворительное значение ($R^2=0,9621$).

$$\delta(\Delta G) = 21,92\delta T_{стр} + 211,2 \quad (V.37).$$

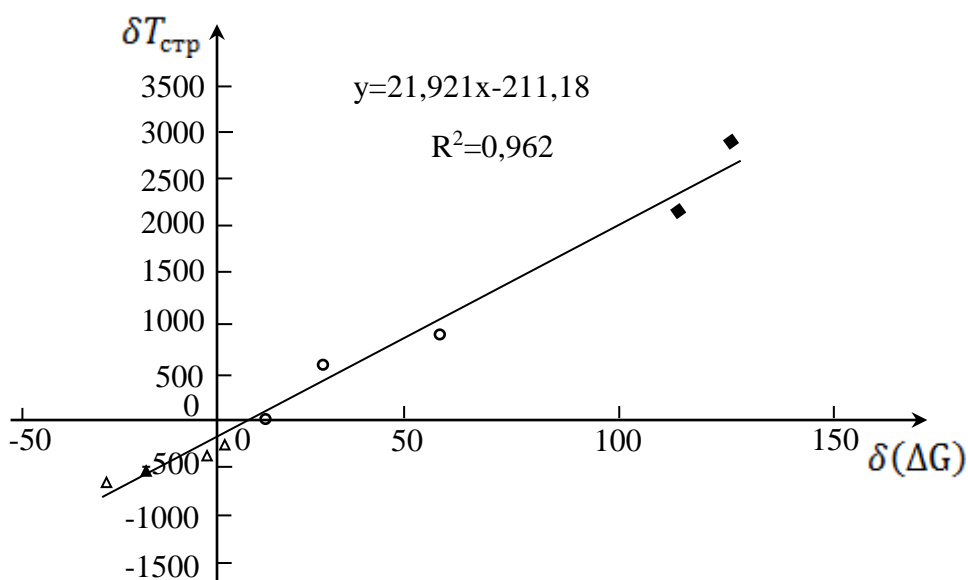


Рис. V.12. Зависимость изменения свободной энергии активации вязкого течения водных растворов от изменения структурной температуры: Δ - водные растворы карбамида; \circ - водные растворы агарозы в присутствии бутилового спирта; \blacklozenge - водные растворы агарозы

Таблица V.8.

Свободная энергия активации вязкого течения и структурная температура воды и водных растворов

	Вода	Вода + карбамид моль/л				Вод +агароза+4% бутиловый спирт вес.%			Вода+агаро за вес.%	
		1	2	3	5	0,0 4	0,08	0,10	0,10	0,12
ΔG , Дж/моль	6150	585 2	574 0	564 0	557 9	611 9	6780	6973	8127	9150
$\delta(\Delta G)$, Дж/моль	—	- 298	- 410	- 510	- 571	-31	630	823	1977	3000
$T_{стр}$, К	146	149	143	130	118	160	173	204	259	275
$\delta T_{стр}$, К	—	3	-3	-16	-28	14	27	58	113	129

Таким образом, из зависимости вязкости водных растворов различных веществ от температуры с помощью предложенного в работе [2] соотношения (V.32) можно через изменения свободной энергии вязкого течения оценить структурную температуру водных растворов, а следовательно, и структурные изменения в водной фазе, что создает возможность для классификации структурных изменений водных растворов по величине энергии активации вязкого течения.

§5.9. Изменение структуры воды в водных растворах уксусной кислоты в зависимости от концентрации и температуры

Как известно, под структурой воды подразумевается совокупность параметров (число, энергия, длина и ориентация водородных связей). Изменение одного из этих параметров означает изменение структуры или термодинамического состояния воды.

Изучения влияния уксусной кислоты на структуру воды проводились различными методами: методом вискозиметрии, денсиметрии и ИК-спектроскопии. Исследования проводились в интервале температур 283,15 – 333,15 К и концентраций 0 – 80% [12].

Для определения влияния уксусной кислоты на структуру воды вычислены концентрационные зависимости активационных параметров вязкого течения (ΔG_η , ΔH_η , ΔS_η), структурная температура раствора (T_0), парциальный объем уксусной кислоты в растворе (\tilde{V}), коэффициент теплового расширения (α_p), энергия (E_H) и длины (R_H) водородных связей между молекулами воды.

Для каждой концентрации структурная температура определялась из эмпирической формулы Фогеля [3], характеризующая температурную зависимость вязкости растворов:

$$\eta = \eta_0 \exp(B/(T - T_0)) \quad (V.38),$$

где A и B – не зависящие от температуры константы, T_0 – структурная температура раствора, зависящая от концентрации и природы раствора.

Как уже было отмечено, если структурная температура раствора больше ($T_{0(p-p)} > T_{0(воды)}$) структурной температуры чистого

растворителя (T_0 (воды) ≈ 146 К), то это означает, что растворенное вещество структурирует воду и наоборот [3].

Парциальный молярный объем (\tilde{V}) растворенного вещества в растворе определяется следующим образом:

$$\tilde{V} = V + (1 - x) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{P,T} = \frac{M_2}{\rho^2} \left[\rho - (100 - c) \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{P,T} \right] \quad (V.39),$$

где V – молярный объем раствора, ρ – плотность раствора, x – мольная доля растворенного вещества (уксусной кислоты), c – концентрация раствора, выраженная в массовых долях, M_2 – молярная масса растворенного вещества уксусной кислоты. Отметим, что если увеличение концентрации раствора сопровождается уменьшением парциального молярного объема растворенного вещества, то это свидетельствует о том, что растворенное вещество структурирует воду и наоборот.

Как известно, одним из методов, позволяющим изучать происходящие в воде структурные изменения под влиянием различных растворенных в ней веществ, является метод ИК-спектроскопии. С помощью этого метода можно оценить параметры водородных связей между молекулами воды. Взаимосвязь между энергией (E_H), длиной (R_H) водородных связей и смещением частоты колебаний валентных связей в гидроксильной группе ($\Delta\nu$) имеет вид [13]:

$$-E_H = \frac{18 \Delta\nu}{720 + \Delta\nu} \quad (V.40),$$

$$R_H = 2,44(-E_H)^{-0,2} \quad (V.41),$$

где $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$, ν – частота колебания связанных ОН-групп, ν_0 – частота колебания свободных ОН-групп. Из литературы известно, что $\nu_0 = 7062 \text{ см}^{-1}$ [14]. Единицами измерения энергии и длины, связи рассчитанных по формуле (V.40) и (V.41), являются ккал/моль и Å соответственно.

Исследования показывают, что энтропия активации вязкого течения монотонно уменьшается с увеличением концентрации уксусной кислоты для всех рассмотренных температур, что свидетельствует о разрушении структуры воды. Действительно, уменьшение ΔS_η с ростом концентрации означает, что активизировать

раствор легче, чем чистую воду. Другими словами, чистая вода более структурирована, чем раствор. А это в свою очередь свидетельствует о разрушении структуры воды под действием уксусной кислоты [12].

Вывод о разрушении структуры под влиянием уксусной кислоты подтверждается ходом концентрационной зависимости структурной температуры раствора (рис. V.13).

Исследования концентрационных зависимостей парциальных молярных объемов растворенного вещества показывают, что с увеличением концентрации парциальные молярные объемы при всех температурах растут, что свидетельствует о разрушении структуры воды под влиянием уксусной кислоты.

Исследования ИК-спектров водных растворов уксусной кислоты различных концентраций показывают, что частоты, соответствующие максимуму интенсивности, смещаются в сторону уменьшения частоты, что в свою очередь свидетельствует об изменении водородных связей.

В таблице V.9 представлены концентрационные зависимости структурной температуры, активационные параметры вязкого течения, энергия и длина водородных связей в водных растворах уксусной кислоты. Как следует из таблицы, изменения значений всех параметров, характеризующих структуры водных растворов, показывают, что уксусная кислота разрушает структуру воды.

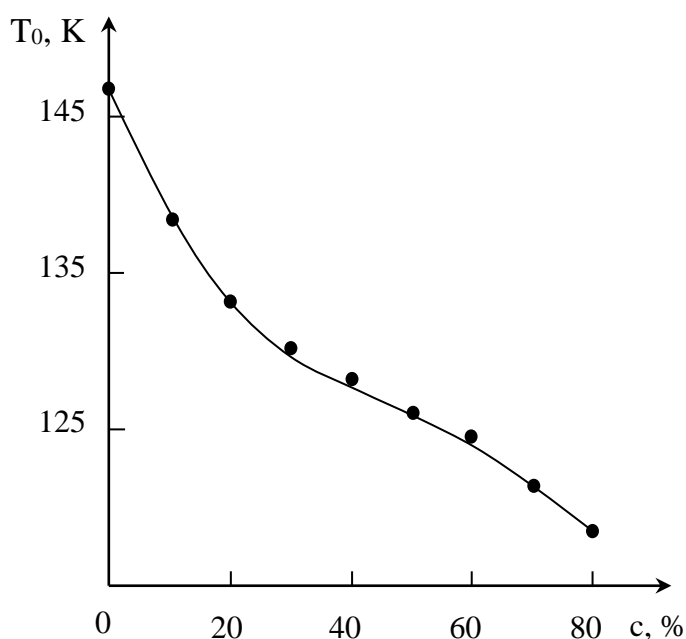


Рис. V.13. Концентрационная зависимость структурной температуры водных растворов уксусной кислоты

Таблица V.9.

Концентрационная зависимость структурной температуры (T_0), энтропии активации вязкого течения (ΔS_η), парциального молярного объема уксусной кислоты (\tilde{V}), энергии и длины водородных связей между молекулами воды в растворе ($T = 293,15 \text{ K}$)

c, %	T_0 , К	ΔS_η , Дж/(К·моль)	$\tilde{V} \times 10^5$, м ³ /моль	- E_H , кДж/моль	R_H $\times 10^{10}$, м
0	146	27,65	5,13	16,3	1,86
20	134	26,59	5,26	13,8	1,93
40	131	25,25	5,39	10,9	2,01
60	126	22,87	5,52	7,5	2,17
80	122	19,53	5,59	4,6	2,38

Литература

1. J.D. Bernal, R.H. Fowler. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. – J. Chem. Phys., 1, 1933
2. Е.Ә. Мәсимов, А.Ә. Нәсәнов, Х.Т. Нәсәнова. Suyun strukturu və onun struktur metodu ilə tədqiqi. – Bakı, 2008, s. 87
3. Uberreiter K. Change of water structure by solvents and polymers. - Colloid polymer Science, 1982, v.260, Nr. 1, p. 37 - 45
4. Ф. Бильмейер. Введение в химию и технологию полимеров. – М.: ИЛ, 1958, с. 570
5. Э.А. Мелвин – Хьюз. Физическая химия. Книга 2. – М.: ИЛ, 1962, с. 628
6. Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. – М-Л, Изд. АН СССР, 1945, с. 180
7. Дж. Кей, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. – М.: ГИФМЛ, 1962, с. 247
8. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978, с. 392
9. Э.А. Масимов, А.А. Гасанов, Р.Н. Исмаилова. К определению структурной температуры. – Вестник БГУ, серия физ. мат. наук, 2000, № 2, с. 5 – 9

10. Э.А. Масимов, А.А. Гасанов, Р.Н. Исмаилова. Определение структурной температуры и термодинамических параметров низкоконцентрированных водных растворов агара и агарозы. - Вестник БГУ, серия физ. мат. наук, 2000, № 3, с. 5-10
11. Э.А.Масимов, А.А.Гасанов, Х.Т.Гасанова, С.Я. Оджагвердиева. «Структурная температура» и свободная энергия активации вязкого течения водных растворов. – Международный Журнал Прикладных и Фундаментальных Исследований, 2015, № 4, с. 40 – 44
12. Э.А. Масимов, Г.Ш. Гасанов, Б.Г. Пашаев. Изменение структуры воды в водных растворах уксусной кислоты в зависимости от концентрации и температуры по данным денситометрии, вискозиметрии и ИК-спектроскопии. – Журнал Физической Химии, 2013, т.87, № 6, с. 969 – 972
13. А.В. Иогансен. Водородная связь. Сборник статей. М.: Наука, 1981, с. 112 – 155
14. J.D. Worley, I.M. Klotz. – J. Chem. Phys., 1966, v.45, p. 2868

ГЛАВА VI

СОСТОЯНИЕ И РОЛЬ ВОДЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

§6.1. Роль воды в биологических системах

Вопрос о роли воды в биологических системах относится к числу наиболее старых и дискуссионных вопросов естествознания [1 – 3].

Живая материя всегда содержит воду, хотя количество ее в разных биологических системах может существенно различаться – от 1% в сухих семенах до почти 100% в медузах [4].

Вода в биологических системах служит не только растворителем. Она принимает непосредственное участие во всех биологических процессах: является переносчиком веществ в живых организмах (посредством осмоса, диффузии и т.п.), содействует механической защите клеток и органов, обеспечивает тепловую защиту организма (обладая большой теплоемкостью и высокой теплотой испарения), участвует в протекании ферментативных реакций. Вода обладает способностью поглощать и передавать излучение высокой энергии в живых организмах. Все вышесказанное послужило для возможно упрощенной формулировки, что «изучение жизни является изучением воды на различных молекулярных уровнях организации» [5].

Для ясного понимания результатов исследований, опубликованных в научной литературе о биологической роли воды и ее влиянии на свойства компонентов биологических систем, необходимо кратко рассмотреть состояние существующих представлений о структуре воды.

При анализе научной литературы, посвященной исследованиям структуры воды [6,7] оказывается, что общепризнанным является тот факт, что структура жидкой воды определяется способностью ее молекул образовывать водородные связи. Все авторы исходят из представлений о том, что жидкая вода при температурах 4 - 100°C характеризуется четверной координацией молекул, размытой тетраэдрической структурой и направленным характером межмолекулярных водородных связей. Общепризнанной является также гипотеза

Франка и Вена [8] о кооперативности водородных связей в воде. Эта гипотеза состоит в том, что способность молекулы воды к образованию водородной связи увеличивается, если эта молекула уже образовала одну водородную связь.

Основы современных представлений о структуре воды заложены в работах Бернала и Фаулера, сформулировавших двухструктурную модель жидкой воды [9], и развиты в работах школы О.Я. Самойлова [10] и в работе Холла [11]. В частности, для объяснения полученных при исследовании поглощения водой ультразвука, Холл выдвинул гипотезу [11] о том, что в воде существуют две структуры или два молекулярных состояния.

Для первого состояния характерно наличие большого объема и малой энергии и энтропии, соответствующим тетраэдрической структуре льда. Второе состояние характеризуется более плотной упаковкой молекул, т.е. меньшим объемом, повышенной энергией системы. Вычисленное на основании этой модели значение коэффициента поглощения ультразвука оказалось близким к экспериментально найденному значению. Согласно гипотезе Холла [11], переход первого состояния во второе состояние воды сопровождается разрывом водородных связей и разницей величин свободной энергии, характеризующих первое и второе состояния, составляет около 500 кал/моль.

О.Я. Самойлов выдвинул идею заполнения пустот в ажурном каркасе жидкой воды свободными молекулами воды, не имеющими водородных связей [10]. Согласно теории Самойлова, молекулы воды в пустотах энергетически не эквивалентны молекулам, образующим структурный каркас воды. Повышение температуры в значительной степени разрушает структурный каркас воды, увеличивает число молекул в пустотах и нивелирует разницу между каркасными и пустотными молекулами воды. Необходимо отметить, что некоторые авторы считают (см. обзор [6]), что с ростом температуры в воде происходит не разрыв, а изгиб водородных связей.

Подробное рассмотрение всех существующих групп моделей структуры воды приводится в главе I настоящей книги. Для рассматриваемых в данной главе проблем важно лишь, что структура жидкой воды представляет собой совокупность молекул, отличающихся энергиями межмолекулярных взаимодействий и способностью в пространственной ориентации. Изменение доли молекул,

характеризующихся определенными значениями двух этих характеристик, можно рассматривать как изменение структуры воды. Согласно представлениям о кооперативности водородных связей в воде [6], локальное изменение структуры воды может сопровождаться нарушениями в структуре целого агрегата молекул. Это позволяет объяснить полученные экспериментальные данные об изменениях структуры воды под действием различных низкомолекулярных и макромолекулярных соединений. Следует отметить, что ниже мы будем считать эквивалентными термины «изменение структуры воды» и «изменение состояния воды».

Таким образом, можно считать, что главной особенностью воды, как растворителя, является интенсивность направленных межмолекулярных взаимодействий, сосуществование, по крайней мере, двух различных термодинамических состояний (структур), а также способность молекул воды к взаимодействиям с растворенными в воде веществами, особенности которых обусловлены большим дипольным моментом, поляризуемостью и способностью молекул воды участвовать в образовании водородных связей как в роли донора, так и акцептора [10].

Наиболее дальнедействующими взаимодействиями в водных растворах являются ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия. Ион-ионные взаимодействия характеризуются энергией, величина которой обратно пропорциональна расстоянию между взаимодействующими ионами. Энергия ион-дипольного взаимодействия обратно пропорциональна квадрату расстояния между ионом и диполем, причем интенсивность этого типа взаимодействия зависит от взаимной ориентации иона и диполя [12]. Энергия диполь-дипольного взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями.

К электростатическим взаимодействиям, выделяемым в особую группу, относятся взаимодействия с образованием водородных связей [12]. Особенности водородной связи, в частности, близкий контакт между образующими такую связь атомами, обуславливает большую величину кулоновской энергии притяжения и высокую дисперсионную энергию. Энергия взаимодействия имеет в этом случае значение, промежуточное по абсолютной величине между энергией ковалентных связей и энергией ван-дер-ваальсовых контактов. Выше отмечалась особая роль водородных связей в

формировании структуры воды. Не менее важна роль этих связей для взаимодействия веществ или поверхности биологических частиц с водным окружением [13].

Особенности структуры воды являются причиной особой группы явлений, наблюдаемых при внесении в воду неполярных гидрофобных веществ. Эти явления называют гидрофобными взаимодействиями. Следует отметить, что эти явления определяются не особым видом взаимодействий между неполярными молекулами в водном окружении, а результатом их взаимодействия с водным окружением. Поэтому некоторые авторы [14-15] предлагают использовать термин «гидрофобный эффект». Гидрофобный эффект имеет чрезвычайно важное значение для множества биологических процессов и абсолютного большинства взаимодействий, происходящих в водной среде с участием неполярных или бифильных соединений [1-4, 7, 14-15]. Растворение неполярных веществ, например углеводов в воде, затруднено чрезвычайно низким сродством таких веществ к водному окружению.

Большая отрицательная энтропия растворения углеводов согласно существующим представлениям [16] означает, что введение молекул углеводорода в воду приводит к увеличению структурированности воды вблизи этих молекул, т.е. к сдвигу равновесия в сторону льдоподобной структуры, характеризующиеся меньшим координационным числом и обладающей меньшей энтропией.

Молекулы углеводорода не способны встроиться в структуру жидкой воды, но могут разместиться в пустотах вблизи границ структуры. При этом увеличивается координационное число для соседних с углеводородом молекул воды, так как выигрывается энергия ван-дер-ваальсовых контактов углеводород – вода, при сохранении контактов вода – вода и разрыве лишь контактов углеводород – углеводород. В то же время помещение углеводородной молекулы в область плотной структуры не приводит к дополнительным контактам (структура и так плотная), а приводит лишь к замене контакта вода – вода на энергетически менее выгодный контакт вода – углеводород (диполь-дипольное взаимодействие заменяется дисперсионным). А дисперсионное взаимодействие, как известно, возникает между неполярными атомами и молекулами за счет их взаимной ориентации, и энергия

которой обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними. Поэтому при растворении углеводорода в воде происходит избирательное растворение его в структурированной жидкости, смещающее равновесие в сторону большей структурированности, приводя к понижению энтропии системы [16]. Сдвиг энергий молекул воды при растворении углеводорода и их перераспределение приводят к изменению средней энергии молекул воды. Описанная ситуация является основой большого числа различных процессов, имеющих общее название гидрофобное взаимодействие или гидрофобный эффект.

Большинство биохимических реакций происходит не в чистой воде, а в водно – солевых растворах, содержащих, кроме того, различные ионогенные, полярные, бифильные и неполярные вещества. Структура или состояние воды в таких растворах отличается от структуры (состояния) чистой воды.

Для описания процессов взаимодействия между растворенным веществом и растворителем используется понятие сольватации (или гидратации, если рассматриваются водные растворы). Наиболее общим определением этого понятия является: сольватация – это явление взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем. Вопросы теории сольватации (гидратации) подробно рассмотрены в работах [2-4, 6, 9, 10, 15, 17] и в главе IV настоящей книги.

Здесь предельно кратко затронуты некоторые представления, имеющие отношение к обсуждаемому вопросу – влиянию растворенных веществ на свойства воды.

Отмеченные выше дальное действие электростатических сил взаимодействия является причиной выделения процессов ионной гидратации в группу, отличную от процессов гидратации веществ, не содержащих ионогенных групп [18]. Наличие заряда не исключает всех других перечисленных выше типов взаимодействия растворенного соединения с водой, но накладывается на них [17]. Результаты спектральных исследований [19] свидетельствуют о переносе заряда с иона на ближайшие молекулы растворителя, о распределении, «размазывании» заряда между ионом и гидратной оболочкой [17]. В работе [20] рассматривались величины химического сдвига протонов воды в растворах электролитов и сделан вывод о том, что взаимодействие иона с водой складывается

из разрыва водородных связей в воде, поляризации среды, взаимодействия ион – кислород воды в гидратной оболочке.

Исследованию взаимодействий ионов и ионогенных соединений посвящено огромное число работ, сводку которых приводят Хиппел и Шлейх [21]. Наиболее важным для рассматриваемого вопроса выводом, к которому пришли авторы [21], является, что различные ионы могут оказывать разное влияние на структуру воды.

В работе [22] О.Я. Самойловым приведены данные, демонстрирующие, в частности, что рост упорядоченности свободного растворителя (стабилизация ее структуры) ведет к ослаблению сольватации растворенного вещества, напротив, разрушение структуры свободного растворителя усиливает сольватацию. Согласно существующим на сегодня данным практически все ионы, вероятно, иммобилизуют некоторое количество воды в своем ближайшем окружении (на своей поверхности) в виде дипольно ориентированной воды (иногда называемой «связанной водой»). В зависимости от размера, плотности заряда и некоторых других характеристик иона свойства воды в присутствии электролитов отличаются от свойств чистой воды.

Одним из мощных методов исследования термодинамических характеристик водных растворов является анализ коэффициентов распределения химических соединений в двухфазных водно – органических системах [23].

Ванг и Льен [24], изучавшие распределение различных химических веществ в двухфазных системах, *n*-октанолом с 0,01 М ацетатным, фосфатным и бикарбонатным буферами и водой, получили результаты, свидетельствующие о том, что относительная интенсивность гидратационных взаимодействий неионогенных соединений в присутствии фосфатного буфера в два раза отличается от интенсивности взаимодействий в присутствии ацетатного буфера и во всех случаях присутствие солей изменяет интенсивности гидратационных взаимодействий по сравнению с чистой водной фазой.

Влиянием ионов на структуру воды объясняются также процессы высаливания и всаливания биологических макромолекул [21]. В работе Меландера и Хорвати [25], посвященной анализу факторов, определяющих действие ионов на белки, предлагается теоретическая модель, которая в силу своего общего характера заслуживает

краткого рассмотрения. Согласно этой модели свободная энергия гипотетического переноса макромолекулы белка из газовой фазы в водный раствор определяется уравнением:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{пол}} + \Delta G_{\text{эл-й}} + \Delta G_{\text{В-Д-В}} + RT \ln\left(\frac{RT}{PV}\right) \quad (\text{VI.1}),$$

где $\Delta G_{\text{пол}}$ – свободная энергия образования полости в решетке воды, в которой может разместиться макромолекула; $\Delta G_{\text{эл-й}}$ – свободная энергия электростатических взаимодействий макромолекулы с диполями воды; $\Delta G_{\text{В-Д-В}}$ – свободная энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий макромолекулы с молекулами воды; $RT \ln\left(\frac{RT}{PV}\right)$ – параметр, учитывающий изменение свободного объема при рассматриваемом гипотетическом переносе. Если в растворе изменяется лишь концентрации нейтральной соли, то можно предполагать, что в уравнении (VI.1) факторами, определяющими величину ΔG° , является $\Delta G_{\text{пол}}$ и $\Delta G_{\text{эл-й}}$ [25].

Согласно представлениям, развиваемым в работе [25], параметр $\Delta G_{\text{пол}}$ описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{пол}} = & \left[NA + 4,8N^{\frac{1}{3}}(K^l - 1) \cdot V^{\frac{2}{3}} \right] \gamma^\circ + \\ & \left[NA + 4,8N^{1/3}(K^l - 1) \cdot V^{2/3} \right] \sigma \cdot m \end{aligned} \quad (\text{VI.2}),$$

где N – число Авогадро, A – площадь поперечного сечения макромолекулы; V – молярный объем воды; K^l – фактор приведения макроскопического поверхностного натяжения растворителя к молекулярным размерам; γ° – поверхностное натяжение чистой воды; m – моляльная концентрация соли; σ – моляльный инкремент поверхностного натяжения и характеризующая влияние соли на поверхностное натяжение согласно уравнению:

$$\gamma = \gamma^\circ + \sigma \cdot m \quad (\text{VI.3}),$$

где γ – поверхностное натяжение раствора соли в воде с концентрацией m .

Свободную энергию электростатических взаимодействий макромолекулы с растворителем в работе [25] описывают уравнением:

$$\Delta G_{\text{эл-й}} = A - \frac{Bm^{\frac{1}{2}}}{1+C\left(\frac{1}{m^2}\right)} - D\mu M \quad (\text{VI.4}),$$

где μ - дипольный момент макромолекулы; A, B, C, D – постоянные, физический смысл которых обсуждается в работе [25].

В условиях, при которых макромолекула не несет суммарного электрического заряда, т.е. в изоэлектрической точке, два первых члена в правой части уравнения (VI.4) обращается в нуль [25], и свободная энергия электростатических взаимодействий макромолекулы с водой описывается упрощенным видом уравнения (VI.4). В результате простых алгебраических преобразований авторы [25] выводят уравнение, описывающее константу высаливания:

$$K = \Omega \cdot \sigma - \Delta \quad (\text{VI.5}),$$

$$\text{где} \quad \Delta = D \frac{M}{RT} \quad (\text{VI.6})$$

$$\text{и} \quad \Omega = [N\Phi + 4,8N^{1/3}(K^1 - 1)] \cdot V^{2/3}/RT \quad (\text{VI.7}),$$

где Φ – площадь поверхности макромолекулы, дегидратируемая в процессе высаливания белка из раствора.

Таким образом, согласно представлениям, развиваемым в работе [25], растворимость макромолекул в водно-солевых растворах зависит не только от электростатических взаимодействий макромолекулы с водным окружением и ионами, находящимися в растворе, но и от свободной энергии образования в растворе полости с объемом, удовлетворяющими размерам макромолекулы. Энергия образования полости, очевидно, зависит от энергии межмолекулярных взаимодействий молекул воды, т.е. от состояния (структуры) воды в растворе. Как следует из уравнения (VI.2), эти характеристики воды зависят от концентрации соли.

Необходимо отметить, что взгляды, развиваемые в работе [25] согласуются с данными, полученными при распределении веществ в двухфазных водно-органических системах [25-27]. Величина коэффициента распределения химического соединения зависит от природы используемой двухфазно - органической системы по уравнению [26-27]:

$$K_p = \exp[(\sigma_0 S_0 + \Delta G_{\text{молек}})/RT] \quad (\text{VI.8}),$$

где K_p – коэффициент распределения в двухфазной системе; σ_0 – межфазное натяжение на границе раздела фаз; S_0 – средняя поверхность поперечного сечения молекулы распределяемого вещества; $\Delta G_{\text{молек}}$ – разница в энергии взаимодействия распределяемых молекул с молекулами растворителя в обеих фазах системы.

Присутствие члена $\sigma_0 S_0$ в уравнении (VI.8) в работе [27] объясняется с помощью предположения о том, что свободная энергия растворения равна энергии взаимодействий молекул растворенного вещества, т.е. энергия разрыва связей между молекулами растворителя в объеме равном объему молекулы растворенного вещества. Можно предполагать, что влияние ионов, присутствующих в водной фазе на величину межфазного натяжения на границе раздела фаз по уравнению (VI.8) объясняют данные работы [24], обсуждавшийся выше.

Присутствующие в биологических жидкостях многочисленные неионогенные, полярные, и бифильные соединения также могут влиять на состояние водной среды, в которой они находятся.

Типичным и наиболее ярким примером веществ, изменяющих свойства воды, является мочевины [21]. Присутствие мочевины в воде заметно увеличивает растворимость различных малых углеводов [28], аминокислот с неполярными боковыми цепями и т.п. Аналогичный эффект проявляет гуапидинхлорид [21,28]. Оба эти соединения являются мощными денатурирующими белки агентами, по-видимому, благодаря их влиянию на структуру воды путем нарушения межмолекулярных водородных связей [21]. Следует особо отметить важные результаты, полученные при изучении изменений структуры воды под действием таких веществ, как глюкоза, рибоза, ацетон, пиридин, диоксан и т.п. [29]. В работе [29] в качестве критерия влияния вещества на структуру воды использовалась так называемая «структурная температура» [21]. Этот параметр было предложено использовать для описания свойств водного раствора Берналом и Фаулером. Структурная температура данного водного раствора определяется как температура, при которой структура жидкой воды и ее физические свойства (вязкость, плотность и т.д.) соответствуют структуре и свойствам данного раствора при данной температуре.

Согласно полученным в работе [29] данным, наиболее эффективно структуру воды нарушает мочеви́на. Менее эффективными, однако, достаточно сильными «нарушителями» являются N,N – диметилформамид, диоксан и пиридин. Наиболее интересными представляются результаты исследования влияния глюкозы и рибозы на структурную температуру воды [29]. Во-первых, оказывается, что глюкоза проявляет разрушающее действие на структуру воды, хотя и менее выраженное, чем рибоза, но достаточно значительное. Во-вторых, в растворах глюкозы возникает при повышении концентрации глюкозы новая структура, отличающаяся от возникающей в растворе рибозы, которая вновь разрушается при концентрации рибозы выше 12 молей. Аналогичные эффекты наблюдаются и в растворах высокомолекулярных соединений [29].

Таким образом, оказывается, что неионогенные низкомолекулярные органические соединения и, в частности, природные соединения, могут изменять состояние (структуру) воды. Эти изменения могут играть важную роль в биологических процессах. Вопрос о биологической роли рассматриваемых эффектов обсуждается ниже.

§6.2. Роль гидрофобного эффекта в биологических системах

Одной из важнейших особенностей биологических систем и их компонентов является их функциональность [30].

Для полимеров свойством, в значительной степени определяющим их функционирование, является способность к конформационным переходам [30], под которыми понимаются изменения в состояниях макромолекулы с фиксированной схемой вторичных связей, сопровождающиеся нарушением этой исходной схемы. Изменения пространственной структуры макромолекулы, не затрагивающие схему вторичных связей, будут называться конфигурационными изменениями [30]. Конфигурационная и конформационная лабильность биологических макромолекул важна для выполнения практически всех биологических функций этих макромолекул.

Согласно А. Сент-Дьерди [5], «нельзя говорить о белках, нуклеиновых кислотах или нуклеопротеидах и о воде так, как если бы это были две различные системы. Они образуют единую систему,

которую нельзя разделить на компоненты без разрушения ее сущности». Эта точка зрения поддерживается и другими авторами [13,21]. В этой связи представляет интерес классификация способов модификации конформации биомакромолекул, предложенная Хиппелем и Т. Шлейхом [21]. К числу основных факторов, влияющих на баланс взаимодействий макромолекулы со средой, определяющий конформации макромолекулы, согласно этой классификации [21], относятся: 1 – температура, 2 – рН среды, 3 – неводные растворители, 4 – вещества, конкурирующие за образование водородной связи, 5 – нейтральные соли, и 6 – вещества, изменяющие гидрофобное взаимодействие. Изменение всех этих факторов влияет на конформационное или конфигурационное состояние макромолекулы, главным образом, благодаря их воздействию на состояние (структуру) водной среды или на взаимодействие макромолекулы с этой средой [21]. Наибольший интерес представляет вещества, изменяющие гидрофобное взаимодействие (гидрофобный эффект).

Модификаторами гидрофобного эффекта являются вещества, добавление которых к водному раствору, приводит к изменениям в относительной интенсивности проявления гидрофобного эффекта в этом растворе по сравнению с чистой водой [21]. Модификация гидрофобного эффекта в растворе может быть обусловлена изменениями состояния (структуры) воды. Примеры модификации гидрофобного эффекта при высаливании белков нейтральными солями [25] при распределении лекарственных веществ в двухфазных водно-органических системах приведены выше [24]. Как известно, процесс свертывания полипептидной цепи зависит от относительной гидрофобности белковых цепей аминокислотных остатков, поскольку образование гидрофобного ядра белковой глобулы, по-видимому, является одной из основных движущих сил свертывания [13]. В работе [31], однако, было показано, что относительная гидрофобность ионизированных белковых цепей аминокислот, в частности, существенно зависит от электролитного состава водной среды. Эта зависимость, по-видимому, в известной степени, аналогична наблюдавшейся Тенфордом [32] зависимости растворимости аминокислот от концентрации мочевины в водных растворах. В обоих случаях причиной изменения относительной гидрофобности боковых цепей аминокислотных остатков, т.е. степени сродства этих цепей к водной среде в присутствии добавок,

является изменение состояния (структуры) водной среды и как следствие изменения проявления гидрофобного эффекта в этой среде. Влиянием различных неорганических солей на свойства воды, в частности, объясняют, эффект солей на протекание ферментативных реакций.

Следует отметить, что гидрофобный эффект является основным фактором стабильности агрегирующихся структур биополимеров, белок – белковых ассоциатов и т.п. [13,33]. В работе [34] в частности, было обнаружено, что относительная гидрофобность большинства глобулярных белков зависит от солевого состава, влияющие на состояние (структуру) водной среды. Следовательно, изменение солевого состава, влияющие на состояние (структуру) водной среды, могут вызывать изменение в степени сродства белковой макромолекулы в этой среде [34]. Такие изменения, согласно гипотезе выдвинутой в работе [34] могут регулировать функциональную активность макромолекул, обеспечивая ситуацию, при которой происходит, например, сорбция или десорбция белка на клеточной мембране, стенке сосуда и т.д.

Принципы организации и функционирования одной из наиболее важных для биологических систем надмолекулярной структуры – биологических мембран, также в большой степени основаны на проявлении гидрофобного эффекта в водной среде. Организация этих структур происходит благодаря стремлению гидрофобных фрагментов бифильных молекул (главным образом, фосфолипидов, гликолипидов и липопротеинов) выйти из водного окружения и выделиться в самостоятельную фазу с возможно более полным устранением контактов неполярных фрагментов и групп с водной средой. Следует отметить, что как установлено работами ряда авторов, слои воды, примыкающие к мембране, не перемешиваются с остальным объемом раствора [35]. Существование такого довольно большого слоя растворителя (воды), в котором понижена подвижность молекул воды, позволяет создавать депо тех или иных веществ вблизи мембраны [35].

Состояние (структура) водной среды вблизи клеточной мембраны влияет на перемещение мембранных белков и изменения состояния водного окружения сопровождаются изменениями величины свободной энергии поверхности мембрана и, следовательно

изменениями относительной интенсивности взаимодействия того или иного мембранного белка с его локальным окружением в мембране.

Необходимо отметить, что разрушение биологических мембран под действием поверхностно – активных веществ также происходит благодаря влиянию этих веществ на интенсивность гидрофобных взаимодействий (гидрофобного эффекта) между компонентами мембраны. Фундаментальная важность гидрофобного эффекта для стабилизации и функционирования биологических макромолекул нашла свое отражение в принципах организации генетического кода [36]. Можно привести множество разнообразных примеров влияния гидрофобного эффекта на самые различные биологические процессы. Однако, очень важно кратко рассмотреть влияние относительной гидрофобности лекарственных веществ на их биологическую активность. Известно [37], что одной из важнейших физико-химических характеристик соединений, влияющих на их биологическую активность, является относительная гидрофобность этих соединений. Согласно определению [38], относительная гидрофобность вещества, частицы или фрагмента молекулы характеризует степень сродства этого вещества к водному окружению. При изучении взаимосвязей между структурой и биологической активностью химических соединений [37-38] чаще всего в качестве меры относительной гидрофобности вещества используют величину логарифма коэффициента распределения этого вещества в двухфазной водно-органической системе, обычно, в системе *n*-октанол – вода. В настоящее время известны корреляционные уравнения, описывающие зависимость биологической активности лекарственных веществ от их относительной гидрофобности, и некоторых физико-химических и физических характеристик, для десятков тысяч различных соединений [37].

Все уравнения, описывающие взаимосвязь биологической активности и относительной гидрофобности химических соединений, условно разделяются на две группы – линейные и нелинейные. Линейная корреляционная взаимосвязь описывается уравнением:

$$\log(1/C) = A + B \log K \quad (\text{VI.9}),$$

где *K* – коэффициент распределения вещества в двухфазной системе *n*-октанол – вода; *C* – концентрация или доза вещества, вызывающая определенный отклик биологической системы; *A* и *B* – постоянные.

«Линейная» модель, объясняющая экспериментальное соотношение, которое описывается уравнением (VI.9), основано на двух предположениях [39]: 1) биологическая активность, характеризуемая величиной $\log(1/C)$, прямо пропорциональна константе связывания вещества с рецептором или мишенью воздействия в биологической системе; и 2) константа связывания вещества с рецептором пропорциональна гидрофобности вещества, характеризуемой $\log K$.

Величина A в уравнении (VI.9) отражает чувствительность данной биологической системы к действию исследуемых соединений и эффективности фармакофорной группы в используемом ряду вещества.

Однако, линейное соотношение (VI.9) подразумевает, что повышая гидрофобность химического агента, может неограниченно увеличивать биологическую активность. Из экспериментальных данных известно, что этого не происходит; при достижении определенной биологической активности дальнейший рост относительной гидрофобности в данном ряду соединений приводит к снижению биологической активности. Корреляционные взаимосвязи между биологической активностью и относительной гидрофобностью химических соединений описываются нелинейными уравнениями – параболическими:

$$\log(1/C) = A(\log K)^2 + B(\log K) + F \quad (\text{VI.10})$$

и билинейными:

$$\log(1/C) = A' \log K + B' \log(\beta K + 1) + F' \quad (\text{VI.11}),$$

где $A, B, F, A', B', F', \beta$ – постоянные.

В разных случаях уравнения (VI.10) и (VI.11) немного лучше или хуже описывают корреляционные соотношения, найденные в эксперименте [37,39,40,41]. Физический смысл обоих этих уравнений остается одинаковым. Он, согласно существующим представлениям [42,43], состоит в том, что наивысшая биологическая активность в гомологическом ряду химических соединений соответствует веществу с определенной относительной гидрофобностью, именуемой в литературе оптимальной гидрофобностью и обозначаемой величиной коэффициента распределения K_0 . Гипотетическое объяснение этого факта основано на предположении о том, что живую систему можно рассматривать в качестве многофазной

равновесной системы, фазы которой различаются по своей относительной гидрофобности аналогично фазам в водно – органической двухфазной системе [37,39]. Согласно, например, модели [44], относительная гидрофобность вещества, как и при распределении в двухфазной водно-органической системе, определяет концентрацию этого вещества в той или иной «фазе» живой системы, в частности, в фазах органа – мишени, и следовательно концентрацию вещества вблизи рецепторов и результирующий отклик системы, т.е. биологическую активность вещества. Аналогичная гипотеза была выдвинута Тенфордом [45] для объяснения основных принципов пассивного транспорта эндогенных природных веществ в тканях и органах живого организма. Согласно этой гипотезе [45], живая система рассматривается в качестве равновесной многофазной системы, распределение вещества в которой подчиняется закону Гиббса, т.е. принципу равенства химических потенциалов вещества в фазах равновесной многофазной системы. Естественно, в этой модели рассматриваются лишь вещества, не претерпевающие биотрансформацию в процессе транспорта.

Таким образом, можно предположить, что распределение вещества, не подвергающегося биотрансформации, по тканям и биологическим жидкостям живого организма зависит от его относительной гидрофобности, т.е. степени сродства этого вещества к водной среде. Однако, как отмечалось выше, сродство вещества к водной среде может изменяться с изменением состояния (структуры) водного растворителя, в частности, обусловливаемыми присутствием в растворителе химических веществ. Поэтому представляет интерес рассматривать результаты, полученные разными авторами при исследованиях характеристики водной среды в различных биологических системах.

§6.3. Солюбилизация углеводов в водных растворах белков

Определяющее большинство жизненных процессов развивается в биогетерогенных полимерных системах, т.е. в коллоидных структурах. Хотя последние годы и характеризуются интенсивным и разносторонним изучением биополимеров, в частности белков, до сих пор лишь немногочисленные исследования посвящены коллоидной химии этих систем. Исследование коллоидных свойств биополимеров

имеет не только теоретическое значение для решения многих биологических проблем, но представляет и большую практическую ценность в разнообразных весьма актуальных областях применения, прежде всего в медицине, фармацевтической, пищевой и химической промышленности.

Одним из недостаточно освещенной проблемой коллоидной химии биополимеров является экспериментальное обоснование теории гидрофобных взаимодействий в водных системах. Ряд предпосылок статистическо-термодинамической теории гидрофобных взаимодействий Немети и Шераги, связанной с уникальной структурой воды как растворителя, требует экспериментальных подтверждений и развития для конкретных случаев. Прежде всего, необходимо дальнейшее выяснение роли гидрофобных взаимодействий в протекании различных биологических процессов, например при образовании комплексов фермент – субстрат, антиген – антитело, белок – липид и при транспорте и обмене веществ липидного характера. Особый интерес представляет выяснение роли гидрофобных взаимодействий в процессе образования разнообразных дисперсных биологических структур как в объеме, так и на границах раздела фаз в водных растворах биополимеров. Взаимодействие белков с малыми органическими молекулами рассматривается, прежде всего, как способ обнаружения гидрофобных взаимодействий в макромолекулах белков.

Установленные закономерности солюбилизации углеводов в растворах белков позволили предложить метод оценки гидрофобной структуры белковых молекул и выяснить роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации их конформаций. Солюбилизация углеводов неполярными областями глобул белка, происходящая в результате гидрофобных взаимодействий, приводит к повышению устойчивости глобул относительно различных денатурирующих воздействий. Термодинамическая оценка солюбилизации углеводов позволяет установить механизм этого явления.

Термином «солюбилизация» принято назвать самопроизвольное повышение растворимости мало или практически нерастворимых веществ в данном растворителе под влиянием небольших добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Явление солюбилизации, впервые наблюдавшееся в растворах мыл, связано с проникновением олеофильных добавок в неполярные ядра мицелл [46]. Характерной

особенностью мыл и белковых веществ с точки зрения структуры их первичных частиц (молекул и макромолекул соответственно) является наличие у тех и других неполярных олеофильных групп, расположенных асимметрично по отношению к полярным гидрофильным группам. Эта асимметрия приводит в свою очередь к их ярко выраженной поверхностной активности. Немети и Шерага показали, что устойчивость компактной пространственной структуры глобулярных белков в водных растворах обусловлена теми же силами, которые приводят к мицеллообразованию в растворах ПАВ. В результате гидрофобных взаимодействий в глобулах белков и мицеллах ПАВ возникают неполярные области, ответственные за сольubilизацию.

Изучение взаимодействия углеводов с белками (сольubilизация углеводов в растворах белков) представляет интерес с различных точек зрения. Во-первых, сольubilизация углеводов может служить методом обнаружения гидрофобных взаимодействий в макромолекулах белков и давать новые сведения о строении молекул белка. Во-вторых, изучение сольubilизации углеводов в растворах биологически активных белков позволяет выяснить роль гидрофобных взаимодействий в биокаталитических процессах. Известно, что торможение активности ферментов осуществляется при взаимодействии не только с самим активным центром, но и с близлежащими участками путем электростатического, гидрофобного и водородного связывания. С этой точки зрения чрезвычайно важным представляется выяснение влияния углеводородных добавок на активность ферментов. Наконец, изучение сольubilизации углеводов в растворах белков может представить интерес для выяснения процессов переноса и обмена веществ липидного характера.

Взаимодействие белков с неполярными молекулами обусловлено гидрофобными взаимодействиями, возникновение которых определяется особыми структурными свойствами воды как растворителя. Состояние воды в биологических системах достаточно определенно рассмотрено в ряде работ [47 - 51].

Сольubilизация углеводов в водных растворах белков (а также и в растворах мыл) служит моделью для изучения природы гидрофобных взаимодействий и выяснения их роли в протекании биологических процессов.

§6.4. Гидрофобные взаимодействия в белках

Основная причина возникновения гидрофобных взаимодействий, приводящих к компактному свертыванию полипептидной цепи, т.е. глобулизации белка, связана со структурными изменениями, происходящими в воде при растворении в ней углеводов [50, 52 - 53]. Эти структурные изменения воды обуславливают низкую растворимость в ней углеводов. Малая растворимость углеводов в воде связана не с увеличением энергии, а с уменьшением энтропии при растворении. Понятно поэтому, что нельзя говорить о природе гидрофобных взаимодействий без обсуждения структуры жидкой воды (см. глава I).

Специфическая структура воды является причиной гидрофобных взаимодействий между неполярными молекулами или радикалами в водной среде (растворе). Термин «гидрофобные взаимодействия» был введен Кауцманном [48] для описания взаимного притяжения неполярных групп в водной среде.

Рассмотрим, какие изменения могут происходить в воде при внесении в нее молекул с углеводородными радикалами. Для такого рассмотрения лучше всего подходят углеводороды, так как в них отсутствуют полярные группы, сильно взаимодействующие как со свободными, так и со структурированными молекулами воды. Водные растворы неполярных веществ, особенно углеводов, обнаруживают аномалии термодинамического поведения [46]. Растворимость углеводорода определяется изменением свободной энергии ΔG , которое складывается из энтальпийного и энтропийного членов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{VI.12}).$$

Знак при ΔG будет определяться соотношением этих членов.

В отличие от ионов неполярные молекулы взаимодействуют с водой лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Однако, несмотря на слабое взаимодействие (вернее именно благодаря ему), действие этих молекул на структуру воды весьма значительно [51]. Плохая растворимость углеводов в воде связана не с увеличением энергии за счет замены более выгодных контактов вода – вода контактами углеводород – вода, как считали раньше, а с уменьшением энтропии.

Растворение углеводов в воде приводит к уменьшению энтропии системы в результате увеличения доли упорядоченных элементов в структуре воды. Поэтому удаление молекул углеводорода из воды (переход их в неполярное окружение) сопровождается увеличением энтропии и переходом системы в более выгодное энергетическое состояние.

Энтропийная природа низкой растворимости углеводов в воде впервые установлена Батлером, который показал, что соответствующие эффекты связаны с изменениями в водной, а не в неполярной фазе. Многочисленные экспериментальные данные – изменение диэлектрических свойств растворов, расширение линии ЯМР, снижение коэффициента самодиффузии – показывают, что неполярные молекулы стабилизируют структуру воды, т.е. упорядочивают ее, вследствие чего энтропия системы понижается [46].

Механизм упорядочения структуры воды наиболее подробно разработан в модели Немети и Шераги [54]. Согласно их представлениям, растворение углеводорода в воде сопровождается образованием частичного клатрата из молекул воды вокруг молекулы углеводорода (рис. VI.1). Так как при этом выпуклая поверхность почти сферического кластера становится вогнутой, то поверхностные молекулы воды могут образовывать максимальное число водородных связей с соседями – четыре. Кроме того, образуется дополнительный – пятый ван-дер-ваальсов контакт с молекулой углеводорода, т.е. молекула воды становится пентакоординированной. При этом понижается энергия молекул воды на величину ΔE_1 (рис. VI.2). Размещение молекул углеводорода в районах несвязанной воды может происходить только заменой контактов вода – вода контактами вода – углеводород. При этом сильные дипольные взаимодействия заменяются на более слабые индукционные и дисперсионные, и энергия несвязанных молекул воды возрастает на величину ΔE_2 . Молекулы с одной, двумя и тремя связями также присоединяют углеводород ценой потери контакта с несвязанной водой, а их энергия также возрастает на величину ΔE_2 . Изменение энергетических уровней влечет за собой изменение их заселенности – число молекул на нижнем уровне, который в присутствии неполярной молекулы еще более понизился, возрастает, а на верхних уровнях понизится. Иначе говоря, возрастает среднее число молекул,

образующих упорядоченные структуры, или среднее число существующих при данной температуре водородных связей.

Помимо этого, существуют и другие представления о растворении неполярных молекул в воде [55]. Из анализа экспериментальных данных по растворимости углеводов в концентрированных солевых растворах, а также температурной зависимости растворимости углеводов автор приходит к выводу, что растворимость углеводов в воде обусловлена несвязанными молекулами воды, кластеры же оказывают на углеводороды высаливающее действие.

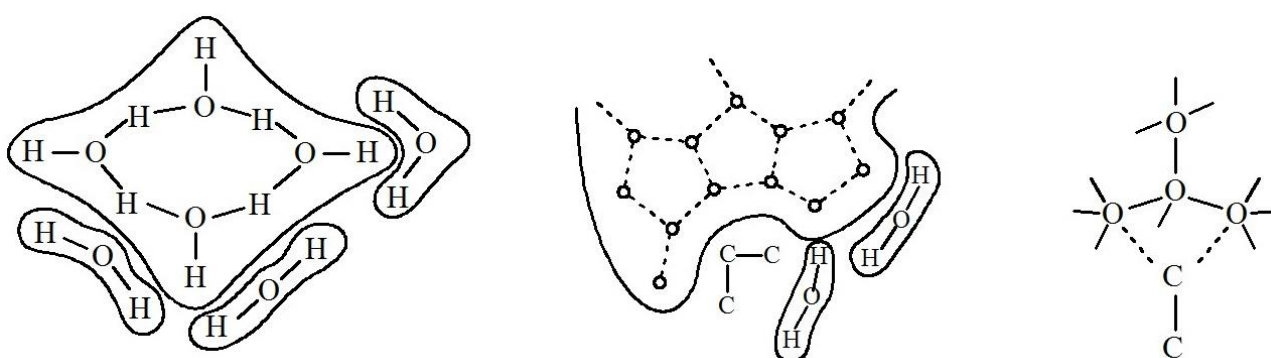


Рис. VI.1. Схематическое изображение структуры воды при внесении в нее углеводорода (по Немети и Шераге).

Помимо этого, существуют и другие представления о растворении неполярных молекул в воде [55]. Из анализа экспериментальных данных по растворимости углеводов в концентрированных солевых растворах, а также температурной зависимости растворимости углеводов автор приходит к выводу, что растворимость углеводов в воде обусловлена несвязанными молекулами воды, кластеры же оказывают на углеводороды высаливающее действие.

Из вышесказанных представлений о растворении углеводорода в воде можно сделать общий вывод о том, что возможность образования упорядоченных структур в воде препятствует растворению в ней неполярных молекул.

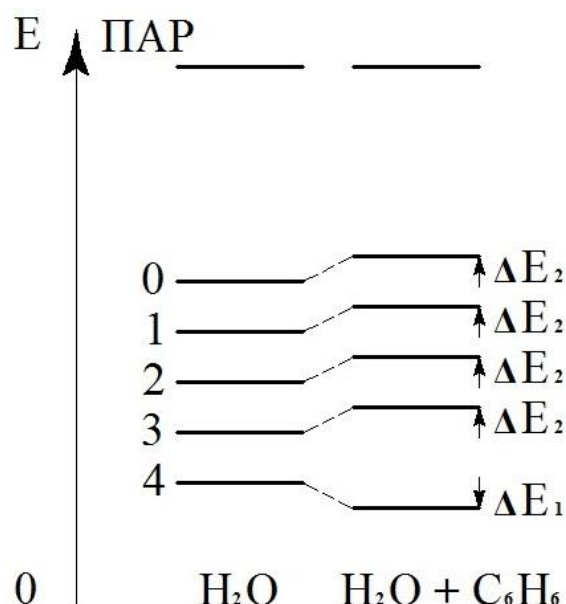


Рис. VI.2. Схема уровней энергии в воде и водном растворе углеводорода (по Немети и Шераге). Слева указано число водородных связей.

Гидрофобные взаимодействия являются частным случаем взаимодействий, обуславливающих нерастворимость данного вещества в данном растворителе. Эти взаимодействия определяются как ван-дер-ваальсовыми притяжениями самих неполярных групп, так и взаимодействиями этих групп с водой. Главное в теории гидрофобных взаимодействий, согласно Шераге [56] – это представление о том, что число водородных связей, рассчитанное на моль воды, выше вблизи углеводородной молекулы. Гидрофобные взаимодействия приводят к большому отрицательному изменению свободной энергии (ΔF) в результате положительного изменения энтропии и малого изменения энтальпии. Энтальпийный член ΔH при гидрофобных взаимодействиях равен нулю для ароматических групп и положителен для алифатических. Движущей силой гидрофобных взаимодействий является изменение энтропии. Следствием термодинамики гидрофобных взаимодействий является то, что с повышением температуры (до 60°C) эти взаимодействия увеличиваются. Максимум энергии гидрофобных взаимодействий для алифатических боковых цепей находится при 58°C , а для ароматических – около 42°C . Растворение алифатических углеводородов в воде экзотермично (энергетически выгодно), а

ароматических – атермично. Однако растворение углеводов обоих классов сопровождается возрастанием свободной энергии из-за резких отрицательных изменений ΔS (таблица VI.1).

Таблица VI.1.

Изменение термодинамических параметров при переносе углеводов из неполярной среды в воду [46]

Углеводород	ΔF , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , ккал/моль · град
CH ₄	3,0	-2,6	-18
C ₂ H ₆	3,8	-2,0	-19
C ₃ H ₈	5,0	-1,8	-23
C ₄ H ₁₀	5,8	-1,0	23
C ₆ H ₆	4,3	0,6	-14
C ₆ H ₅	5,0	0,6	-16
C ₅ H ₁₂	6,8	-0,3	-24
C ₆ H ₁₄	7,4	0,6	-23
C ₇ H ₁₆	8,7	0,6	-27
C ₈ H ₁₈	9,0	0,4	-29

Чрезвычайно важной особенностью гидрофобных взаимодействий в водных растворах является тот факт, что эти взаимодействия, во-первых, выступают как фактор стабилизации нативных конформаций на различных уровнях организации биополимеров (вторичная, третичная и четвертичная структуры); а, во-вторых, обуславливают различные физико-химические свойства белка [57]. Впервые идея о важности контактирования неполярных цепей в стабилизации нативной структуры белка была высказана Бреслером и Талмудом еще в 40-х годах. Однако впоследствии главными силами, стабилизирующими структуру белка, считали водородные связи, и лишь в 1959 г. идея об определяющей роли гидрофобных взаимодействий вновь была возрождена Кауцманном [48].

Немети и Шерага оценили вклад гидрофобных взаимодействий в устойчивость глобулы в водной среде [58]. Хотя энергия гидрофобных взаимодействий невелика (0,2 – 1,5 ккал), высокое содержание неполярных аминокислот в белке может дать большую суммарную величину, вносящую заметный вклад в стабильность глобулы белка.

Для поддержания нативной пространственной структуры глобулярных белков необходимо определенное распределение неполярных аминокислот вдоль цепи (такое, чтобы они могли образовывать неполярное ядро глобулы). Таким образом, образование неполярного ядра является очень существенным элементом укладки белковой молекулы в специфическую пространственную структуру. Это подтверждается многочисленными данными [59, 60], показывающими, что введение в водные растворы белков веществ, улучшающих растворимость неполярных групп и тем самым препятствующих образованию гидрофобных контактов (алифатические спирты, мочевины, диоксан и др.), приводит к разрушению нативной компактной структуры белков.

Представления о механизме возникновения гидрофобных взаимодействий, развиваемые Шерагой, подтверждаются при наблюдении ряда свойств водных растворов глобулярных белков и ПАВ. Исследование указанных систем представляется чрезвычайно плодотворным для получения экспериментальных доказательств основных предпосылок теории гидрофобного взаимодействия. Безусловно, необходимы и прямые исследования структурирования воды вблизи углеводородных молекул. Герцем и Цайдлером [61] было показано, что время релаксации молекул воды вблизи углеводородных молекул в два раза больше, чем у чистой воды. Создание количественной теории жидкой воды и, следовательно, детального механизма гидрофобных взаимодействий возможно только при комплексном рассмотрении данных, получаемых при исследованиях водных растворов как методом ЯМР, так и в результате разнообразных физико-химических исследований систем, свойства которых определяются гидрофобными взаимодействиями.

§6.5. Состояние воды в растворах и в студнях агарозы

При определенных условиях, определяемых температурой, концентрацией полимера, присутствием низкомолекулярных добавок и т.п. в водных растворах агарозы, агара и Na, Ca- и K-агароидов происходит фазовый переход раствор – студень, приводящий к непрерывному увеличению вязкости и мутности раствора во времени и заканчивающийся затвердеванием всей системы.

В процессе гелеобразования изменяется структура системы полимер-вода – образуются ассоциаты макромолекул, крупные агрегаты и, наконец, пространственная сетка геля.

Результаты исследования относительно концентрированных растворов полисахаридов методами измерения вязкости [62 - 64], мутности [65,66], электропроводности [67], ЯМР высокого разрешения [68,69] (изменение ширины линий протонов воды $\Delta\nu$), спин-эхо ЯМР [70 - 74] (время спин-спиновой релаксации T_2), свидетельствуют о том, что в точке фазового перехода раствор-студень в системе происходят изменения конформации макромолекул и структуры растворителя, что можно увидеть из рис. VI.3 и VI.4 для 2%-ного водного раствора агарозы. (Подобная картина наблюдается и для растворов агара и агароидов). Результаты исследований показывают [75], что регистрируемые различными методами температуры перехода раствор-студень практически одинаковы.

Результаты исследования ширины линии ЯМР протонов воды $\Delta\nu$ и времени спин-спиновой релаксации T_2 в водных растворах агарозы в широком интервале температур [75], включающем и область образования студня представлены на рис. VI.3 и VI.4.

Анализ этих зависимостей показывает [75], что при температуре гелеобразования ($t_{\text{гел.}}$) молекулы воды, связанные с макромолекулой полимера, релаксируют быстрее, чем молекулы свободной объемной воды, и значение T_2 резко падает ($\Delta\nu$ увеличивается).

Как было указано выше (глава IV), степень гидратации макромолекул, полученные разными методами, сильно расходятся между собой. В работе [75] была получена формула для нахождения степени гидратации на основе данных, полученных ультразвуковым методом и импульсным ЯМР [71, 76]. В методе ЯМР h определяется из отношения населенности фаз полимера P_n и незамерзшей (связанной) воды P_{H_2O} при температурах ниже 0°C , которое связано с количеством связанной воды следующим образом:

$$h = \frac{P_{H_2O}}{P_n} = \frac{g_{H_2O} \cdot n_{H_2O} \cdot M_{зв.}}{g_n \cdot n_{зв.} \cdot M_{H_2O}},$$

где g_n и g_{H_2O} – навески полимера и количество связанной воды, соответственно; $n_{зв.}$ и n_{H_2O} – количество протонов мономерного звена полимера и воды; $M_{зв.}$ и M_{H_2O} – молекулярный вес звена полимера и воды.

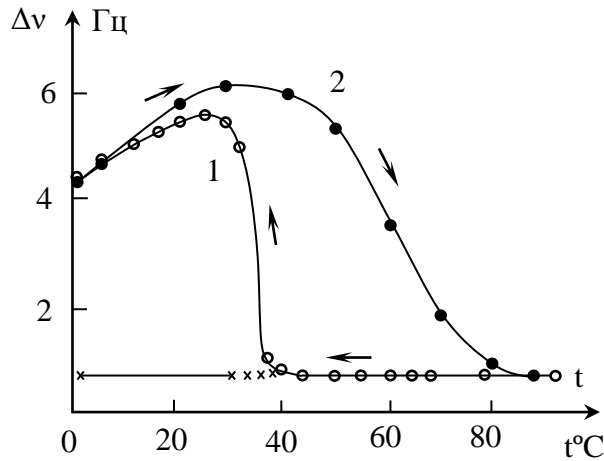


Рис. VI.3. Зависимость ширины линии ПМР воды от температуры в растворе агарозы (2% вес.)

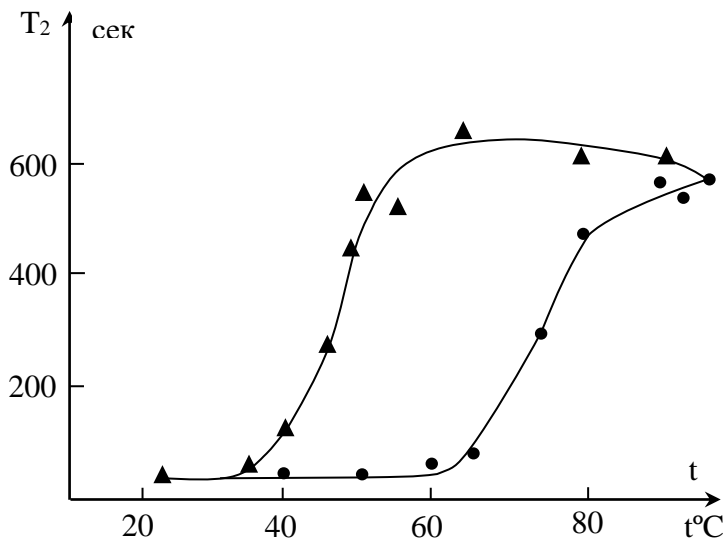


Рис. VI.4. Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов воды в растворе агарозы (2% вес.)

Степень гидратации в ультразвуковом методе для изученных полимеров вычислялась на основе теории Шийо [77], значения которой приводятся в таблице VI.2. Как следует из таблицы VI.2, значения h , полученные этими двумя методами не совпадают, причем

значения h , полученные ультразвуковым методом, больше, чем регистрируемые методом ЯМР, и это можно объяснить, если предположить, что при акустическом методе расчета степени гидратации учитываются не только молекулы воды, непосредственно связанные с макромолекулой, но и молекулы, частично ориентированные около последних. Эти частично ориентированные молекулы воды, как выяснилось, замерзают при температурах ниже 0°C. Поэтому, по-видимому, населенности полимерной фазы и фазы льда не изменяются при всех температурах.

Однако значения h , полученные обоими методами, обнаруживают следующую закономерность для полисахаридов:

$$h_{\text{Na-A}} > h_{\text{K-A}} > h_{\text{Ca-A}} > h_{\text{агар}} > h_{\text{агароза}}$$

Такая последовательность очевидно связана со степенью диссоциации катионзамещенных образцов агароидов, а также со степенью ассоциации противоионов с макроионом.

Таблица VI.2.

Степени гидратации водных растворов полисахаридов при различных температурах, полученные ультразвуковым методом

Полисахарид	t,°C	h	t,°C	H
Агароза	44	0,55	60	0,30
Агар	44	0,55	73,5	0,40
Ca-агароид	25,8	0,65	75	0,65
K-агароид	25,1	0,70	75	0,60
Na-агароид	25,1	0,75	59,8	0,90

Естественно предположить, что степень гидратации агароидов в водных растворах должна быть различной и определяться степенью диссоциации групп OSO_3Me . Последнее, согласно теории ассоциации противоионов, в основном, зависит от размера малых противоионов в данном растворителе, т.е. степени их сольватации.

В случае агара, где число ионов меньше, основная гидратация обусловлена гидратной оболочкой полимерной молекулы. Наблю-

даемое наименьшее значение h для агарозы, объясняется отсутствием ионогенных групп в этом полисахариде [75].

В области фазового перехода для исследуемых растворов наблюдалась спин-спиновая релаксация с последовательностью Карра – Парселла $90^\circ, \tau, 180^\circ, 2\tau, 180^\circ, 2\tau, \dots$. На температурной зависимости T_2 для всех растворов наблюдается резкое уменьшение T_2 при температурах, соответствующих фазовому переходу раствор – студень.

Типичная зависимость T_2 от температуры для двух растворов с различным содержанием Na-агароида (12% и 20%) представлена на рис. VI.5.

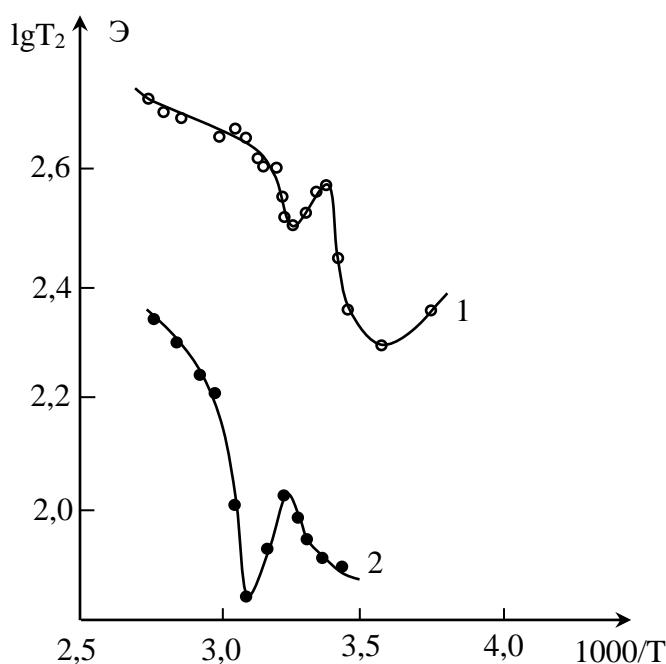


Рис. VI.5. Температурная зависимость T_2 от температуры для растворов агароида: 1 – 12%, 2 – 20%

Как видно из рис. VI.5, при температурах $35,6^\circ\text{C}$ (12%) и 47°C (20%) наблюдаются минимумы, соответствующие фазовому переходу раствор – гель для исследованных растворов, которые совпадают с температурами $t_{\text{гел.}}$, найденная из измерения вязкости, электропроводности и т.д. С уменьшением температуры до минимума T_2 уменьшается. Такое уменьшение T_2 наблюдается в соответствии с его зависимостью от времени корреляции τ_c в области $\omega_0\tau_c \ll 1$ вытекающей из теории БПП, рассматривающей молекулы воды изотропно вращающимися и диффундирующими во всех

направлениях, т.е. когда время корреляции намного меньше периода ларморовой прецессии ($\omega_0 = \gamma H_0$). В точке фазового перехода двойные спирали, образованные из развернутых макромолекул, объединяются и образуют пространственную сетку. При этом подвижность молекул воды, заключенных в каркасе студня, уменьшается, обуславливая падение T_2 . Однако, даже в состоянии истинного раствора ($\omega_0 \tau_0 \ll 1$), полученные результаты полностью не могут описываться теорией БПП. Кроме того, времена релаксации в несколько раз меньше, чем для чистой воды. Естественно предположить, что такое отличие в значениях времени релаксации воды в растворе и в чистой воде связано с присутствием макромолекул в системе.

Относительно влияния макромолекул полимера на релаксационные свойства воды в литературе имеется несколько объяснений, из которых наиболее приемлемым является объяснение, основанное на двухфазной модели воды в биополимерах. Простая двухфазная модель предполагает, что поведение T_2 для системы полимер – вода может быть объяснено на основе двух типов воды: связанной и свободной. В рамках этой теории имеется некоторое количество связанной воды и существует протонный обмен между связанной и объемной водой [75].

Небольшое увеличение T_2 при дальнейшем понижении температуры, по-видимому, связано со стабилизацией студня (упрочнением). При этом часть воды выталкивается упрочненными участками микрополостей и это приводит к увеличению подвижности воды. Затем, после упрочнения студня, T_2 снова падает с уменьшением температуры. Наблюдаемый минимум T_2 при $t=4^\circ\text{C}$ связан по-видимому с максимумом плотности объемной воды, что обеспечивает некоторую свободу воде и приводит к увеличению T_2 .

Исследование водных растворов агарозы и агароидов методом ЯМР широких линий показало [75], что в температурном интервале 0°C - 130°C наблюдаются три линии протонов (рис. VI.6), обусловленные тремя «фазами» протонов, относящихся ко льду, макромолекуле и незамерзшей воде.

Наиболее узкая линия характерна для протонов связанной воды, что указывает на большую подвижность протонов в этой фазе по сравнению с протонами полимера и льда. Во всем интервале температур ширина линии ЯМР льда и полимера не изменялась и оказалась равной 25 и 9 Э, соответственно. Такое постоянство

свидетельствует о том, что подвижность и населенности протонов в этих двух фазах остаются практически неизменными.

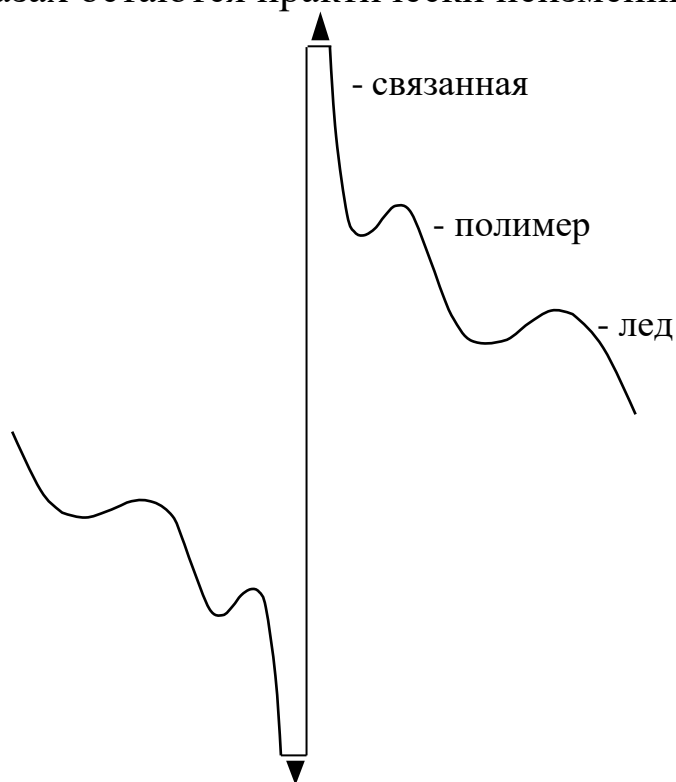


Рис. VI.6. Запись сигнала ЯМР в системе агароза – вода при температуре -50°C

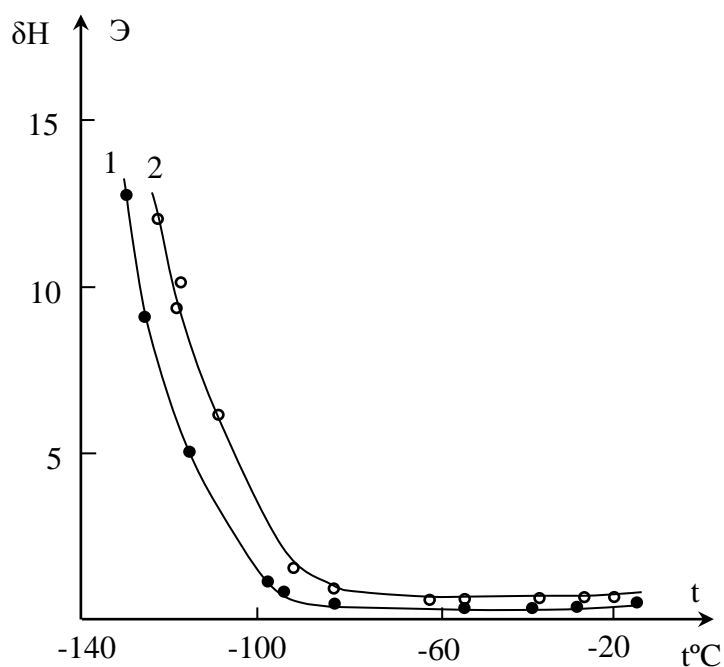


Рис. VI.7. Температурная зависимость ширины линий ЯМР незамерзшей воды двух образцов Na-агароидов с содержанием 12% (1) и 20% (2)

На рис. VI.7 представлена температурная зависимость ширины линии ЯМР незамерзшей воды для 2-х образцов Na-агароидов с содержанием 12% и 20%.

При высоких температурах линия ЯМР протонов узкая и определяется неоднородностью магнитного поля, начиная с -55°C линия уширяется с дальнейшим понижением температуры. При температурах ниже -120°C ΔH резко возрастает, что свидетельствует о затвердевании связанной воды.

§6.6. Приспособленность живых организмов к водной среде

Наша Земля представляет собой гигантский сосуд с водой, в котором возникли все формы живого, и все живое, по сути, тоже являются сосудами с водой. Современные технологии позволяют нам проникать далеко в космос и, пытаясь обнаружить жизнь на других планетах, мы в первую очередь ищем там воду. На сегодня ученые абсолютно уверены, что первые живые организмы появились в воде и лишь немного позднее организмы развились до такой степени, что смогли существовать и вне воды. Мудрецы древности считали, что импульсом для возникновения жизни была первичная божественная искра. Это она записала в воде последовательность дальнейшего развития, где каждый вид живых существ, от простейших бактерий до млекопитающих, достигал своего совершенства.

В доказательство того, что жизнь и все мы обязаны своим существованием нашей всеобщей материи – воде, мы носим ее в своих телах. Наша кровь, в которой растворено более тридцати разных минеральных веществ, по своему неорганическому составу настолько близка к морской воде, что, пожалуй, даже трудно назвать последнюю просто водой.

Вода играет исключительно важную роль практически во всех основных процессах жизнедеятельности организма не только как обязательная составная часть всех клеток и тканей тела, но и как среда, в которой протекает большинство химических превращений, важных для процесса обмена веществ и биосинтеза. Биологическое значение воды столько велико, что исключение ее из организма может привести к смерти всего за несколько дней.

Живые организмы успешно приспособились к водной среде и даже приобрели способность использовать необычные свойства воды.

Вода является средой, в которой происходит практически все биофизические, биохимические и вообще все биологические процессы. Благодаря высокой теплоемкости воды она действует в клетках как «тепловой буфер», позволяющий поддерживать в организме относительно постоянную температуру при колебаниях температуры окружающей среды (воздуха).

Высокая теплота испарения воды используется некоторыми позвоночными для защиты организма от перегревания с помощью механизма теплоотдачи путем испарения пота.

Сильно выраженное сцепление молекул в жидкой воде, обусловленное влиянием межмолекулярных водородных связей, обеспечивает эффективный перенос в растениях растворенных питательных веществ от корней к листьям в процессе транспирации. Даже то, что лед имеет более низкую плотность по сравнению с жидкой водой и поэтому всплывает в ней, приводит к важным биологическим последствиям в жизненных циклах водных организмов. Однако наиболее существенным для живых организмов является тот факт, что многие важные биологические свойства макромолекул, в частности белков и нуклеиновых кислот, обусловлены их взаимодействием с молекулами воды в окружающей среде. Специфические трехмерные структуры белков, определяющие их биологическую активность, поддерживаются именно благодаря специфическим свойствам воды. От свойств воды зависит даже такой важный процесс, как репликация ДНК³⁸.

Специфические свойства воды определяют формирование биологически активных конформаций биомacroмолекул, влияет на протекание различных ферментативных реакций, на транспорт лекарственных препаратов в живом организме посредством диффузии и осмоса и т.д. В связи с этим проблему роли воды в

³⁸ Живые организмы в течение S-фазы клеточного цикла, которая предшествует делению клетки, удваивают содержание ДНК таким образом, что каждая дочерняя клетка после деления получает набор хромосом, идентичный родительской клетке. Процесс удвоения хромосом называют репликацией (редупликацией). При репликации каждая цепь родительской двухцепочечной ДНК служит матрицей для синтеза новой комплементарной цепи. Вновь образованная двойная спираль имеет одну исходную (родительскую) и одну вновь синтезированную (дочернюю) цепь. Репликация ДНК обеспечивает точную передачу генетической информации из поколения в поколение.

живых системах можно отнести к числу наиболее важных проблем молекулярной биофизики.

Большинство взаимодействий компонентов биологической системы, протекающих в воде, в ее присутствии и при ее участии определяется тонким балансом сил гидрофильных и гидрофобных взаимодействий. Любые нарушения состояния воды, сопровождающиеся нарушением этого баланса, могут приводить к существенным изменениям характера этих взаимодействий в биологических системах.

Присутствие в воде низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ, изменяющих структуру (или термодинамическое состояние) воды, может воздействовать на биологические процессы, протекание которых связано со структурой воды. Такая высокая жизненная роль воды связана со специфичностью, аномальностью структуры молекул воды и воды как жидкой среды.

§6.7. Нарушение водно-солевого обмена в организме

Мы уже говорили о том, что в отсутствие воды человек довольно быстро погибает. И связано это не только с тем, что вода составляет более 2/3 веса человека. Это обусловлено необходимостью воды для нормального течения всех процессов жизнедеятельности – дыхания, кровообращения, пищеварения и многих, многих других.

В сутки человеку требуется в среднем 2,5 литра воды. Свыше 1,2 литра жидкости мы выпиваем, утоляя жажду, около литра входит в состав различных продуктов питания, примерно, 0,3 литра воды образуется в организме за счет окисления основных питательных веществ – жиров, углеводов, белков. Полное голодание при неограниченном поступлении воды человек выдерживает в течение 40-45 дней; отсутствие же питья приводит к гибели за 2-5 дней [78].

В теле человека, весящего 70 килограмм, содержится примерно 42-50 литров воды.

Как же распределяется вода в организме? Примерно две трети ее входит в состав клеток, свыше 3 литров циркулирует в составе крови по кровеносным сосудам и около 11 литров содержится во внеклеточной тканевой жидкости.

О роли солей и микроорганизмов в процессах жизнедеятельности организма мы уже говорили. Поэтому неудивительно, что организм

должен точно регулировать водно-солевой обмен. Количество воды и растворенных в ней солей должно постоянно находиться на одном уровне, заданном требованиями гомеостаза. Пусть в жаркий день жажда заставила нас много пить, а стали поспевать фрукты – мы "затоварили" организм калием и водой, баланс все равно должен сходиться! И он сходится. Именно для этого в организме так много систем, регулирующих постоянство его внутренней среды. Одной из таких систем является система выделения, обязанностью которой является освобождение организма, в частности, от лишней воды и солей.

Главным работником в системе выделения являются почки. Их функции многообразны. Они синтезируют различные химические соединения, например, ренин и медулин, влияющие на уровень артериального давления. Почки продуцируют аммиак, необходимый для нейтрализации кислых продуктов обмена веществ. Но главная функция почек – образование мочи.

За сутки через почки протекает 600-700 литров крови. Сколько же раз алая капелька проходит через "чистилище"! Избыток воды и почти все растворенные в ней вещества – кроме белков – легко! перебираются" из мельчайших кровеносных капилляров в почечные канальцы. Этот фильтрат называют первичной мочой. По составу эта жидкость мало отличается от плазмы крови и содержит много ценных для организма веществ: соли, глюкозу, витамины, аминокислоты и другие. Терять все эти вещества организму нет смысла. И поэтому пока первичная моча продвигается по лабиринту извитых внутрипочечных канальцев, все необходимые организму вещества подвергаются обратному всасыванию (реабсорбции) через стенки этих канальцев и снова поступают в кровь. А все ненужное следует через почки транзитом в мочевой пузырь и выводится из организма [78].

Обратное всасывание ряда веществ находится в прямой зависимости от потребностей организма. Если содержание глюкозы в крови, например, выше нормы, как бывает, в частности, при диабете, то всасывание ее тормозится и часть глюкозы выводится из организма вместе с мочой.

Больше всего всасывается обратно воды. Сравните: первичной мочи образуется за сутки около 170 литров, а выделяется из организма всего 1,5 литра. Почки "по хозяйски" регулируют расход

воды, выделяя либо немного концентрированной мочи, либо много разбавленной.

В регуляции водно-солевого обмена участвуют различные отделы центральной нервной системы. В гипоталамической области головного мозга есть особый центр, следящий за балансом воды и солей: он отдает свои команды по нервным путям. Кроме того, распоряжения почкам доставляются через кровь с помощью гормонов. Антидиуретический гормон регулирует выделение воды, альдостерон дозирует выделение натрия. Гормон вазопрессин, относящийся к числу антидиуретических гормонов, способствует задержке воды в организме. При отсутствии этого гормона организм теряет способность удерживать воду. Это явление получило название несахарного мочеизнурения, в отличие от сахарного, наблюдаемого при заболевании поджелудочной железы.

В результате нарушений проницаемости стенок кровеносных сосудов или повреждений эндотелиальных оболочек может происходить накопление жидкости в межклеточных тканевых щелях. Если жидкость накапливается в полостях организма, например, в брюшной плевральной и т.д., то этот процесс носит название водянки. При расстройствах нормального водного обмена между кровью и тканями наблюдаются отеки. Число заболеваний, возникающих при нарушениях водно-солевого обмена и регуляции распределения воды в организме, очень велико. Нашей целью является лишь подчеркнуть, что для нормальной жизнедеятельности организма "правильное" поведение воды в организме чрезвычайно велико.

Литература

1. Franks F., Mathias S.F. Biophysics of water. - Wiley, Chichester, 1982, p. 400
2. Beall P.T. States of water in biological systems. – Cryobiology, 1983, v.20, Nr. 3, p. 324 – 334
3. Гибуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск.: Наука, 1982, 157 с.
4. Давид Р. Введение в биофизику. – М.: Мир, 1982, с. 7 – 32
5. Сент – Дьерди А. Введение в субмолекулярную биологию. – М.: Наука, 1964, с. 18 – 37

6. Stillenger F.H. Water revisited. – Science, 1980, v.209, Nr. 4455, p. 451 – 457
7. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. – М.: Наука, 1976, с. 116 – 248
8. Frank Henry S. Wen-Yang. III. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. Discs. Farad. Soc., 1957 – 1958, Nr. 24 – 25, p. 133 – 140
9. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. – Усп. Физ. Наук, 1934, т.14, с. 586 – 644
10. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957, 179 с.
11. Hall L. The origin of ultrasonic absorption in water. Phys. Rev., 1948, v.73, Nr. 4, p. 775 – 781
12. Давид Р. Введение в биофизику. – М.: Мир, 1982, с. 33 – 46
13. Шульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. – М.: Мир, 1982, с. 38 – 58
14. Ben – Naim A. Hydrophobic interactions. – New York; Plenum Press., 1980, p. 1 – 6
15. Tanford Eh. The hydrophobic effects formation of micheles and biological membranes. – New York; Wiley – Interscience, 1973, p. 4 – 11
16. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1974, с. 7 – 19
17. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитв. – Л.: Химия, 1968, с. 50 – 116
18. Эрден Груз Т. Явление переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976, с. 149 – 163
19. Шербаков В.А. Ядерный магнитный резонанс и исследование гидратации ионов в водных растворах. – Ж. структурной химии, 1961, т.2, № 4, с. 484 – 517
20. Hindman J.C. Nuclear magnetic resonance effects in aqueous electrolytes. – J. Chem. Phys., 1962, v.36, Nr. 4, p. 1000 – 1015
21. Хиппель П., Шлейх Т. Влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул в растворе. – В кн. Структура и стабильность биологических макромолекул в растворе. - М.: Мир, 1973, с. 320 – 380

22. Самойлов О.Я. Общие вопросы теории гидратации ионов в водных растворах. – В сб. Состояние и роль воды в биологических объектах.
23. Zaslavsky V.Ju., Miheeva L.M., Rogozhin S.V. Parametrization of hydrophobic properties of aqueous polymeric biphasic systems and water – organic solvent systems. – J. Chromatogr., 1981, v.212, Nr. 1, p. 13 – 22
24. Wang P.H., Lien E.J. Effects of different buffer species on partition coefficients of drugs used in quantitative at structure – activity relationships. – J. Pharm. Sci., 1980, v.69, Nr. 3, p. 662 – 668
25. Melander W., Horvath C. Salt effects on hydrophobic interactions in precipitation and chromatography of proteins. – Arch. Biochem. Biophys., 1977, v.183, Nr.1, p. 200 – 215
26. Абрамзон А.А. О факторах, определяющих распределение компонент между несмешивающимися фазами. – ЖПХ, 1965, т.38, № 11, с. 2597 – 2599
27. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981, с. 15 – 76
28. Wetlanfer D.B., Malik S.K., Steller L., Coffin R.L. Nonpolar participation in the denaturation of proteins by area and leuanidinium salts. Model compound studies. – J. Am. Chem. Soc., 1964, v.86, Nr. 3, p. 508 – 514
29. Ueberreiter K. Change of water structure by solvents and polymers. III. Acetone, pyridine, dioxane, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, urea, glucose, ribose-dextran, polyvinylpyrrolidone. – Colloid Polym. Sci., 1982, v.260, Nr. 1, p. 37 – 45
30. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. – М.: Наука, 1974, с. 71 – 127
31. Zaslavsky V.Ju., Mestechkina N.M., Miheeva L.M., Rogozhin S.V. Measurement of relative hydrophobicity of amino acid side – chains by partition in an aqueous two-phase polymeric system: hydrophobicity scale for non-polar ad ionogenic side - chains. – J. Chromatogr., 1982, v.240, Nr. 1, p. 21 – 28
32. Nozaki Y., Tanford C. The solubility of amino-acids and related compounds in aqueous urea solutions. – J. Biol. Chem., 1963, v.238, Nr. 12, p. 4071 – 4081

33. Aksyonov S.Z. Water as a regulator in biological systems. – St. Biophys., 1981, v.84, Nr. 1, p. 37 – 38
34. Zaslavsky V.Ju., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Relative hydrophobicity of human serum proteins as measured by partition in aqueous two – polymer phase systems. – Biochem. Biophys. Acta, 1979, v.579, p. 463 – 465
35. Левин С.В. Структурные изменения клеточных мембран. – Л.: Наука, 1976, с. 9 – 12
36. Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. – М.: Наука, 1975, с. 589 – 595
37. Martin Y.C. Quantitative Drug Design: A Critical Interdiction. – New York. Marcel Dekker, 1975
38. Ребиндер Л.А. Гидрофобность и гидрофильность. – В кн. Краткая химическая энциклопедия, 1961, т.1, с. 937 – 938
39. Martin Y.C. Advances in the methodology of quantitative drug design, vol. 8/ed. E.J. Ariens. – New York: Acad. Press., 1979, p. 1 – 72
40. Хенг К. Об использовании количественных соотношений структура - активность при конструировании лекарств. – Хим. Фарм. Журнал, 1980, т.14, № 10, с. 15 – 30
41. Нижний С.В., Эйнштейн Н.А. Количественные соотношения химическая структура – биологическая активность. – Успехи химии, 1978, т.47, № 4, с. 739 – 772
42. Penniston J.T. Beckett L. Bentey D.L. Hunsch C. Passiv permeation of organic components through biological tissue: a non – steady - state theory. – Mol. Pharmacol., 1959, v.5, Nr. 2, p. 333 – 341
43. Hyde R.M. Relationships between biological and physicochemical properties of series of compounds. – J. Med. Chem., 1975, v. 18, Nr. 3, p. 231 – 233
44. Higuchi T., Davis S.S. Thermodynamic analysis of structure – activity relationships of drugs: prediction of optimal structure. – J. Pharm. Sci., 1979, v.59, Nr. 10, p. 1376 – 1384
45. Tanford C. The hydrophobic effect and the organization of living matter. – Science, 1978, v.200, Nr. 4345, p. 1012 - 1018
46. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1974, 268 с.

47. Poland D., Scheraga. H. J. Colloid. Sci., 1966, v.21, p. 1066; Biopolymers, 1965, v.3, p. 305, 335, 382
48. Kauzmann W. Adv. Protein. Chem., 1959, v.14, Nr. 1
49. Клотц И. Сб. «Горизонты биохимии». М.: Мир, 1964, с. 3
50. Бирштейн Т.М. Сб. «Состояние и роль воды в биологических объектах». М.: «Наука», 1967, с. 16.
51. Привалов П.Л. Биофизика, 1968, т.13, с. 163
52. Nemethy G. Angew. Chem., 1967, v.79, p. 260
53. Троицкий Г.В. Сб. «Вопросы биосинтеза, структуры и функции биополимеров». Киев, «Наукова думка», 1967, с. 152
54. Scheraga H. Advances in Physical Organic Chemistry, v.6. London – New York, Acad. Press, 1968, p. 103
55. Erlander S. J. Macromol. Sci. Chem., 1968, A2 (3), p. 595
56. Scheraga H. Protein structure. New York – London, Acad. Press, 1961
57. Кушнер В.Н. Усп. совр. биол., 1969, т.67, с. 171
58. Scheraga H., Nemethy G., Steinberg J. J. Biol. Chem., 1963, v.327, p. 2506
59. Singer S.J. Adv. Protein. Chem., 1962, v.17, Nr. 1
60. Herskovits T.H., Jaillet H. Science, 1969, v.163, p. 282
61. Hertz H., Zeidler M. Ber. Bunsenges. Physic. Chem., 1966, v.68, p. 821
62. Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Исследование абсолютной вязкости водных растворов агара в области фазового перехода раствор-гель. – Изв. АН Азерб. ССР, 1979, серия ФТ и МН, № 4, с. 124 – 126
63. Гаджиев С.А., Прудько В.В., Масимов Э.А. Студнеобразование в водных растворах агарозы. – Изв. вузов СССР «Физика», 1979, № 10, с. 108
64. Гаджиев С.А., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Изучение фазового перехода раствор-гель по методу абсолютной вязкости в системе агар – вода. – Изв. АН Азерб. ССР, 1980, № 6, с. 84 – 88
65. Гаджиев С.А., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Исследование водных растворов агара методом спектра мутности. – Тезисы докладов конференции по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Баку, 1978, с. 163

66. Гаджиев С.А., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Изучение изменения размеров и числа НМЧ от температуры в системе агар – вода. - Изв. АН Азерб. ССР, 1981, серия ФТ и МН, № 4, с. 90 – 94
67. Прудько В.В., Масимов Э.А., Махмудов А.У., Гасанов А.А. Изучение термообратимого перехода раствор – студень в системе агар – вода методом электропроводности. – ДАН Азерб. ССР, 1981, XXXУП, № 10, с. 41 - 45
68. Масимов Э.А. Исследование ширины линии протонов воды в системе агароза – вода методом ЯМР. - Изв. АН Азерб. ССР, 1977, № 4, с. 93 – 95
69. Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Аномальное поведение ширины линии ПМР воды в полисахаридовых гелях. - Изв. АН Азерб. ССР, 1979, серия ФТ и МН, № 1, с. 109 – 115
70. Ибрагимов Ч.И., Пименов Г.Г., Масимов Э.А. Затвердевание связанной воды в системе агароид – вода. – Тезисы докладов II Закавказской конференции по применению радиоспектроскопии в химии, физике и биологии, 1979, с. 18
71. Ибрагимов Ч.И., Пименов Г.Г., Масимов Э.А. Исследование протонной релаксации воды в системе агароид – вода импульсным методом ЯМР. - Тезисы докладов II Закавказской конференции по применению радиоспектроскопии в химии, физике и биологии, 1979, с. 19
72. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Изучение различных состояний воды в системе агароид – вода методом ПМР. – ДАН Азерб. ССР, 1979, XXXУ, № 11, с. 37 - 42
73. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Подвижность молекул связанной воды в системе агароид – вода при низких температурах. - ДАН Азерб. ССР, 1980, XXXУІ, № 1, с. 36 - 40
74. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Скирда В.Д., Масимов Э.А. Изучение поступательной подвижности в растворах и гелях полисахаридов. – III Всесоюзная конференция по растворам высокомолекулярных соединений, Свердловск, 1982, с. 68
75. Масимов Э.А. Влияние биологических и синтетических полимеров медицинского назначения на состояние воды в биологических системах, Баку, 1984, с. 249 – 296
76. Махмудов А.У., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Определение степени гидратации водных растворов

- катионзамещенных образцов агароидов. – «Пищевая технология», 1984, № 1, с. 40 - 43
77. Shio H. Ultrasonic interferometer measurements of the amount of bound water saccharides. – J. Amer. Chem. Soc., 1958, v.80, Nr. 8, p. 1958 - 1963
78. Масимов Э.А. Вода и живой организм. – Изд. БГУ, Баку, 2007, с. 107 – 110
79. Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Исследование абсолютной вязкости водных растворов агара в области фазового перехода раствор-гель. – Изв. АН Азерб. ССР, 1979, серия ФТ и МН, № 4, с. 124 – 126
80. Гаджиев С.А., Прудько В.В., Масимов Э.А. Студнеобразование в водных растворах агарозы. – Изв. вузов СССР «Физика», 1979, № 10, с. 108
81. Гаджиев С.А., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Изучение фазового перехода раствор-гель по методу абсолютной вязкости в системе агар – вода. – Изв. АН Азерб. ССР, 1980, № 6, с. 84 – 88
82. Гаджиев С.А., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Исследование водных растворов агара методом спектра мутности. – Тезисы докладов конференции по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Баку, 1978, с. 163
83. Гаджиев С.А., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Изучение изменения размеров и числа НМЧ от температуры в системе агар – вода. - Изв. АН Азерб. ССР, 1981, серия ФТ и МН, № 4, с. 90 – 94
84. Прудько В.В., Масимов Э.А., Махмудов А.У., Гасанов А.А. Изучение термообратимого перехода раствор – студень в системе агар – вода методом электропроводности. – ДАН Азерб. ССР, 1981, XXXУП, № 10, с. 41 - 45
85. Масимов Э.А. Исследование ширины линии протонов воды в системе агароза – вода методом ЯМР. - Изв. АН Азерб. ССР, 1977, № 4, с. 93 – 95
86. Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Аномальное поведение ширины линии ПМР воды в полисахаридовых гелях. - Изв. АН Азерб. ССР, 1979, серия ФТ и МН, № 1, с. 109 – 115

87. Ибрагимов Ч.И., Пименов Г.Г., Масимов Э.А. Затвердевание связанной воды в системе агароид – вода. – Тезисы докладов II Закавказской конференции по применению радиоспектроскопии в химии, физике и биологии, 1979, с. 18
88. Ибрагимов Ч.И., Пименов Г.Г., Масимов Э.А. Исследование протонной релаксации воды в системе агароид – вода импульсным методом ЯМР. - Тезисы докладов II Закавказской конференции по применению радиоспектроскопии в химии, физике и биологии, 1979, с. 19
89. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Изучение различных состояний воды в системе агароид – вода методом ПМР. – ДАН Азерб. ССР, 1979, XXXV, № 11, с. 37 - 42
90. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Масимов Э.А. Подвижность молекул связанной воды в системе агароид – вода при низких температурах. - ДАН Азерб. ССР, 1980, XXXVI, № 1, с. 36 - 40
91. Пименов Г.Г., Ибрагимов Ч.И., Скирда В.Д., Масимов Э.А. Изучение поступательной подвижности в растворах и гелях полисахаридов. – III Всесоюзная конференция по растворам высокомолекулярных соединений, Свердловск, 1982, с. 68
92. Масимов Э.А. Влияние биологических и синтетических полимеров медицинского назначения на состояние воды в биологических системах, Баку, 1984, с. 249 – 296
93. Махмудов А.У., Масимов Э.А., Прудько В.В., Ибрагимов Ч.И. Определение степени гидратации водных растворов катионзамещенных образцов агароидов. – «Пищевая технология», 1984, № 1, с. 40 - 43
94. Shio H. Ultrasonic interferometer measurements of the amount of bound water saccharides. – J. Amer. Chem. Soc., 1958, v.80, Nr. 8, p. 1958 - 1963

ГЛАВА VII

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ГИДРОФОБНОСТЬ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

§7.1. Разработка метода определения относительной гидрофобности водно-солевых растворов макромолекул

Как известно, коэффициент равновесного распределения вещества в двухфазной водно-органической системе определяемый уравнением:

$$K = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн.}}$$

характеризует величину свободной энергии переноса вещества из водной в органическую фазу системы по уравнению [1]:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (\text{VII.1}).$$

Природа солей, присутствующих в водной фазе двухфазной водно-органической системы, влияет на коэффициенты распределения веществ даже в случае веществ неионогенной природы. Это означает, что величина свободной энергии переноса молекул неионогенных соединений из водной фазы системы в органическую (н-октанол) изменяется в зависимости от природы нейтральных электролитов, присутствующих в водной фазе системы. Результаты, полученные для неионогенных соединений [2], невозможно интерпретировать как обусловленные взаимодействием солей, присутствующих в водной фазе, с распределенными соединениями. Если предположить, что свойства органической фазы системы не зависят от присутствия или отсутствия солей в водной фазе, то наблюдаемые в работе [2] изменения величин коэффициентов распределения можно считать обусловленными изменениями характеристики водной фазы системы.

Влияние солей на свойства воды в известной степени аналогично влиянию, оказываемому некоторыми высокомолекулярными соединениями. Поэтому можно предположить, что анализ изменения величин коэффициентов распределения химических соединений в двухфазной водно-органической системе, наблю-

даемого в присутствии того или иного высокомолекулярного соединения в водной фазе системы, может позволить оценить относительные изменения свойств водной фазы, обусловленные присутствием исследуемого полимера. Это предположение, в частности, основывается на представлениях, развиваемых в работах [3 - 5], посвященных исследованиям водных полимерных двухфазных систем, согласно которым разница в свойствах фаз таких систем вызвана различным влиянием разных полимеров – декстрана, полиэтиленгликоля и фикола, на термодинамическое состояние воды в фазах системы. Серьезным аргументом в пользу обсуждаемой возможности оценивать предполагаемое влияние полимеров на термодинамическое состояние воды в их растворах являются результаты, полученные в работе Уберрейтера [6] и свидетельствующие о том, что присутствие в воде таких, в частности, полимеров, как полиакриламид, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль и некоторых других, приводит к изменениям в структуре (а, следовательно, и в состоянии) воды. Используемый здесь и далее термин «относительная гидрофобность водного и водно-солевого раствора» является сравнительно новым и поэтому необходимо дать ему определение. Этот термин широко используется в литературе для характеристики химических веществ и органических растворителей [7 - 9] и под ним понимают степень сродства того или иного вещества, в частности, растворителя, к воде. В последнее время стало ясно, что относительная гидрофобность (степень сродства вещества к воде) зависит от химического состава водной среды. Следовательно, можно рассматривать, сродство водной среды к веществу или химической группировке, зависящее от состава этой среды.

В качестве относительной гидрофобности водной среды рассмотрим сродство водной среды к гидрофобной метиленовой группе. Как отмечалось выше, для оценки разницы в относительной гидрофобности фаз водно-органических и водных полимеров двухфазных систем удобно использовать величину свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы между фазами системы. Для определения этой величины можно исследовать зависимость коэффициентов распределения веществ одного гомологического ряда, отличающихся числом метиленовых групп, предпочтительно, в алифатической цепи. Удобным в экспериментальном отношении является гомологический ряд динитрофени-

лированных производных натриевых солей α -аминокислот с алифатической боковой цепью. Распределение этих соединений в двухфазной водно-органической системе описывается уравнением типа:

$$\ln K = C + E \cdot n \quad (\text{VII.2}),$$

где K – коэффициент распределения, определяемый как отношение концентрации вещества в органической фазе и его концентрации в водной фазе; n – эквивалентное число метиленовых групп в алифатической боковой цепи молекулы; C и E – постоянные. Параметр E характеризует усредненный вклад одной метиленовой группы в величину логарифма коэффициента распределения вещества и связан с величиной свободной энергии межфазного переноса метиленовой группы уравнением:

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot E \quad (\text{VII.3}),$$

где ΔG^{CH_2} – свободная энергия переноса CH_2 –группы из водной в органическую фазу системы.

Параметр C характеризует вклад ионополярного фрагмента молекулы распределяемого соединения в логарифм коэффициента распределения.

Эквивалентным числом метиленовых групп в алифатической боковой цепи аминокислоты называется [3] число метиленовых групп, суммарная относительная гидрофобность которых эквивалентна относительной гидрофобности фрагмента алифатической цепи данной аминокислоты. Это число не зависит от условий среды и составляет: для ДНФ-глицина 0,36; ДНФ-аланина 0,94; ДНФ-норвалина 2,57; ДНФ-норлейцина 3,73; ДНФ-2-амино-*n*-октановой кислоты 6,41 [10].

При оценке относительной гидрофобности водных растворов необходимо проверить, выполняется ли уравнение (VII.2) в водноорганической системе *n*-октанол – водный раствор полимера и отличаются ли значения коэффициентов C и E в уравнении (VII.2) для такой системы от регистрируемых в двухфазной системе *n*-октанол – вода, не содержащей макромолекулярных добавок. В качестве полимеров, способных, согласно литературным данным [3 - 6], влиять на структуру (термодинамическое состояние) воды, были выбраны сополимер сахарозы с эпихлоргидридом с молекулярной

массой $4 \cdot 10^5$, выпускаемый под торговым названием «фиколл-400» и полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500.

Поскольку влияние полимеров на термодинамическое состояние и структуру воды в водных растворах может зависеть от природы и концентрации солей, присутствующих в растворе, считается возможным использовать в качестве водной фазы не чистую воду, а физиологический раствор (0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4)). В качестве органического растворителя для образования двухфазной системы с указанным водно-солевым раствором был выбран *n*-октанол. Выбор основывался на том, что двухфазная система *n*-октанол – вода или *n*-октанол – буферный раствор наиболее широко используется для оценки относительной гидрофобности фармакологически активных соединений и изучения корреляций биологическая активность – относительная гидрофобность химических веществ.

Распределение гомологического ряда динитрофенилированных производных α -аминокислот с алифатической боковой цепью в двухфазной системе *n*-октанол – 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4) хорошо удовлетворяет уравнению (VII.2) (рис.VII.1.). Параметр E составляет в данном случае $1,042 \pm 0,025$, что соответствует величине свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водной в *n*-октанольную фазу системы - 618 ± 2 кал/моль CH_2 . Следует обратить внимание, что в системе *n*-октанол - вода рассматриваемая характеристика составляет -727 ± 17 кал/моль CH_2 [11 - 15]. Следовательно, присутствие нейтральных солей (0,15 М NaCl + 0,01 М натрий фосфатного буфера, pH=7,4) в водной фазе системы увеличивает относительную гидрофобность водной фазы на 109 ± 19 кал/моль CH_2 . Это согласуется с данными Ванга и Льена [2].

На рис. VII.1 приведены также зависимости коэффициента распределения гомологического ряда динитрофенилированных производных натриевых солей α -аминокислот с алифатической боковой цепью от эквивалентного числа метиленовых групп в боковой цепи в двухфазных системах, образуемых *n*-октанолом с 20%-ным раствором фикола-400 в 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4) и с 33,15%-ным раствором полиэтиленгликоля-1500 в том же солевом растворе. Как видно из приведенных на рис. VII.1 зависимостей, все они описываются уравнением (VII.2), но с разными

значениями коэффициентов E и C . Следовательно, в присутствии высокомолекулярного соединения (в данном случае – фикола-400 и полиэтиленгликоля-1500) относительная гидрофобность водно-солевого раствора (по сравнению с n -октанолом) изменяется. Это изменение регистрируется величиной параметра E в уравнении (VII.2), зависящей от присутствия, природы и концентрации полимера в водной фазе системы. Следовательно, величина свободной энергии переноса метиленовой группы из n -октанола в водно-солевой раствор $0,15 \text{ M NaCl} + 0,01 \text{ M}$ фосфатный буфер ($\text{pH}=7,4$) отличается от свободной энергии переноса метиленовой группы из n -октанола в раствор полимера в той же среде.

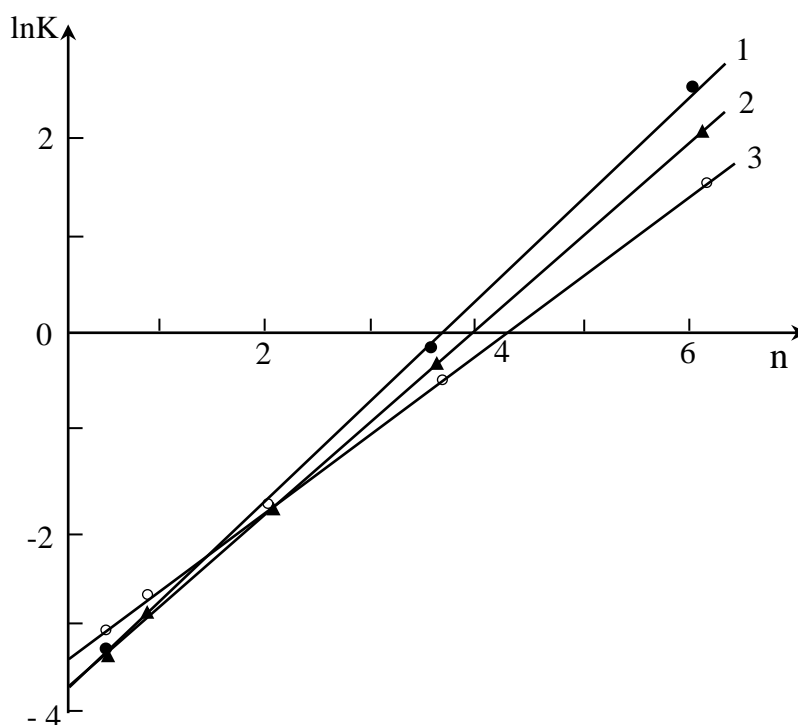


Рис. VII.1. Зависимость коэффициента распределения (K) Na-солей ДНФ-аминокислот от эквивалентной длины алифатической боковой цепи в молекуле (n) в двухфазных системах: 1- n -октанол – $0,15 \text{ M NaCl}$ в $0,01 \text{ M}$ фосфатном буфере, $\text{pH}=7,4$; 2 – n -октанол – 20%-ный раствор фикола-400 в $0,15 \text{ M NaCl}$ в $0,01 \text{ M}$ фосфатном буфере, $\text{pH}=7,4$; 3 – n -октанол – 33,15%-ный раствор полиэтиленгликоля-1500 в $0,15 \text{ M NaCl}$ в $0,01 \text{ M}$ фосфатном буфере, $\text{pH}=7,4$.

Согласно принципу аддитивности свободных энергий [16], схематически представленному на рис.VII.2, разницу в свободных энергиях переноса метиленовой группы из фазы н-октанола в фазу водно-солевого раствора и в фазу водно-солевого раствора полимера можно описать следующим уравнением [17]:

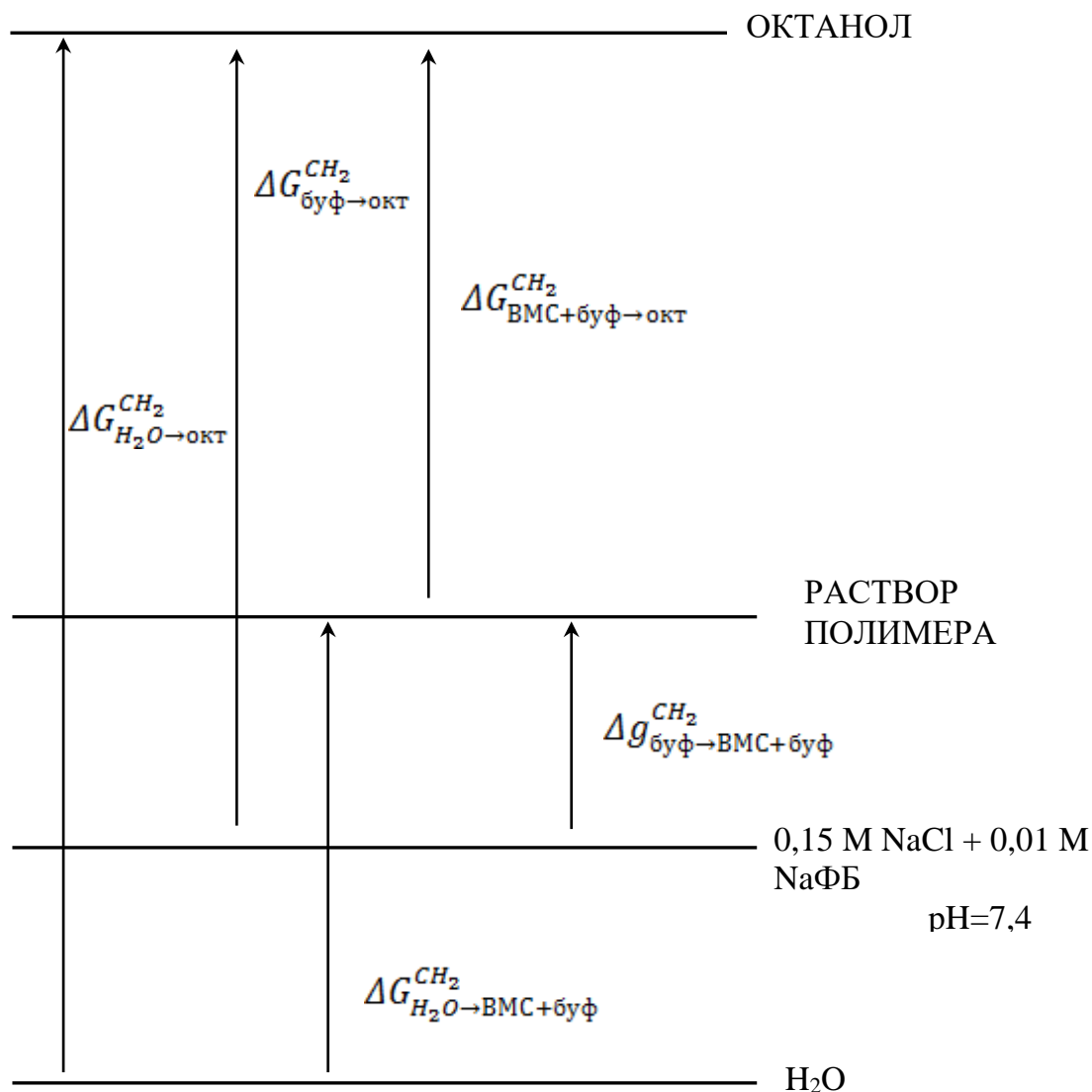


Рис. VII.2

$$\Delta g^{\text{CH}_2} = \Delta G_{\text{буф} \rightarrow \text{окт}}^{\text{CH}_2} - \Delta G_{\text{ВМС+буф} \rightarrow \text{окт}}^{\text{CH}_2} \quad (\text{VII.4}),$$

где Δg^{CH_2} – величина свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водно-солевого раствора, не содержащего полимер, в тот же раствор, содержащий полимер; $\Delta G_{\text{буф} \rightarrow \text{окт}}^{\text{CH}_2}$ – свободная энергия переноса метиленовой группы из водной в

органическую фазу системы н-октанол – водно-солевой раствор; $\Delta G_{\text{ВМС+буф} \rightarrow \text{окт}}^{\text{CH}_2}$ - свободная энергия переноса метиленовой группы из водной в органическую фазу системы н-октанол – водно-солевой раствор высокомолекулярного соединения.

Следует отметить, что уравнение (VII.4) выполняется в тех случаях, когда органическая фаза используемой двухфазной системы сохраняет неизменными свои свойства при введении высокомолекулярного соединения в водную фазу системы.

Величина свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водно-солевой среды в раствор исследуемого полимера в той же среде, Δg^{CH_2} , по-видимому, характеризует изменение в интенсивности межмолекулярных взаимодействий в водном растворе, сопровождающее изменение состояния (структуры) воды в присутствии полимера. Эта характеристика, вероятно, должна быть взаимосвязана с интенсивностью взаимодействий полимера с водным окружением. Можно предполагать, что величина параметра Δg^{CH_2} должна зависеть от химической природы полимера, его молекулярной массы и концентрации в растворе.

На рис. VII.3 приведены данные распределения гомологического ряда динитрофенилированных производных натриевых солей α -аминокислот с алифатической боковой цепью в двухфазных системах н-октанол – раствор полиэтиленгликоля-1500 в 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4) с различной концентрацией полиэтиленгликоля в водной фазе системы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величина параметра E (т.е. свободной энергии межфазного переноса метиленовой группы) монотонно изменяется с изменением концентрации полимера в данной фазе системы.

Наблюдаемая зависимость величины $\Delta G_{\text{ВМС}}^{\text{CH}_2}$ от концентрации полиэтиленгликоля представлена на рис. VII.4 (а).

На рис. VII.4 (б) приведена концентрационная зависимость величины свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4) в раствор полиэтиленгликоля-1500 в том же водно-солевом растворе, рассчитанной с помощью уравнения (VII.4). Там же приведена аналогичная концентрационная зависимость для раствора фиколла-400 [17]. Следует отметить, что полученные данные не зависят от того, используется ли в качестве солевой среды раствор 0,15 М NaCl

в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4) или раствор 0,1 М фосфатного буфера (pH=7,4).

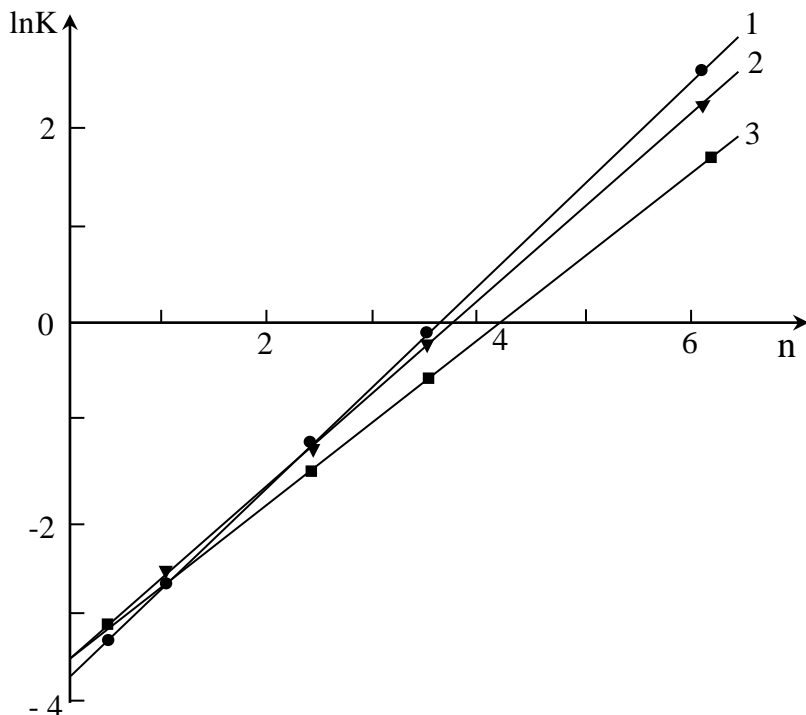


Рис. VII.3. Зависимость коэффициента распределения (K) Na-солей ДНФ-аминокислот от эквивалентной длины алифатической боковой цепи в молекуле (n) в двухфазных системах н-октанол – полиэтиленгликоль-1500 в 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, pH=7,4 с концентрацией полимера в водной фазе 6,63% (1), 19,89% (2) и 33,15% (3)

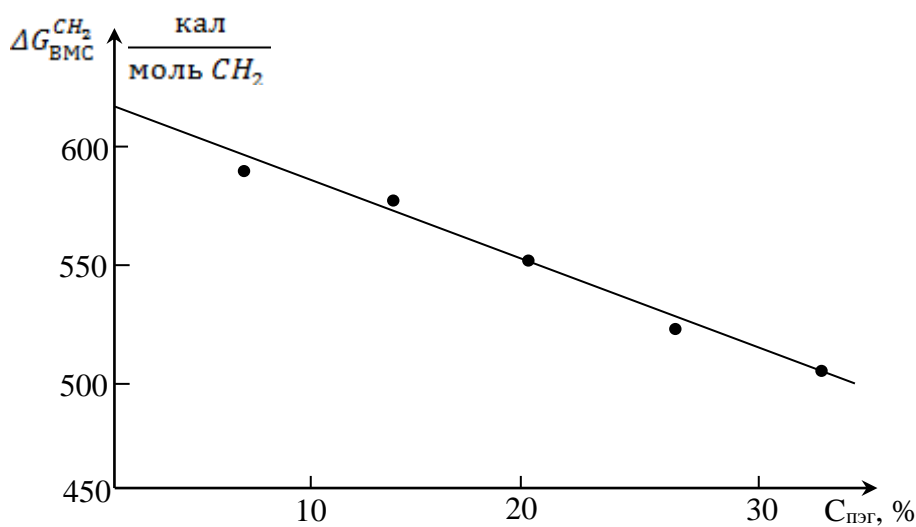


Рис. VII.4 (а). Зависимость параметра $\Delta G_{BMC}^{CH_2}$ от концентрации полиэтиленгликоля-1500 в водной фазе системы

Данные, представленные на рис. VII.4 (б), показывают, что с увеличением концентрации фикола-400 и полиэтиленгликоля-1500 относительная гидрофобность водно-солевого раствора увеличивается.

Наблюдаемые зависимости описываются общим уравнением:

$$\Delta g^{CH_2} = \beta \cdot C_M \quad (\text{VII.5}),$$

где C_M – концентрация исследуемого полимера в водной фазе; β – коэффициент, предположительно характеризующий молярную эффективность влияния исследуемого соединения на относительную гидрофобность водного раствора.

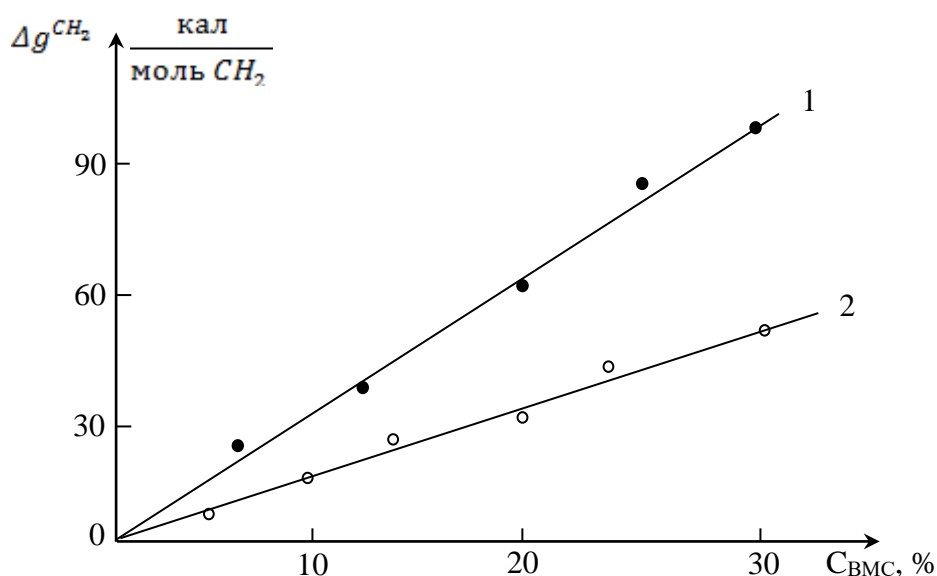


Рис. VII.4 (б). Зависимость параметра Δg^{CH_2} от концентрации полимера в растворе 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4): 1 – ПЭГ-1500; 2 – фикоколл-400

Представляется, однако, маловероятным, что относительная гидрофобность водно-солевого раствора какого-либо вещества может беспредельно расти. В качестве полимера, заведомо способного модифицировать структуру воды [18], был использован полиакриламид. На рис. VII.5 приведена концентрационная зависимость относительной гидрофобности водного раствора полиакриламида с молекулярной массой $M_w = 3,84 \cdot 10^5$ в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4).

Видно, что зависимость относительной гидрофобности водно-солевого раствора полиакриламида от концентрации полимера в растворе действительно растет лишь до определенного предельного значения. Предельное значение относительной гидрофобности водно-солевого раствора, достигаемое в растворе того или иного полимера будет обозначаться как $\delta(\Delta g^{CH_2})$. Можно считать, что предельное значение относительной гидрофобности раствора достигается при концентрации полимера, именуемой критической концентрацией, $C_{кр}$, определяемой из полученной экспериментально концентрационной зависимости параметра Δg^{CH_2} как показано пунктирными линиями на рис. VII.5. Можно предполагать, что величина критической концентрации исследуемого полимера $C_{кр}$, характеризует концентрацию полимера, при которой в водно-солевом растворе создается квазиустойчивая структура (состояние) воды, отличающаяся от исходной структуры чистой воды и не изменяющаяся при дальнейшем увеличении концентрации полимера.

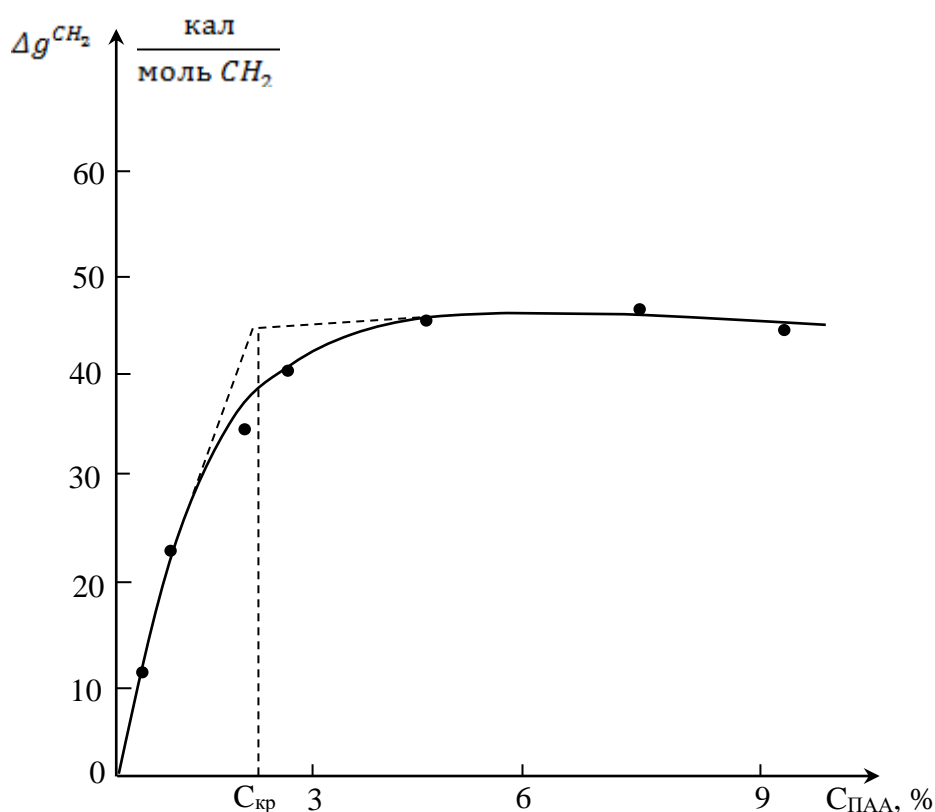


Рис. VII.5. Зависимость параметра Δg^{CH_2} от концентрации полиакриламида ($M_w = 3,84 \cdot 10^5$) в растворе 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4)

§7.2. Относительная гидрофобность физиологических растворов некоторых полисахаридов

Полисахариды широко распространены в биологических системах и выполняют весьма широкий круг функций, важных для жизнедеятельности этих биосистем. В самом общем виде все функции, выполняемые полисахаридами в биологических системах, можно условно разделить на две группы – физические и пищевые [19]. К числу физических функций полисахаридов относят выполнение ими роли структурных элементов в биосистемах, «смазывающего» компонента, уменьшающего трение в суставах, железирующего или водоудерживающего компонента, смягчительного агента, комплексообразователя или сорбента. Все эти функции полисахаридов в той или иной степени связаны с поведением этих биополимеров в растворе и со свойствами таких растворов [19]. Следует также отметить, что полисахариды и мукополисахариды являются основным компонентом гликокаликса – внешнего покрова поверхности мембран некоторых видов клеток животного происхождения [20]. Гликокаликс представляет собой непрерывный слой гликопротеинов и мукополисахаридов, покрывающий всю поверхность, например, эпителиальных клеток, определенных видов. Подобный гликопротеидный слой, хотя и в разной степени выраженный, обнаруживается также в некоторых базальных мембранах [20]. Предполагается, что гликокаликс играет важную роль в иммунохимических процессах, в процессах взаимного узнавания клеток, в процессах адгезии клеток и т.п. [20]. Присутствие гликопротеидного покрова обуславливает высокий отрицательный заряд клеточной поверхности и, как следствие, влияет на содержание ионов в данном участке микросреды клеточной поверхности [20]. Широкий круг биологических функций полисахаридов и смешанных биополимеров углеводной природы (липополисахаридов, мукополисахаридов и т.п.) и их распространенность в природе – в растениях, микроорганизмах, тканях животных обуславливает интерес к исследованиям водных растворов этих биополимеров.

При изучении влияния соединений углеводной природы на свойства воды [21], Ф. Франкс приходит к выводу о том, что гелеобразование в водных растворах полисахаридов, образование жидких кристаллов и т.п. определяются особенностями

взаимодействия этих полимеров с водой. Характерной чертой углеводных биополимеров, по мнению Ф. Франкса [21], является совместимость этих полимеров с водой, обусловленная наличием гидроксильных групп, способных образовывать водородные связи с молекулами воды.

В качестве полисахаридов нами были исследованы агароза различной молекулярной массы, молекулярно-массовые фракции декстранов, ксилан, арабиногалактан и β – 1,4-глюкоманнаны среднеазиатских растений эремурусов [22].

Относительная гидрофобность водно-солевых растворов всех перечисленных выше полисахаридов исследовалась методом распределения гомологического ряда динитрофенилированных производных натриевых солей α -аминокислот с алифатической боковой цепью в двухфазных системах н-октанол – водно-солевой раствор полисахарида (рН=7,4). В качестве солевой среды использовался «физиологический» раствор 0,15 М NaCl в 0,01 М натрий фосфатном буфере (рН=7,4).

Типичные данные, полученные для распределения веществ-маркеров в двухфазных системах н-октанол – физиологический раствор агарозы, приведены на рис. VII.6. Полученные данные были обработаны по уравнению (VII.2) и (VII.3). В графическом виде полученные данные представлены на рис. VII.7. Все наблюдаемые концентрационные зависимости относительной гидрофобности водно-солевых растворов агарозы описываются уравнением (VII.5).

Полученные данные свидетельствуют о том, что относительная гидрофобность водно-солевого раствора агарозы зависит от молекулярной массы и концентрации агарозы в растворе согласно уравнению:

$$\Delta g^{CH_2} = -1,89 \cdot M_w^{1,435} \cdot C_M \quad (\text{VII.6}),$$

где C_M – концентрация полисахарида в моль/л;

Если выразить молекулярную массу полисахарида через степень полимеризации P (молекулярная масса мономерного звена 307):

$$\Delta g^{CH_2} = -7,01 \cdot 10^3 \cdot P^{1,435} \cdot C_M \quad (\text{VII.7}).$$

Относительная гидрофобность физиологических растворов β – 1,4 – глюкоманнанов также зависит от концентрации полисахарида [22]. Относительная гидрофобность водно-солевого раствора глюкоманнана повышается с увеличением концентрации полисахарида и

достигает предельного значения, $\delta(\Delta g^{CH_2})$ характерного для данного биополимера.

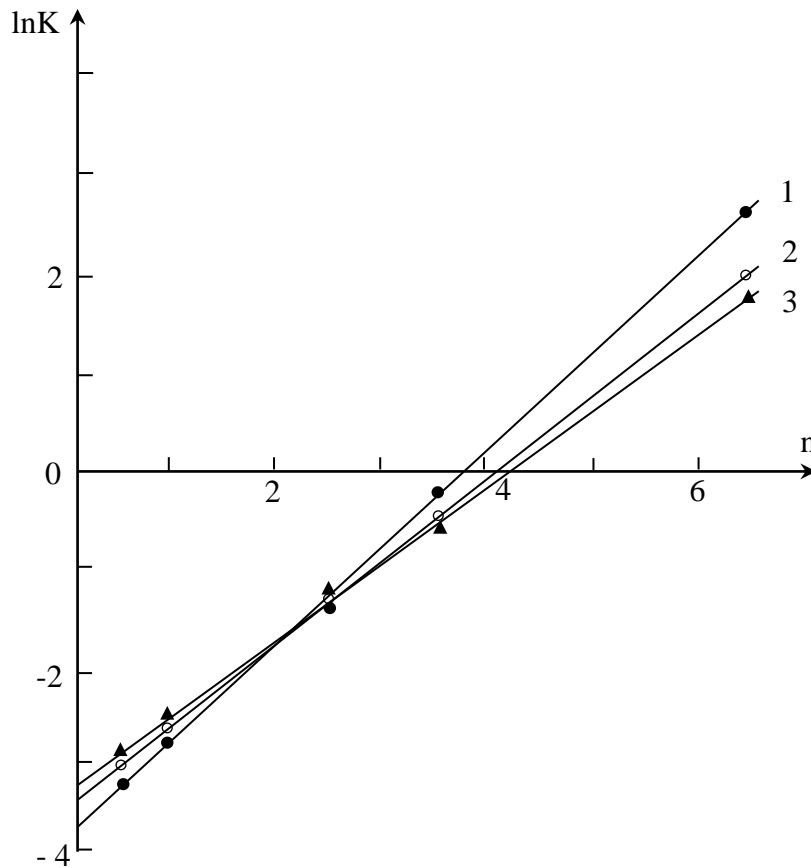


Рис. VII.6. Зависимость коэффициента распределения (K) Na-солей ДНФ-аминокислот от эквивалентной длины алифатической боковой цепи в молекуле (n) в двухфазных системах н-октанол – 0,06% -ный раствор агарозы в 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (pH=7,4): молекулярная масса агарозы (M_w) $19 \cdot 10^3$ (1); $40 \cdot 10^3$ (2) и $56,2 \cdot 10^3$ (3)

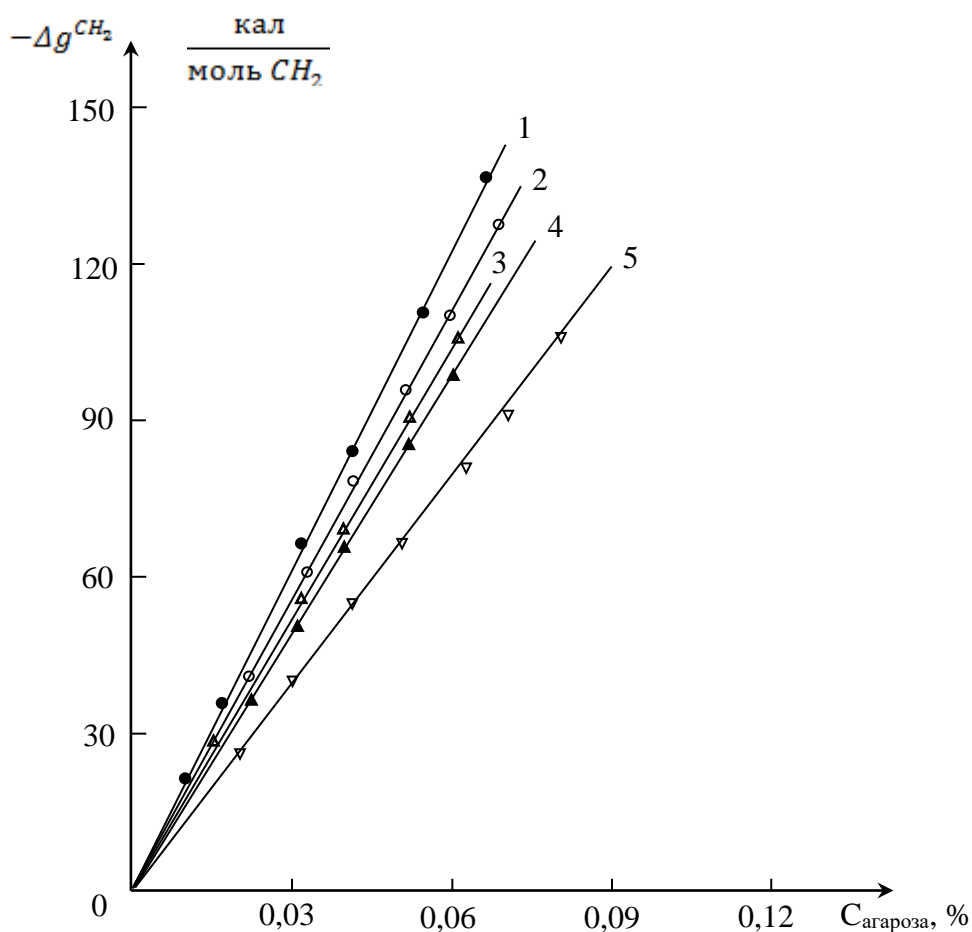


Рис. VII.7. Зависимость относительной гидрофобности физиологических растворов агарозы от концентрации агарозы с молекулярной массой M_w : $56,2 \cdot 10^3$ (1); $49,3 \cdot 10^3$ (2); $40 \cdot 10^3$ (3); $32,1 \cdot 10^3$ (4); $19,0 \cdot 10^3$ (5)

Данные, полученные при исследовании относительной гидрофобности физиологических растворов молекулярно-массовых фракций агарозы и β – 1,4-глюкоманнанов растительного происхождения свидетельствуют о том, что способность полисахарида модифицировать состояние (структуру) водной среды, по-видимому, в первую очередь, зависит от углеводной природы полисахарида, и, во вторую - от молекулярной массы полимера. Этот вывод подтверждается данными, полученными при исследовании относительной гидрофобности физиологических растворов других полисахаридов – ксилана, арабиногалактана и декстранов разной молекулярной массы.

Таким образом, в зависимости от углеводной природы полисахариды могут оказывать как гидрофобизирующее, так и гидрофилизующее действие на водно-солевую физиологическую среду. Можно предполагать, что аналогичное влияние на водно-солевую среду в биологических системах оказывают и другие биополимеры. Взаимная компенсация противоположных по знаку эффектов биополимеров на состояние воды в той или иной биологической системе, очевидно, может способствовать тонкой регуляции состояния воды в системе. Представляется вероятным, что рассматриваемые эффекты могут лежать в основе механизма медико-биологического действия природных и синтетических полимеров-гемокорректоров.

§7.3. Относительная гидрофобность физиологических растворов полимеров - гемокорректоров

Заменители крови широко используются в медицине при кровопотерях и шоках различной этимологии. Особое внимание в настоящее время привлекают полифункциональные кровезаменители, которые должны выполнять важные функции крови – гемодинамическую, транспортную, реологическую и дезинтоксикационную.

Широко известны плазмозаменители на основе декстрана – полиглюкин и реополиглюкин. Они, главным образом, поддерживают гемодинамические и реологические свойства крови. При кровопотерях и шоках, сопровождающихся интоксикацией организма, а также при инфекционных интоксикациях успешно используются препараты на основе поливинилпирролидона – гемодез и неогемодез, а также на основе поливинилового спирта – полидез. Дезинтоксикационный эффект кровозаменителей оценивается по их способности выводить токсины из организма (из кровеносного русла, тканей) на биологических моделях интоксикации в эксперименте. Однако, механизм действия этих кровозаменителей остается открытым. Практически отсутствуют биофизические критерии, с помощью которых можно было бы оценивать и прогнозировать потенциальную способность полимеров оказывать дезинтоксикационный эффект.

Исследования относительной гидрофобности физиологических растворов поливинилпирролидона, некоторых его производных и поливиниловых спиртов с разной степенью ацетилирования проводились с помощью описанного выше метода распределения веществ-маркеров в двухфазных водно-органических системах н-октанол - 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (рН=7,4) и н-октанол – раствор полимера в 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере (рН=7,4). Типичные результаты распределения веществ-маркеров в исследуемых двухфазных системах показаны на рис. VII.8.

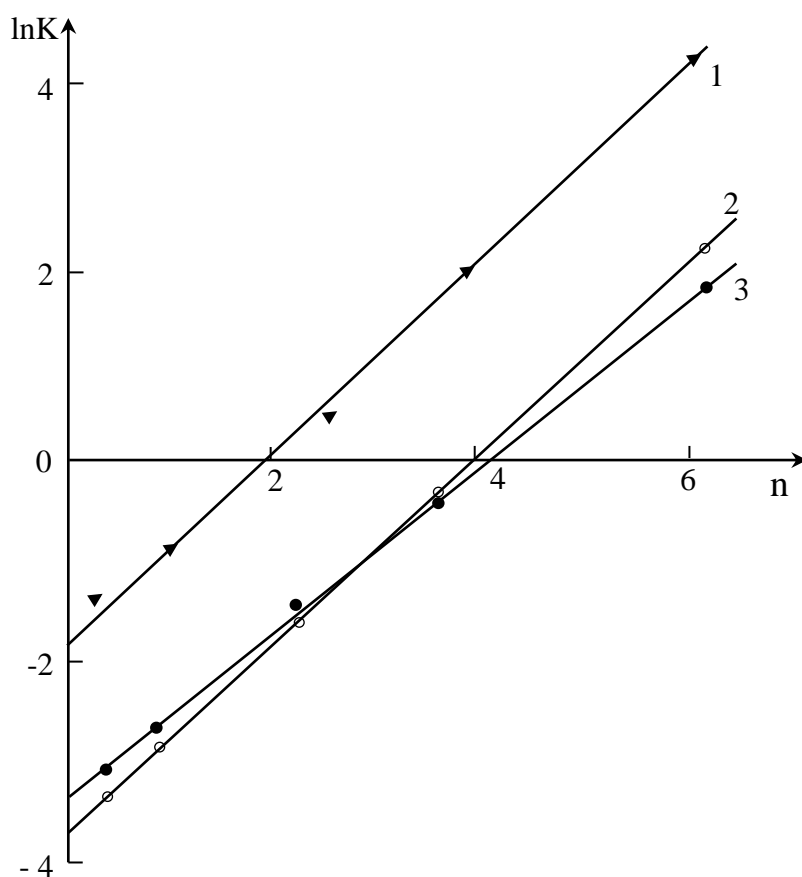


Рис. VII.8. Зависимость коэффициента распределения (K) Na-соли ДНФ-аминокислоты от эквивалентной длины алифатической боковой цепи в молекуле (n) в двухфазных системах н-октанол - физиологический раствор поливинилпирролидона (ПВПД); полимерный состав водной фазы: 1 – 10,0% ПВПД с $M_w 180 \cdot 10^3$; 2 - 10,0% ПВПД с $M_w 17 \cdot 10^3$; 3 - 15,0% ПВПД с $M_w 5 \cdot 10^3$

С помощью уравнения (VII.4) были рассчитаны величины свободной энергии переноса метиленовой группы из физиологического раствора в физиологический раствор полимера Δg^{CH_2} . В графическом виде полученные данные для относительной гидрофобности физиологических растворов молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона различной концентрации представлены на рис. VII.9 и VII.10, где также приведены значения времени спин-спиновой релаксации протонов воды T_2 , определенные в бессолевых водных растворах нескольких молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона.

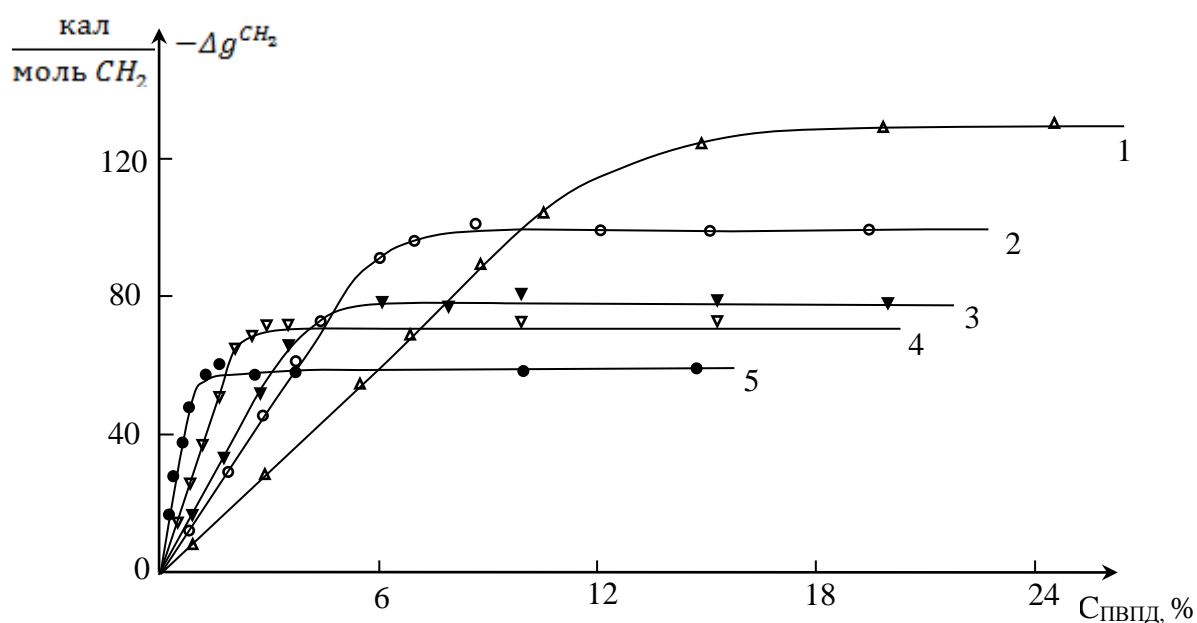


Рис. VII.9. Концентрационные зависимости относительной гидрофобности физиологических растворов фракций поливинилпирролидона с молекулярной массой M_w : $5 \cdot 10^3$ (1); $12 \cdot 10^3$ (2); $17 \cdot 10^3$ (3); $50 \cdot 10^3$ (4) и $180 \cdot 10^3$ (5)

Все концентрационные зависимости относительной гидрофобности физиологических растворов молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона, представленные на рис. VII.9, аналогичны зависимостям, наблюдавшимся для растворов глюкоманнанов, арабиногалактана, гепарина и декстран-сульфата, т. е. состоят из двух участков - начального линейного участка, описываемого уравнением (VII.5), и участка «насыщения», характеризуемого предельным значением относительной гидрофобности раствора $\delta(\Delta g^{CH_2})$, дости-

гаемым в присутствии поливинилпирролидона данной молекулярной массы.

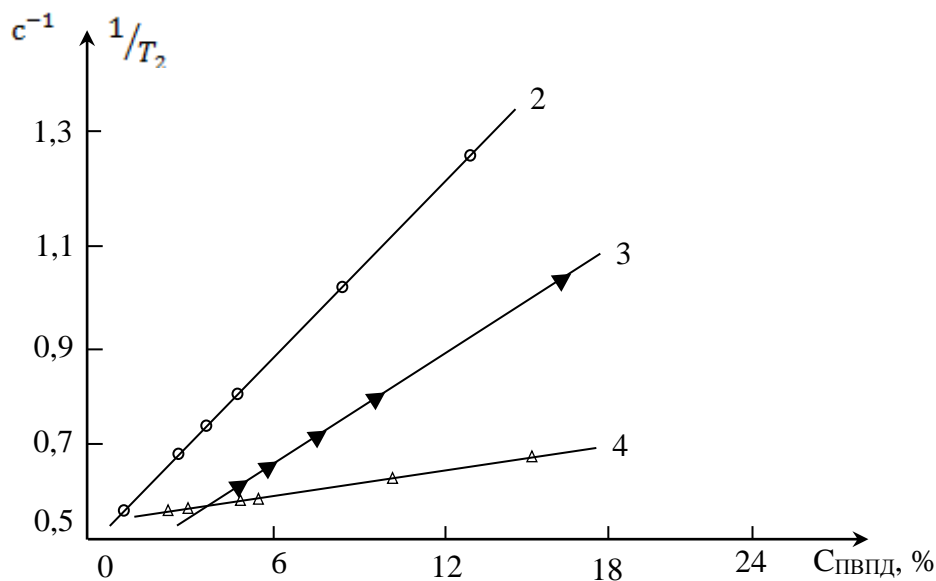


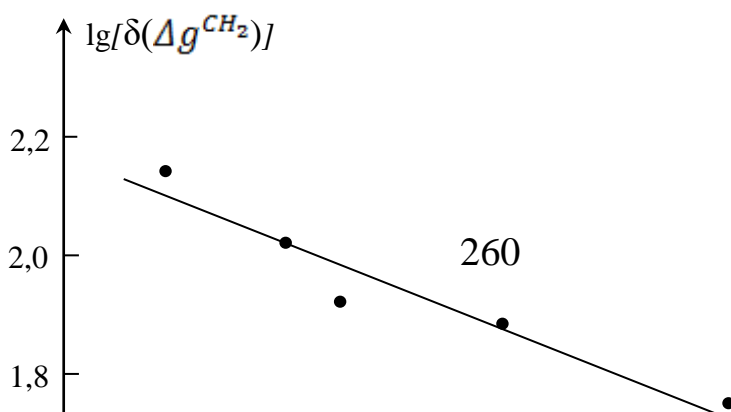
Рис. VII.10. Зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов воды в растворах фракций поливинилпирролидона с молекулярной массой M_w : $12 \cdot 10^3$ (2), $17 \cdot 10^3$ (3) и $50 \cdot 10^3$ (4).

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что все исследовавшиеся характеристики водных и водно-солевых растворов поливинилпирролидона зависят от молекулярной массы полимера.

Величина коэффициента молярной эффективности влияния поливинилпирролидона на относительную гидрофобность его физиологического раствора зависит от молекулярной массы полимера, как показано на рис. VII.11 (а), согласно уравнению:

$$\beta = -0,0298 \cdot M_w^{1,416} \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VII.8}).$$

Предельное значение относительной гидрофобности физиологического раствора поливинилпирролидона, достигаемое в растворе полимера, также зависит от его молекулярной массы, как показано на рис. VII.11 (б).



Величина критической концентрации полимера в физиологическом растворе, $C_{кр}$, при которой, согласно предположению, в растворе возникает квазиустойчивая структура (состояние) воды, не меняющаяся при дальнейшем увеличении содержания полимера, также зависит от молекулярной массы поливинилпирролидона:

$$C_{кр} = 2,92 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{-1,642} \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VII.9}).$$

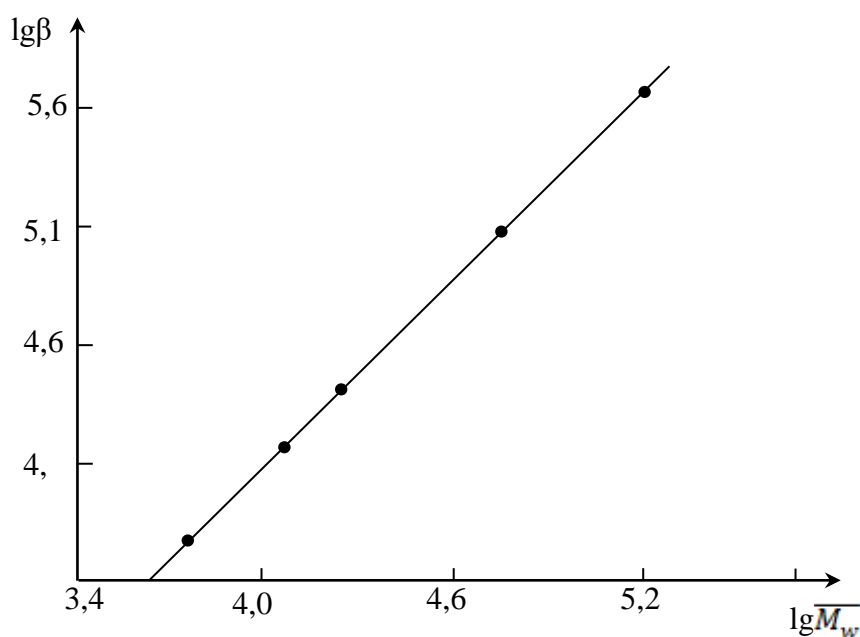


Рис. VII.11 (б). Взаимосвязь между параметром β и молекулярной массой поливинилпирролидона

Таким образом, важный аспект полученных данных заключается в том, что физиологические растворы низкомолекулярных фракций поливинилпирролидона (M_w 5 и 12 тысяч) характеризуются относительно высокой относительной гидрофобностью – около 100

кал/моль CH_2 и более. Физиологические растворы именно этих фракций поливинилпирролидона применяются в медицине в качестве дезинтоксикационных и противошоковых препаратов под наименованием «гемодез», «неогемодез» и т.п. Можно предполагать, что высокая относительная гидрофобность этих растворов является фактором, важным для их медикобиологического действия.

Препаратами дезинтоксикационного назначения служат, как указано выше, в частности, физиологические растворы поливинилового спирта [23].

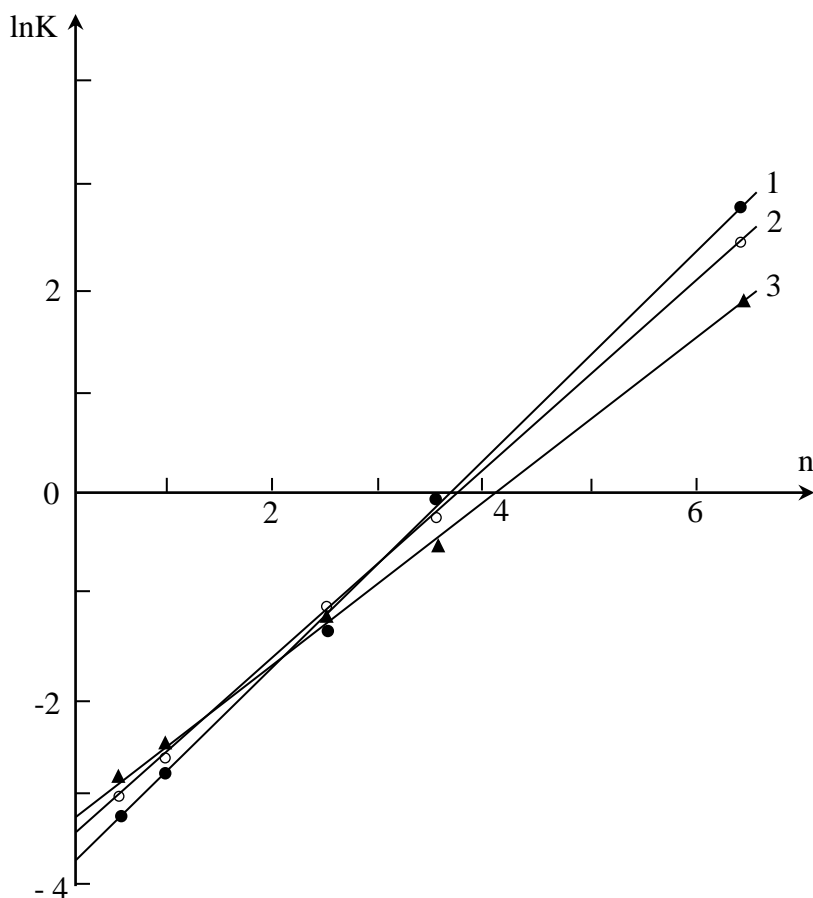


Рис. VII.12. Зависимость коэффициента распределения (K) Na-соли ДНФ-аминокислоты от эквивалентной длины алифатической боковой цепи в молекуле (n) в двухфазных системах н-октанол - физиологический раствор поливинилового спирта со степенью ацетилирования 1%, концентрация полимера в фазе 3% (1), 6%, концентрация в фазе – 12% (2) и 18%, концентрация в фазе – 10% (3)

Типичные результаты распределения веществ-маркеров в двухфазных водно-органических системах н-октанол – буфер и н-октанол – раствор поливинилового спирта в том же буфере приведены на рис. VII.12.

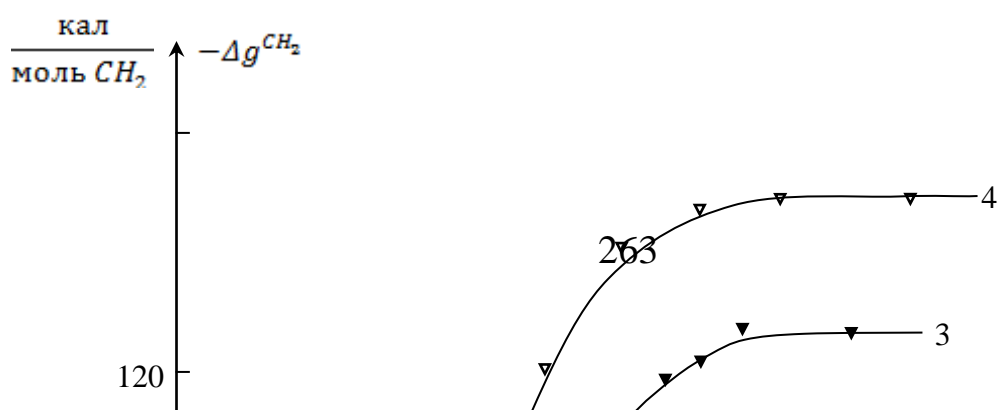
Следует отметить, что относительная гидрофобность физиологических растворов поливинилового спирта зависит от концентрации полимера и от степени его ацетилирования, но не зависит от молекулярной массы полимера в исследованном интервале молекулярных масс $2 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^5$. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что часть групп, способных к образованию водородных связей в макромолекуле поливинилового спирта, не участвует во взаимодействиях с растворителем, вероятно, в результате того, что эти группы образуют внутримолекулярные водородные связи.

Для объяснения наблюдаемого отсутствия влияния молекулярной массы поливинилового спирта на относительную гидрофобность его физиологических растворов необходимо предположить, что с увеличением молекулярной массы полимера увеличивается число групп, образующих внутримолекулярные водородные связи, а число групп, участвующих во взаимодействиях с растворителем остается неизменным.

Данные об относительной гидрофобности физиологических растворов поливиниловых спиртов с различной степенью ацетилирования (ионный состав раствора: 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, pH=7,4), представленные в графическом виде на рис. VII.13, свидетельствуют о том, что предельное значение относительной гидрофобности физиологического раствора, достигаемое в присутствии поливинилового спирта, зависит от степени его ацетилирования по уравнению:

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -46,074 \cdot N^{0,396} \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VII.10}),$$

где N – степень ацетилирования поливинилового спирта (в %), варьируя от 1 до 18%.



На рис. VII.14 приведены результаты вискозиметрических исследований водных растворов поливиниловых спиртов с разной степенью ацетилирования. Полученные данные описываются уравнениями Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 1,64 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0,56} \quad (\text{VII.11})$$

– поливиниловый спирт с содержанием ацетатных групп (Ac)=1%;

$$[\eta] = 3,51 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,69} \quad (\text{VII.12})$$

– поливиниловый спирт с (Ac)=6%;

$$[\eta] = 5,94 \cdot 10^{-5} \cdot M_w^{0,83} \quad (\text{VII.13})$$

– поливиниловый спирт с (Ac)=12%;

$$[\eta] = 9,88 \cdot 10^{-6} \cdot M_w^{0,98} \quad (\text{VII.14})$$

– поливиниловый спирт с (Ac)=18%.

Следует отметить, что вышеприведенные уравнения справедливы для поливиниловых спиртов с молекулярными массами в интервале от $17 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$.

Анализ уравнений (VII.11) – (VII.14) показывает, что оба коэффициента уравнения Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K_\eta \cdot M^{\alpha_\eta}$ зависят от степени ацетилирования поливинилового спирта, N, согласно уравнениям:

$$K_\eta = 2,176 \cdot 10^{-3} \cdot (0,74075)^N \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VII.15})$$

$$\text{и} \quad \alpha_\eta = 0,5379 + 0,0245 \cdot N \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VII.16}).$$

Из уравнений (VII.10), (VII.15) и (VII.16) следует, что гидродинамические свойства полимерного раствора связаны с относительной гидрофобностью раствора, т.е. способностью полимера модифицировать состояние (структуру) водной среды. Также, следует обратить внимание на совпадение величин предельной относительной гидрофобности физиологического раствора, достигаемой в присутствии поливинилового спирта (со степенью ацетилирования 18%) и в присутствии поливинилпирролидона. Растворы этих полимеров используются в качестве дезинтоксикационных препаратов [23] и можно предполагать, что исследуемая характеристика этих растворов важна для проявления медико-биологического эффекта.

В литературе, посвященной дезинтоксикационному действию препаратов, [23] обычно предполагается, что выведение токсинов из организма в присутствии дезинтоксикационного полимерного

препарата происходит благодаря образованию комплексов полимер – токсин, элиминируемых из организма. Этот механизм, по-видимому, действительно имеет место, однако полученные данные, как нам кажется, позволяют предположить дополнительный механизм дезинтоксикационного действия полимерных добавок. Как уже отмечалось, процесс распределения любого вещества, не подвергающегося биохимической трансформации, по тканям организма можно рассматривать, как процесс равномерного распределения вещества в многофазной системе [24, 25]. Если принять [26], что фазами такой многофазной системы являются биологические жидкости (кровь, лимфа, внеклеточная тканевая жидкость, внутриклеточная среда) и т.п., то следует учитывать, что растворителем во всех этих фазах служит вода. Рассматриваемая ситуация чрезвычайно близка к наблюдаемой в водных полимерных двухфазных или многофазных системах [3 - 5, 10, 27]. Как известно, разница в свойствах фаз таких полимерных водных систем определяется влиянием фазообразующих полимеров на состояние (структуру) воды в этих фазах [3 - 5]. Следовательно, можно предположить, что разница в свойствах биологических фаз (жидкостей) обусловлена разным влиянием их биоконпонентов на состояние воды в этих фазах (жидкостях). Таким образом, предлагаемая гипотеза сводится к тому, что распределение вещества (экзо- или эндогенного) в организме, рассматриваемом в первом приближении как многофазная равновесная система, происходит в соответствии с правилом фаз Гиббса, причем химический потенциал данного вещества в той или иной фазе определяется свойствами среды в этой фазе, зависящими от влияния компонентов фазы на состояние (структуру) этой среды. В этом случае введение какого-либо модификатора среды в одну из фаз системы, очевидно, должно приводить к изменениям свойств среды в этой фазе и, как следствие, к перераспределению данного вещества между всеми фазами системы.

Как было указано выше, полимеры, проявляющие дезинтоксикационное действие, являются модификаторами свойств водной среды и, в частности, модификаторами относительной гидрофобности этой среды. Следовательно, можно предполагать, что введение такого полимера в русло крови сопровождается увеличением относительной гидрофобности водно-солевой среды

крови. Это может приводить к различным изменениям в распределении экзо- и эндогенных соединений между кровью и другими биологическими жидкостями и тканями. В частности, это может способствовать перераспределению и увеличению концентрации токсина в крови. Стадия образования комплекса токсина с дезинтоксикационным полимером в этом случае является второй стадией процесса дезинтоксикации.

§7.4. Относительная гидрофобность физиологических растворов некоторых синтетических полимеров

К числу синтетических полимеров, широко используемых в биохимической экспериментальной практике, в первую очередь, относится полиэтиленгликоль и различные его производные [28]. Это, в частности, объясняется, по-видимому, коммерческой доступностью молекулярно-массовых фракций полиэтиленгликоля. Полиэтиленгликоль с различной молекулярной массой используется для высаживания белков [29 - 34], [35 - 38], для индуцирования информационных изменений в нуклеиновых кислотах и полинуклеотидах [39 - 46]. Полиэтиленгликоль используется также для образования водных полимерных двухфазных систем, применяемых для фракционирования биологических объектов [27, 47, 48], в качестве агента, индуцирующего плавление биологических мембран [49, 50], вызывающего изменения температуры фазового перехода в липидных бислойных мембранах [51] и агрегацию липосом [52]. Во многих случаях предполагается [53 - 55], что биологические эффекты полиэтиленгликоля обусловлены влиянием полимера на свойства водной среды в биологической тест-системе.

Влияние полиэтиленгликоля с различной молекулярной массой на относительную гидрофобность физиологического раствора (ионный состав: 0,15 М NaCl и 0,01 М фосфатный буфер, pH=7,4) исследовался [1] методом распределения гомологического ряда веществ-маркеров (динитрофенилированных производных натриевых солей α -аминокислот с алифатической боковой цепью) в двухфазных водно-органических системах н-октанол - физиологический раствор и н-октанол – физиологический раствор полиэтиленгликоля.

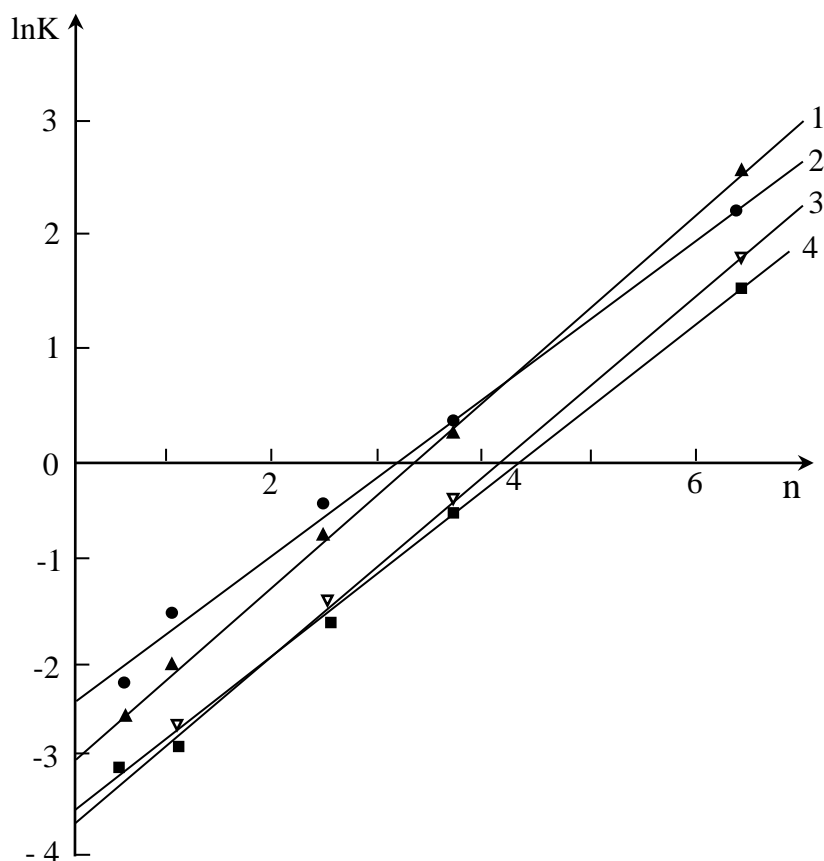
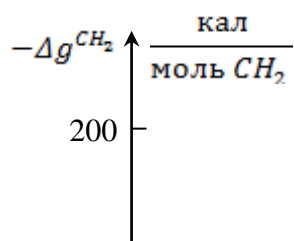


Рис. VII.15. Зависимость коэффициента распределения (K) Натриевой соли ДНФ-аминокислоты от эквивалентной длины алифатической боковой цепи в молекуле (n) в двухфазных системах n-октанол - физиологический раствор полиэтиленгликоля с полимерным составом водной фазы: 1 - ПЭГ-300, концентрация 30%; 2 - этиленгликоль, концентрация 50%; 3 - ПЭГ-20·10³, концентрация 20%; 4 - ПЭГ-1500, концентрация 33,15%

Типичные результаты распределения веществ-маркеров в таких двухфазных системах приведены на рис. VII.15. Полученные данные были обработаны по уравнению (VII.2) и (VII.3).

В графическом виде типичные концентрационные зависимости относительной гидрофобности физиологических растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы и этиленгликоля приведены на рис. VII.16. Как и в случае агарозы, в используемых экспериментальных условиях не удается достичь предельного значения относительной гидрофобности раствора. Наблюдаемые концентрационные зависимости описываются уравнением (VII.5)



Величины коэффициента β зависят от молекулярной массы полимера, как показано на рис. VII.17. Следует обратить внимание, что наблюдаемой зависимости удовлетворяет, в частности, этиленгликоль. Это позволяет предполагать, что в данном случае коэффициент β зависит от степени полимеризации полиэтиленгликоля. Наблюдаемая зависимость описывается уравнением:

$$\beta = -0,875 \cdot M_n^{0,898} = -20,58 \cdot P^{0,898} \quad r^2=0,999 \quad (\text{VII.17}),$$

где P – степень полимеризации полиэтиленгликоля.

Следует обратить внимание на тот факт, что согласно данным, полученным при исследовании водных растворов полиэтиленгликолей методом ЯМР [56] и другими методами [57 - 59], каждый атом кислорода полимерной цепи связывает до 16 молекул воды, и в растворах полиэтиленгликолей наблюдается высокая степень ориентации молекул воды в непосредственной близости от полимерной цепи. Поэтому считают [56 - 59], что полиэтиленгликоль оказывает структурирующее действие на несколько ближайших молекулярных слоев воды. Согласно данным Уберрейтера [6], однако, полиэтиленгликоль разрушает структуру объемной воды в

растворе, причем способность к деструктурирующему действию на воду зависит от молекулярной массы полимера. Приведенные нами данные согласуются с результатами, полученными Уберрейтером [6], с той точки зрения, что увеличение относительной гидрофобности водно-солевого раствора в присутствии полиэтиленгликолей, по-видимому, можно рассматривать как разрушение структуры воды в растворе. Из данных о высокой степени гидратации полиэтиленгликоля и данных о его деструктурирующем действии на воду следует, что упорядочение молекул воды вблизи растворенного вещества может сопровождаться разупорядочиванием молекул воды в объеме раствора.

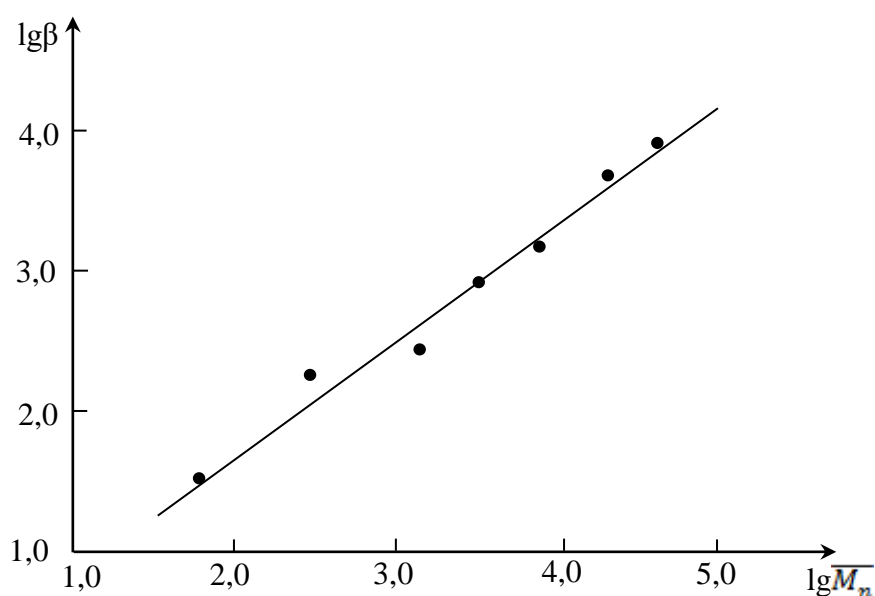


Рис. VII.17. Взаимосвязь между параметром β и молекулярной массой полиэтиленгликоля

Согласно данным Уберрейтера [6], деструктурирующее влияние на воду проявляет также полиакриламид, причем деструктурирующая способность полиакриламида существенно превышает аналогичную способность полиэтиленгликолей.

Результаты, полученные при исследовании относительной гидрофобности физиологических растворов полиэтиленгликоля, полиакриламида, поливинилпирролидона, поливиниловых спиртов и полисахаридов различной углеводной природы и структуры, свидетельствуют о том, что влияние макромолекулы на состояние (структуру) воды в растворе, в первую очередь, по-видимому, зависит от особенностей химической природы и структуры макромолекулы.

Наибольший интерес для понимания процессов, происходящих в живых системах, естественно представляет исследование относительной гидрофобности физиологических растворов таких наиболее широко распространенных биополимеров, как белки и нуклеиновые кислоты. Разработанный нами метод оценки относительной гидрофобности водных растворов, к сожалению, не позволяет исследовать растворы белков из-за присутствия органического растворителя в водной фазе, индуцирующего информационные изменения в белковых макромолекулах.

Заключение

Таким образом, данные, полученные с помощью разработанного в работе [1] метода количественной оценки относительной гидрофобности водно-солевых растворов высокомолекулярных соединений, свидетельствуют о том, что в большинстве случаев относительная гидрофобность растворов биологических и синтетических полимеров отличается от относительной гидрофобности водно-солевых сред, не содержащих макромолекулярные вещества. Это, по-видимому, объясняется тем, что взаимодействия макромолекулы с водой или водно-солевым раствором приводят, благодаря кооперативности межмолекулярных водородных связей в воде, к изменениям в структуре и (или) в термодинамическом состоянии водной среды. Эти изменения, регистрируемые разработанным методом исследования, приводят к изменению сродства водной среды к неполярным группам и, следовательно, к изменению интенсивности проявления гидрофобного эффекта.

На основании полученных данных можно предполагать, что различия в гидрофобных свойствах биологических жидкостей и тканей являются ничем иным, как разницей в термодинамическом состоянии (структуре) воды в этих жидкостях и тканях. Эта разница, по-видимому, может быть обусловлена различиями в биохимическом составе тканей и биологических жидкостей, в частности, в составе макромолекулярных компонентов.

Разработанный нами метод количественной оценки относительной гидрофобности водно-солевых растворов высокомолекулярных соединений не может быть использован для анализа биологических жидкостей и белковых растворов из-за денатури-

рующего влияния органического растворителя, насыщающего водную фазу в любой водно-органической двухфазной системе. Однако, как свидетельствуют полученные выше результаты, можно рассчитывать, что влияние макромолекул на состояние (структуру) воды взаимосвязано с относительной интенсивностью взаимодействий макромолекул с водным окружением.

Литература

1. Масимов Э.А. Влияние биологических и синтетических полимеров медицинского назначения на состояние воды в биологических системах. – Докт. дисс., Баку, 1984, 334 с.
2. Wang P.H., Lien E.J. Effects of different buffer species on partition coefficients of drugs used in Quantitative structure-activity relationships. - J. Pharm. Sci., 1980, v.69, Nr. 1, p. 662 - 668
3. Zaslavsky B.Ju., Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behavior of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. I. Effect of ionic composition on the relative hydrophobicity of the phases. – J. Chromatogr., 1982, v.253, Nr. 2, p. 139 – 148
4. Zaslavsky B.Ju., Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behavior of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. II. Effect of ionic composition on the hydration properties of the phases. – J. Chromatogr., 1982, v.253, Nr. 2, p. 149 – 158
5. Zaslavsky B.Ju., Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behavior of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. III. Features of solutes and biological particles detected by the partition technique. – J. Chromatogr., 1983, v.256, Nr. 1, p. 49 – 59
6. Ueberreiter K. Change of water structure by solvents and polymers. Part 3: Acetone, pyridine, dioxane, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, urea, glucose, ribose-dextran, polyvinylpyrrolidone, polyacrylamide, polyacrylic acid, polyethylene glycol and gelatin. – Colloid Polym. Sci., 1982, v.260, Nr. 1, p. 37 – 45
7. Шульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. – М.: Мир, 1982, с. 38 - 58

8. Ben-Naim A. Hydrophobic interactions. – New York: Plenum Press, 1980, p. 1 - 6
9. Tanford Ch. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. – New York: Wiley – Interscience, 1973, p. 4 – 11
10. Михеева Л.М. Исследование аналитических возможностей метода распределения в водных полимерных двухфазных системах. Канд. дис., М.: ИНЭОС АН СССР, 1983
11. Smith R.N., Hansch C., Ames M. Selection of a reference partitioning system for drug design work. – J. Pharm. Sci., 1975, v.64, Nr. 4, p. 599 - 606
12. Leo A. Relationships between partitioning solvent systems in biological correlations – the Hansch approach. Adv. Chem. Ser., Nr. 114. Washington: Am. Chem. Soc., 1972, p. 51 - 60
13. Leo A. Hansch C. Linear free-energy relationships between partitioning solvent systems. – J. Org. Chem., 1971, v.36, Nr. 11, p. 1539 - 1544
14. Leo A., Hansch D. Partition coefficients and their uses. – Chem. Rev., 1971, v.77, Nr. 6, p. 525 – 616
15. Hansch C., Leo A. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. – New York, etc.: Wiley, 1979
16. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: 1972, с. 448 - 503
17. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Хасаев Д.Н. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров. – ДАН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 669 – 671
18. Uhlig H.H. The Solubility of Gases and Surface Tension. J. Phys. Chem., 1937, v. 41, Nr. 9, p. 1215 – 1225
19. Whistler R.Z. Solubility of polysaccharides and their behavior in solution. – In adv. Chem. Ser., Nr. 117, Carbohydrates in solution, 1973, p. 242 – 255
20. Поликар А. Поверхность клетки и ее микросреда. – М.: Мир, 1975, с. 24 – 27
21. Franks F. Solute-water interactions: do polyhydroxy compounds alter the properties of water? – Cryobiology, 1983, v.20, p. 335 - 345
22. Шербухина Н.К., Заславский Б.Ю., Шербухин В.Л., Хасаев Д.Н., Масимов Э.А. Исследование термодинамических

- характеристик водных растворов глюкоманнанов. – Прикладная биохимия и микробиол., 1982, т. 18, № 4, с. 548 – 553
23. Кровезаменители (под ред. Филатова А.Н.). – Л.: Медицина, 1975, с. 7 – 28
 24. Higuchi T., Davis S.S. Thermodynamic analysis of structure-activity relationships of drugs: prediction of optimal structure. – J. Pharm. Sci., 1970, v.59, Nr. 10, p. 1376 - 1384
 25. Tanford C. The hydrophobic effect and the organization of living matter. – Science, 1978, v.200, Nr. 4345, p. 1012 – 1018
 26. Martin Y.C. Quantitative Drug Design: A Gretikal Intrediction. – New York: Marcel Dekker, 1978
 27. Albertson P. –A. Partition between polymer phases. – J. Chromatogr., 1978, v.159, Nr. 1, p. 111 – 122
 28. Топчиева И.Н. Применение полиэтиленгликоля в биохимии. – Усп. химии. 1980, т.49, № 3, с. 494 – 517
 29. Middaugh C.R., Tisel W.A., Haire R.N., Rosenberg A. Determination of the apparent thermodynamic activities of saturated protein solutions. – J. Biol. Chem., 1979, v.254, Nr. 2, p. 367 - 370
 30. Ingham K.C. Precipitation of proteins with polyethylene glycol: characterization of albumin. - Arch. Biochem. Biophys., 1978, v.186, Nr. 1, p. 106 - 113
 31. Ingham K.C. Polyethylene glycol in aqueous solution: solvent perturbation and gel filtration studies. – Arch. Biochem. Biophys., 1977, v.184, Nr. 1, p. 59 - 68
 32. Janssen F.W., Rueling H.W. Alcohol oxidase, a flavoprotein from several bavidomycetes species. Crystallization by fractional precipitation with polyethylene glycol. – Biochem. Biobhys. Acta, 1968, v.151, Nr. 2, p. 330 - 342
 33. Polson A., Potgieter G., Largier J.F., Mears G.E.F., Jourhert E.J. The fractionation of protein mixtures by linear polymers of high molecular weight. – Biochem. Biobhys. Acta, 1964, v.82, Nr. 3, p. 463 - 475
 34. Chun P.W., Fried M., Ellis E.F. Use of water – soluble polymers for the isolation and purification of human immonoglobulins. – Anal. Biochem., 1967, v.19, Nr. 3, p. 481 - 497
 35. Polson A., A theory for the displacement of proteins and viruses with polyethylene glycol. – Prep. Biochem., 1977, v.7, Nr. 2, p. 129 - 154

36. Laurent T.C. The interaction between polysaccharides and other macromolecules. The solubility of proteins in the presence of dextran. – *Biochem. J.*, 1963, v. 89, Nr. 2, p. 253 - 257
37. Juckes J.R.M. Fractionation of proteins and viruses with polyethylene glycol. – *Biochem. Biophys. Acta*, 1971, v.229, Nr. 4, p. 535 - 546
38. Iverius P.H. and Laurent T.C. Precipitation of some plasma proteins by the addition of dextran or polyethylene glycol. – *Biochem. Biophys. Acta*, 1967, v.133, Nr. 3, p. 371 - 373
39. Laurent T.C., Preston B.N., Carlsson B. Conformational transitions of polynucleotides in polymer media. – *Eur. J. Biochem.*, 1974, v. 43, Nr. 2, p. 231 - 235
40. Евдокимов Ю.М., Акименко Н.М., Глухова Н.Е., Тихоненко А.С., Варшавский Я.М. Образование компактной формы двухнитчатой ДНК в растворе в присутствии полиэтиленгликоля. – *Молек. биолог.*, 1974, т.7, № 1, с. 151 - 159
41. Евдокимов Ю.М., Акименко Н.М., Глухова Н.Е., Варшавский Я.М. Компактная форма ДНК в растворе. I. Особенности спектров поглощения полирибонуклеотидов и ДНК в водно-солевых растворах, содержащих полиэтиленгликоль. – *Молек. биолог.*, 1974, т.8, № 3, с. 396 - 405
42. Евдокимов Ю.М. Структурные формы двухцепочечной ДНК в составе биологических объектов. – *ЖВХО*, 1975, т.20, № 3, с. 259 - 271
43. Пятигорская Т.Л., Евдокимов Ю.М., Варшавский Я.М. Контактная форма синтетических полунуклеидов. Связь кругового дихроизма со вторичной структурой. – *Молек. биолог.*, 1978, т.12, № 2, с. 404 - 412
44. Салянов В.И., Погребня В.Г., Скуридин С.Г., Лордкипанидзе Г.Б., Чиджавадзе З.Г., Горяник И.А., Евдокимов Ю.М. О связи между молекулярным строением водных растворов полиэтиленгликоля и компактизацией двухцепочечных молекул ДНК. – *Молек. биол.*, 1978, т.12, № 3, с. 485 - 495
45. Лордкипанидзе Г.Б., Евдокимов Ю.М., Кадыков В.А., Варшавский Я.М. Компактные частицы двухцепочечных полирибонуклеотидов. I. Условия формирования оптически активных компактных частиц двухцепочечной РНК. – *Молек. биол.*, 1980, т.14, № 6, с. 1378 - 1386

46. Платонов А.Л., Протасевич И.И., Евдокимов Ю.М., Акименко Н.М., Чеботарева Н.А., Варшавский Я.М. Тепловой эффект, предшествующих компактизации двухцепочечной ДНК в полиэтиленгликоль– содержащих водно-солевых растворах. – Молек. биолог., 1976, т.10, № 2, с. 321 - 325
47. Альбертсон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. Пер. с англ.– М.: Мир, 1974, 382 с.
48. Fisher D. The separation of cells and organelles by partitioning in two-polymer aqueous phases. – Biochem. J., 1981, v.196, Nr. 1, p. 1 – 10
49. Pontecorvo G., Riddle P.N., Hales A. Time and mode of fusion of human fibroblasts treated with polyethylene glycol. (PEG). – Nature, 1977, v.265, Nr. 5591, p. 257 - 258
50. Blow A., Botham G., Fisher D., Goodall A.H., Tilcock C., Lucy J.A. Water and calcium ions in cell fusion induced by poly(ethylene glycol). – FEBS Lett., 1978, v.94, Nr. 2, p. 305 - 310
51. Maggio B., Lucy J.A. Interactions of water-soluble fusogens with phospholipids in monolayers. – FEBS Lett., 1978, v.94, Nr. 2, p. 301 - 304
52. Yi. P.M., Mac Donald R.C. Temperature dependence of optical properties of aqueous dispersions of phosphatidylcholine. Chem. Phys. Lipids., 1973, v.11, Nr. 2, p. 114 - 134
53. Melander W., Horvath C. Salt effects on hydrophobic interactions in precipitation and chromatography of proteins: an interpretation of the lyotropic series. – Arch. Biochem. Biophys., 1977, v.183, Nr. 1, p. 200 - 215
54. Shmuel A., Ben-Sassan S.A., Henkart P.A. Enhancement of mixed lymphocytotypes reaction by hydrophilic. – J. Immunol., 1977, v.119, Nr. 1, p. 206 - 235
55. Williams R.L., Blume C.D., Lin E.T., Holford N.H., Benet L.Z. Relative Bioavailability of Chlorthalidone in Humans: Adverse Influence of Polyethylene Glycol. - J. Pharm. Sci., 1982, v.71, Nr. 5, p. 533 - 535
56. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.А., Овчаренко Ф.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода - полиэтиленгликоль. – Колл. журн., 1976, т.38, № 1, с. 44 - 49

57. Bailey F.E., Gallard R.V. Thermodynamic parameters of poly(ethylene oxide) in aqueous solutions. – J. Appl. Polymer. Sci., 1959, v.1, Nr. 3, p. 373 - 374
58. Mikes F., Labsky J., Strop P., Kralicek J. The microenvironment of soluble and cross – linked polymers. – Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, v.23, Nr. 1, p. 14 - 15
59. Hammes G.G., Roberts P.B. Cooperativity of solvent – macromolecule interactions in aqueous solutions of polyethylene glycol and polyethylene glycol – urea. – JACS. 1968, v.90, Nr. 25, p. 7119 – 7122

ГЛАВА VIII

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ГИДРОФОБНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Во избежание неправильного понимания полученных результатов [1] следует вновь подчеркнуть, что относительная гидрофобность макромолекулы отличается от относительной гидрофобности водно-солевого раствора макромолекулы. В предыдущей главе мы рассмотрели данные, полученные при изучении относительной гидрофобности водно-солевых растворов макромолекулярных соединений, определяемой как степень сродства раствора к метиленовой группе. Под относительной гидрофобностью вещества понимается характеристика относительного сродства этого вещества к водной среде.

Для количественной характеристики относительной гидрофобности биологических и синтетических полимеров медицинского назначения мы использовали метод распределения в водной двухфазной системе фиколл-декстран.

§8.1. Водные двухфазные системы

В 1896 г. Беджеринк [2] обнаружил, что при смешении водных растворов желатины и крахмала или агара и желатины смеси расслаиваются на две жидкие фазы. Дальнейшие исследования показали, что фазовое расслоение в смесях полимеров в общем растворителе, где в обеих фазах присутствуют оба полимера, является одним из трех возможных вариантов на ряду с двумя другими вариантами: 1) полным смешением растворов во всем интервале концентраций, т.е. образование гомогенного раствора; 2) комплексная коацервация, т.е. фазовое расслоение, в результате которого в одной из фаз концентрируются оба полимера, в то время как другая фаза представляет собой практически чистый растворитель.

Необходимо отметить, что несовместимость может наблюдаться не только в водных смесях двух полимеров, но и в смесях одного

полимера с неорганической и органической солями, например, в системе ПЭГ – соль.

Впервые водные двухфазные системы, образуемые различными парами полимеров, были систематически исследованы Альбертсоном [3]. Эти исследования привлекли пристальное внимание биохимиков и биологов благодаря тому, что в их распоряжении появился новый и высокоэффективный метод разделения и очистки самых различных биологических материалов [3]. Благодаря тому, что растворителем в обеих фазах системы является вода, в такую систему можно вводить белки, нуклеиновые кислоты, вирусы, клетки, субклеточные органеллы и т.п. При этом эти биологические объекты распределяются неравномерно в фазах двухфазной системы и не теряют своих нативных свойств.

Для описания водных двухфазных систем используют фазовые диаграммы, типичные пример которых приведен на рис. VIII.1. Кривая на рис. VIII.1 называется бинодалью и разграничивает область существования гомогенных растворов в водной смеси полимеров Π_1 и Π_2 (под бинодалью) и область существования двухфазных систем (над бинодалью).

В смеси полимеров с концентрациями, соответствующими координатам точки **A** происходит фазовое расслоение, и концентрация полимеров в каждой из фаз соответствует координатам точек **B** и **C**. В смеси, полимерный состав которой соответствует координатам точки **A** или любой другой точки, лежащей на прямой **BC**, называемая соединительной линией, состав образующихся фаз также соответствует координатам точек **B** и **C**. Положение точки на прямой **BC** определяет соотношение объемов сосуществующих фаз, но не их состав. Точки **B** и **C** называются узловыми точками. Точка, лежащая на бинодали, соответствующая гипотетической двухфазной системе с равными объемами и составом сосуществующих фаз называется критической точкой (точка **K**).

Характер фазовых диаграмм зависит от многих факторов: от природы фазообразующих полимеров, их молекулярно-массовых характеристик, температуры, присутствия низкомолекулярных добавок [3,4]. Повышение молекулярной массы одного из фазообразующих полимеров, как правило, приводит к снижению суммарной концентрации фазообразующих полимеров, при которой происходит фазовое расслоение [3]. Увеличение различия в

молекулярных массах полимеров повышает асимметрию бинодали. Согласно [3], положение бинодали и ее симметрия связаны с интенсивностью взаимодействия фазообразующих полимеров с водой.

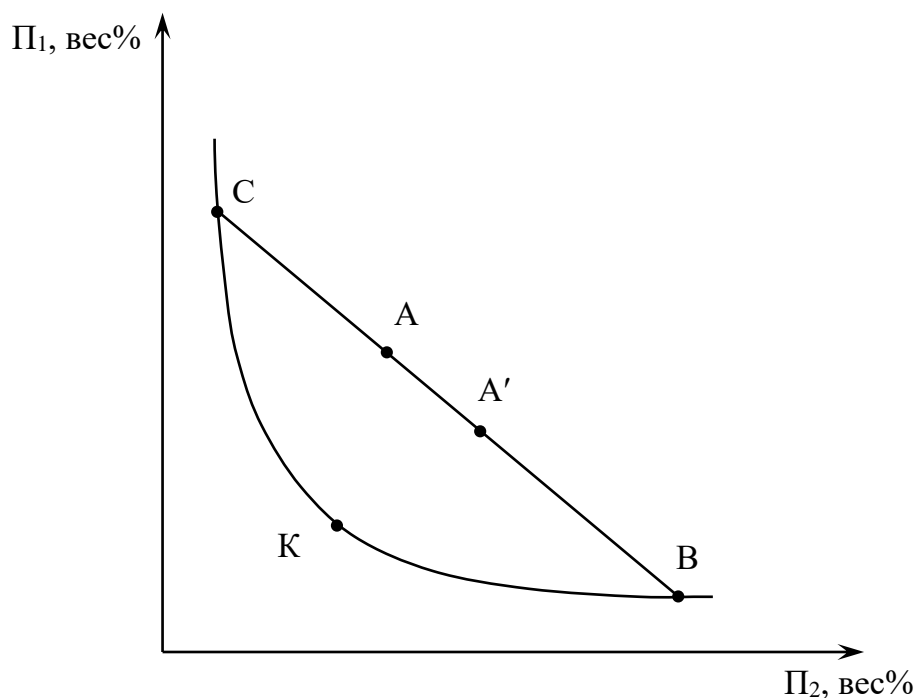


Рис. VIII.1

Время фазового расслоения существенно зависит от температуры и природы фазообразующих полимеров. Время расслоения системы может быть сокращено введением некоторых низкомолекулярных добавок и т.п.

Образование двухфазных систем полимер – полимер – вода. Теперь рассмотрим образование двухфазных систем - расслоение системы полимер – полимер – общий растворитель (вода) на два находящихся в термодинамическом равновесии фазы с разными физико-химическими свойствами (в частности, относительными гидрофобностями).

Согласно современным представлениям о явлении несовместимости двух полимеров (или полимера и соли) в общем растворителе, несовместимость может определяться взаимодействиями полимер – полимер и полимер - растворитель (вода). Ввиду особенностей природы воды, очевидно, что макромолекулы растворенных в воде полимеров в силу своей высокой полярности (для образования водно-двухфазных систем практически всегда

используются неионные полярные полимеры) не могут контактировать между собой непосредственно, в силу того, что они окружены гидратными оболочками. Исходя из этого, в первом приближении можно предположить, что преобладающим в явлении фазового расслоения в водных смесях неионных полимеров является взаимодействие полимер – растворитель.

Как известно из многочисленной научной литературы, одним из основных результатов взаимодействия вещество – вода является изменение структуры (термодинамического состояния) воды.

Таким образом, можно предположить, что расслоение происходит из-за образования двух водно-полимерных структур, поскольку каждый полимер в силу своей химической природы по разному взаимодействует с водой, и соответственно, по своему изменяя структуру воды. До образования двух фаз, т.е. двух с разными структурами воды возникает зародыши каждой из фаз. Эти микрообласти образуются по всему объему системы. Фазовое расслоение происходит при достижении критической концентрации и размера этих областей. До фазового расслоения эти области термодинамически не устойчивы. При достижении критических значений вышеуказанных параметров эти области становятся термодинамически устойчивыми, и это приводит к росту этих образований до отдельных фаз.

§8.2. Относительная гидрофобность некоторых полисахаридов

Как уже указывалось выше, коэффициенты распределения веществ в водной двухфазной полимерной системе описываются общим уравнением [5]:

$$\ln K = n_0^{CH_2} \cdot E + mC \quad (\text{VIII.1}),$$

где E – параметр, характеризующий разницу в относительной гидрофобности фаз системы согласно уравнению $\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot E$, где ΔG^{CH_2} – свободная энергия гипотетического межфазного переноса метиленовой группы, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура; C – параметр, характеризующий разницу в гидратационных свойствах фаз двухфазной системы относительно α -карбоксылной группы в молекуле ДНФ-аминокислоты [6]; m характеризует интенсивность гидратационных взаимодействий всех

ионогенных групп в молекуле распределяемого соединения относительно интенсивности аналогичных взаимодействий α -карбоксовой группы в молекуле ДНФ-аминокислоты [6, 7]; $n_0^{CH_2}$ – характеристика интенсивности всех взаимодействий распределяемого вещества с водным окружением (кроме процессов ионной гидратации) относительно интенсивности аналогичных взаимодействий, претерпеваемых метиленовой группой [6, 8].

Параметр K не зависит от ионного состава системы фиколл-декстран в используемом интервале концентраций солей [8]. Параметр C зависит от ионного состава системы, как показано на рис. VIII.2 (а). На рис. VIII.2 (б) представлены полученные зависимости логарифма коэффициента распределения от ионного состава системы для всех исследовавшихся образцов глюкоманнанов.

Как уже известно, относительную гидрофобность вещества в данных условиях среды можно охарактеризовать эквивалентным числом метиленовых групп по уравнению:

$$n^{CH_2} = (\ln K)/E \quad (\text{VIII.2}),$$

где n^{CH_2} – характеристика относительной гидрофобности вещества, выраженная эквивалентным числом метиленовых групп [6, 9].

Следует обратить внимание на тот факт, что распределение исследуемых полисахаридов в водной двухфазной системе фиколл-декстран зависит от ионного состава системы. Это, по-видимому, означает, что гидратационные взаимодействия, по крайней мере, некоторых функциональных групп в β – 1,4-глюкоманнанах по своему характеру аналогичны процессам ионной гидратации. Этот факт согласуется с моделью, согласно которой адсорбция ароматических соединений на полисахаридных матрицах происходит по механизму образования комплекса с переносом заряда [10]. Указывается, что электростатические взаимодействия влияют на образование водородных связей между молекулами сахаров и водой.

Следует отметить, что полученные данные свидетельствуют о том, что степень влияния ионного состава среды на относительную гидрофобность β - 1,4-глюкоманнанов намного больше, чем влияние ионного состава на относительную гидрофобность большинства белков, исследованных к настоящему времени [11].

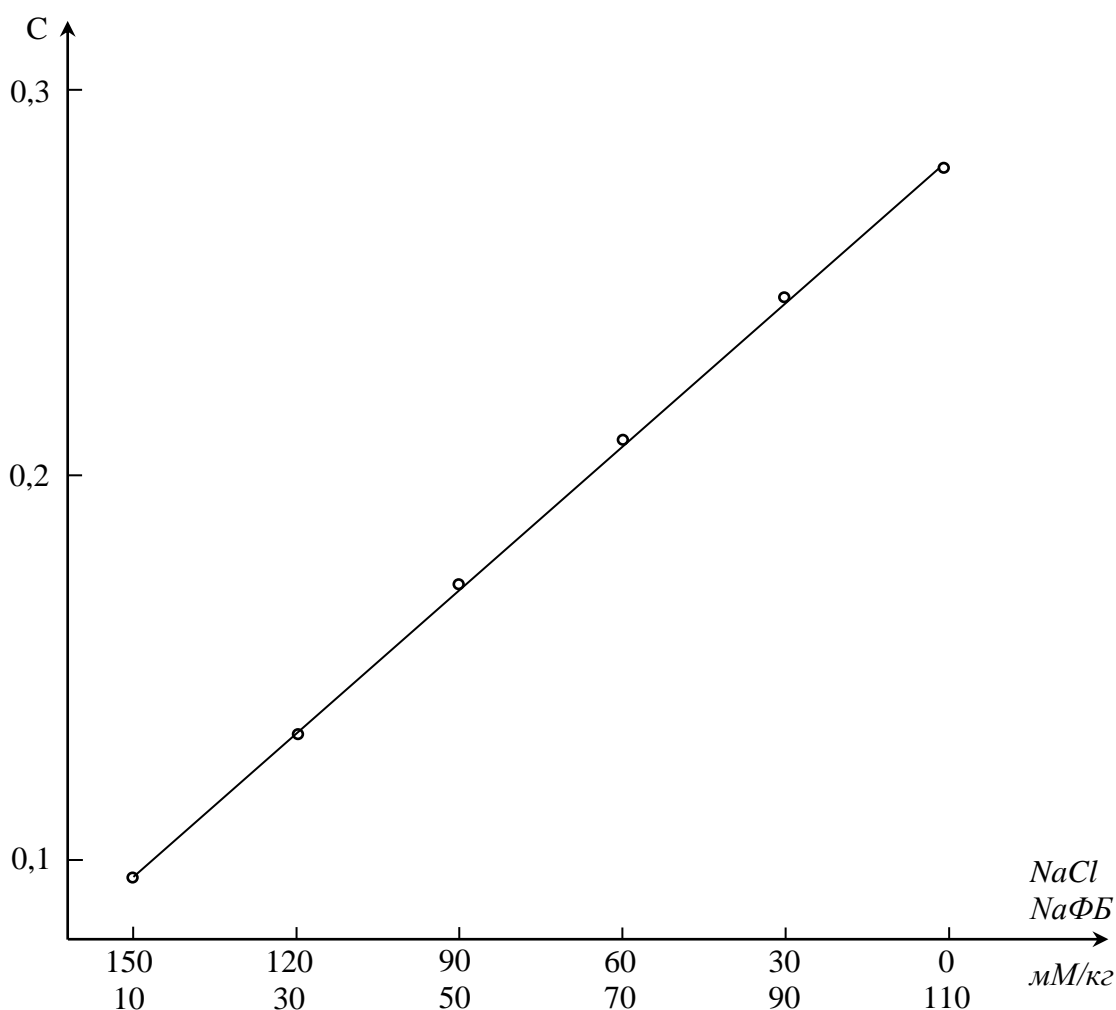


Рис. VIII.2 (а). Зависимость параметра C от ионного состава системы

Не менее важным результатом, по-видимому, следует считать тот факт, что относительное сродство β – 1,4-глюкоманнанов к водному окружению может измениться от +60 эквивалентных метиленовых групп до -73 эквивалентных метиленовых групп в зависимости от моносахаридного состава полисахарида и от ионного состава среды. Влияние ионного состава водного окружения и химической природы полисахарида на относительную гидрофобность макромолекулы может иметь большое значение для биологических функций этих макромолекул. Согласно ранее высказанной гипотезе [11], например, изменения относительной гидрофобности биологических макромолекул, сопровождающие изменения в составе их водного окружения при транспорте по руслу крови, могут быть фактором, прямо влияющим на сорбцию и десорбцию этих

макромолекул на клеточных мембранах, стенках сосудов и т.п. Как известно, полисахариды являются одним из основных компонентов поверхности клеточных мембран и играют важную роль в процессах узнавания. Можно предполагать, что выявленная зависимость относительной гидрофобности углеводных структур от ионного состава водной среды может влиять, например, на лектин-углеводные взаимодействия, процессы транспорта клеток в организме и т.п.

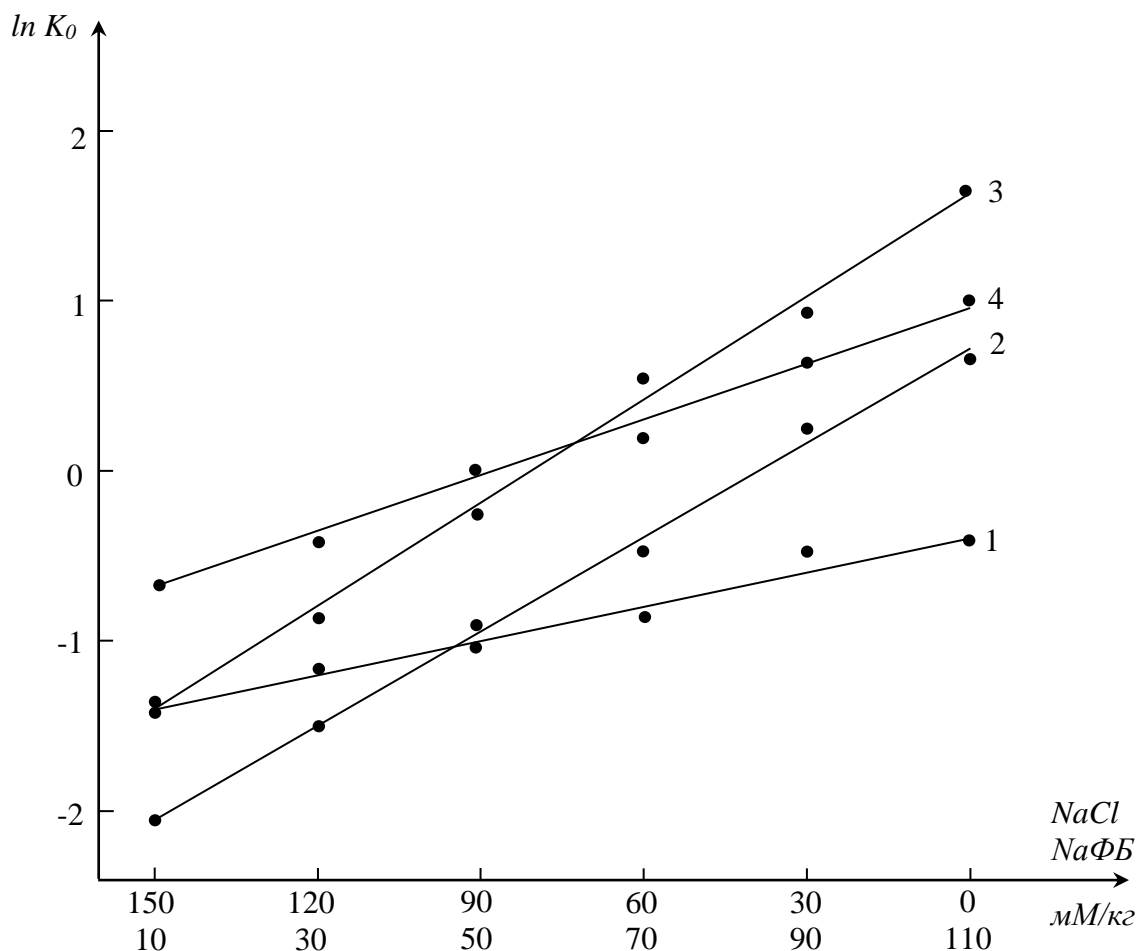


Рис. VIII.2 (б). Зависимость коэффициента распределения глюкоманнанов из *E. comosus* (1), из *E. fuscus* (2), из тубер салепа (3) и *E. hissaricus* (4) в водной двухфазной системе фиколл-декстран (NaФБ – фосфатный буфер, $\text{pH}=7,4$)

Предположение о вероятном влиянии углеводной природы, т.е. отношения количества глюкозных и маннозных остатков, в исследуемых β – 1,4-глюкоманнанах на их относительную гидрофобность согласуется с данными, полученными Поретцом и Голдштейном [12] при исследованиях относительной гидрофобности фенильных

производных некоторых гликозидов методом распределения в двухфазной системе *n*-октанол – вода. Согласно результатам, полученным в работе [12], разница в относительной гидрофобности остатков глюкозы и маннозы составляет около 0,5 эквивалентной метиленовой группы. Понятно, что при сравнении макромолекулярных глюкоманнанов разница в их относительной гидрофобности должна коррелировать с количественным соотношением глюкозных и маннозных остатков.

В связи с тем, что основной задачей исследования [1] был поиск взаимосвязи между относительной гидрофобностью макромолекулы и их влиянием на относительную гидрофобность физиологического раствора, а также ввиду ограниченной доступности исследуемых образцов полисахаридов, в работе [1] была изучена относительная гидрофобность полисахаридов, обсуждавшихся ранее (глава VII), лишь в тех условиях среды, при которых была определена относительная гидрофобность их водно-солевых растворов, т.е. в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М натрий фосфатном буфере, pH=7,4. В таблице VIII.1 приведены полученные результаты, выраженные эквивалентным числом метиленовых групп.

При рассмотрении данных, представленных в таблице VIII.1, обращает на себя внимание, прежде всего тот факт, что относительная гидрофобность исследованных полисахаридов чрезвычайно сильно зависит от их углеводной природы. Наиболее ярким примером, в этом соотношении, по-видимому, является гепарин и фракция агарозы с молекулярной массой около $2 \cdot 10^4$, относительная гидрофобность которых эквивалентна -239 и +107, соответственно. Относительная гидрофобность арабиногалактана с молекулярной массой $40 \cdot 10^3$ эквивалентна суммарной гидрофобности 43 метиленовых групп, а относительная гидрофобность фракции агарозы с той же молекулярной массой значительно выше, эквивалентна суммарной гидрофобности 146 метиленовых групп. Поэтому, несмотря на рассматриваемые ниже данные о влиянии молекулярной массы агарозы на относительную гидрофобность этого полисахарида, полученные результаты, по-видимому, указывают на тот факт, что углеводная природа и, возможно структура полисахарида имеет первостепенное значение для интенсивности взаимодействий биополимеров этого класса с водной средой.

Таблица VIII.1.

Относительная гидрофобность некоторых полисахаридов в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, рН=7,4

Полисахарид	\overline{M}_w	n^{CH_2}
Агароза	$19 \cdot 10^3$	107 ± 8
	$32,1 \cdot 10^3$	132 ± 12
	$40 \cdot 10^3$	146 ± 15
	$49,3 \cdot 10^3$	162 ± 10
	$56,2 \cdot 10^3$	171 ± 15
Ксилан	$25 \cdot 10^3$	$-12 \pm 1,5$
Арабиногалактан	$40 \cdot 10^3$	$+4,3 \pm 3$
Альгинат натрия	- *	-126 ± 4
Гепарин	$22 \cdot 10^3$	-239 ± 12
Декстран-сульфат	$500 \cdot 10^3$	-210 ± 8
* использовался коммерческий препарат полисахарида, молекулярную массу не определяли		

Как следует из данных, представленных в таблице VIII.1, для изучавшихся молекулярно-массовых фракций агарозы, молекулярная масса полисахарида влияет на его относительную гидрофобность. Наблюдаемая зависимость для фракций агарозы в графическом виде приведена на рис. VIII.3 (а) в прмых и на рис. VIII.3 (б) в логарифмических координатах. В обоих случаях наблюдаемая зависимость относительной гидрофобности молекулярно-массовых фракций полисахарида, n^{CH_2} от величины молекулярной массы, M_w , описывается линейным уравнением:

$$n^{CH_2} = 75,36 + 1,74 \cdot 10^{-3} \cdot M_w, \quad r^2 = 0,997 \quad (\text{VIII.3}),$$

$$\text{и} \quad n^{CH_2} = 1,46 \cdot M_w^{0,435}, \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VIII.4}).$$

Следует отметить, что, с одной стороны, очевидно, что линейная взаимосвязь, описываемая уравнением (VIII.3), должна оставаться линейной в логарифмических координатах. С другой стороны, однако, согласно уравнению (VIII.3), относительная гидрофобность мономерного звена агарозы – дисахарида с молекулярной массой 307 – эквивалентна суммарной гидрофобности 76 метиленовых групп.

Этот результат абсурден и это, по-видимому, указывает на отсутствие физического смысла в уравнении (VIII.3). Уравнение (VIII.4) с учетом молекулярной массы мономерного звена агарозы можно привести к виду:

$$n^{CH_2} = 31,29 \cdot P^{0,435} \quad (\text{VIII.5}),$$

где P – степень полимеризации полисахарида.

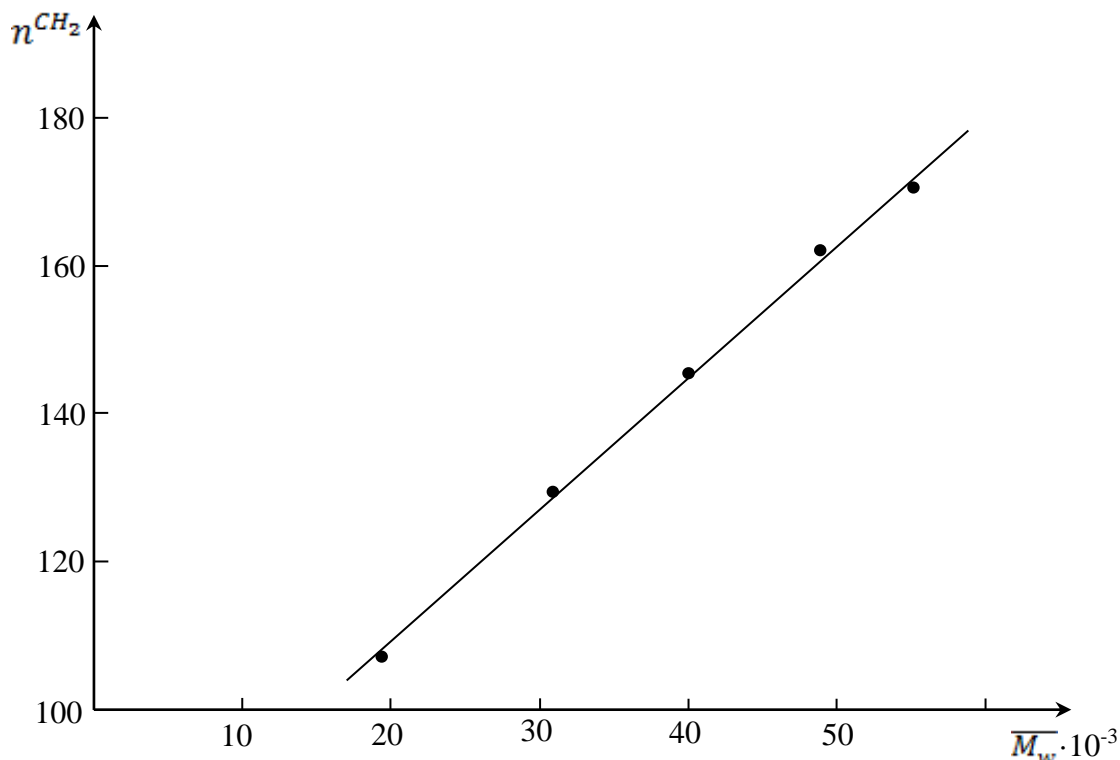


Рис. VIII.3 (а). Зависимость относительной гидрофобности фракций агарозы от их молекулярной массы в прямых координатах

Из уравнения (VIII.5) следует, что относительная гидрофобность мономерного звена агарозы (условие $P=1$) эквивалентна суммарной гидрофобности около 31 метиленовых групп. Эта оценка представляется также завышенной, однако вид уравнения (VIII.5) позволяет объяснить причину такого завышения. Обсуждаемая оценка получена в предположении, что уравнение (VIII.5) верно для любых величин степени полимеризации P , т.е. в предположении о том, что относительная интенсивность взаимодействий всех мономерных звеньев полисахарида с водной средой одинакова. Такое предположение, очевидно, представляет собой излишне грубое допущение, далекое от реальной ситуации в растворе агарозы.

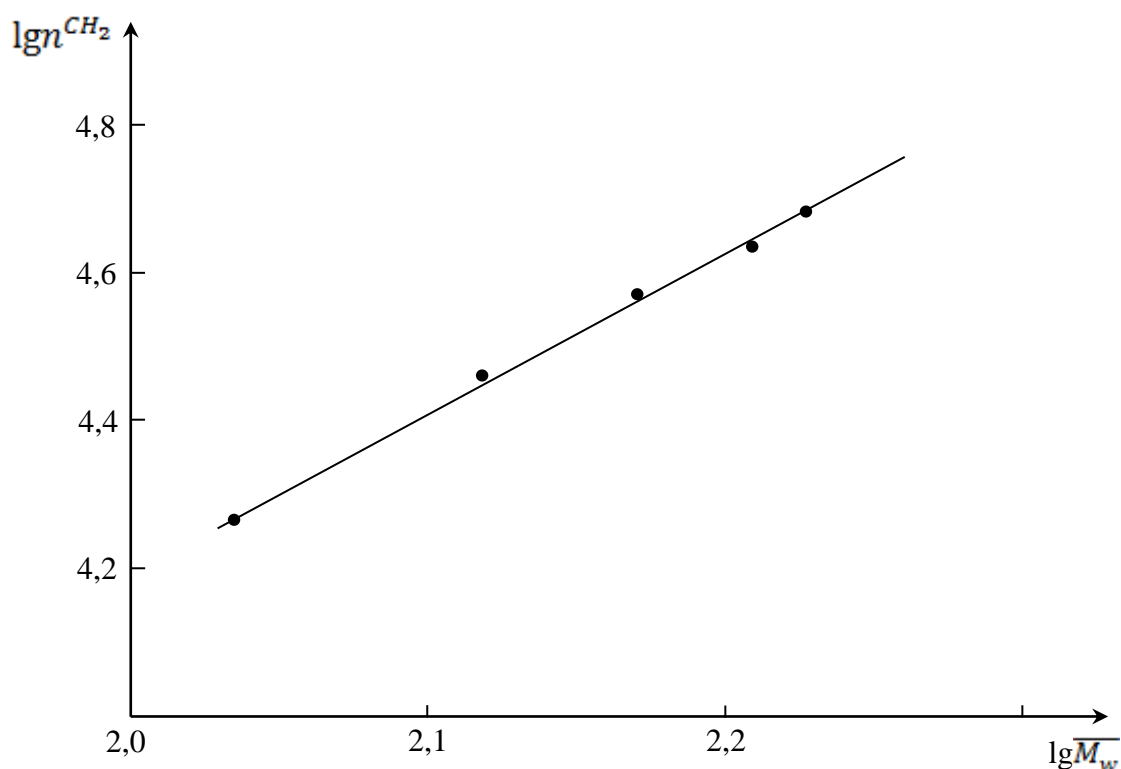


Рис. VIII.3 (б). Зависимость относительной гидрофобности фракций агарозы от их молекулярной массы в логарифмических координатах

В заключение следует обратить внимание, что все молекулярно-массовые фракции агарозы характеризуются наибольшей относительной гидрофобностью по сравнению с другими исследовавшимися образцами полисахаридов. Этот факт, по-видимому, можно считать взаимосвязанным с описанным выше наблюдением (глава VII, §.2) о том, что образцы агарозы в наибольшей степени влияют на относительную гидрофобность физиологического раствора по сравнению с другими исследовавшимися полисахаридами. Не исключено, по-видимому, что эти особенности агарозы, в частности, проявляются в высокой гелеобразующей способности этого полисахарида.

§8.3. Относительная гидрофобность полимеров-гемокорректоров

Исследования относительной гидрофобности синтетических полимеров – гемокорректоров: поливинилпирролидона и поливиниловых спиртов с варьируемой степенью ацетилирования, исследовали методом распределения полимеров в водной двухфазной системе фиколл – декстран при $pH=7,4$, варьируя электролитный

состав системы путем изменения соотношения концентраций NaCl и фосфатного буфера [13, 14].

Типичные данные, полученные при распределении поливиниловых спиртов с молекулярной массой от $20 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ и со степенью ацетилирования от 1% до 18%, представлены на рис. VIII.4. Следует отметить, что распределение поливинилового спирта с данной степенью ацетилирования в двухфазной системе не зависит от молекулярной массы полимера в исследованном интервале M_w .

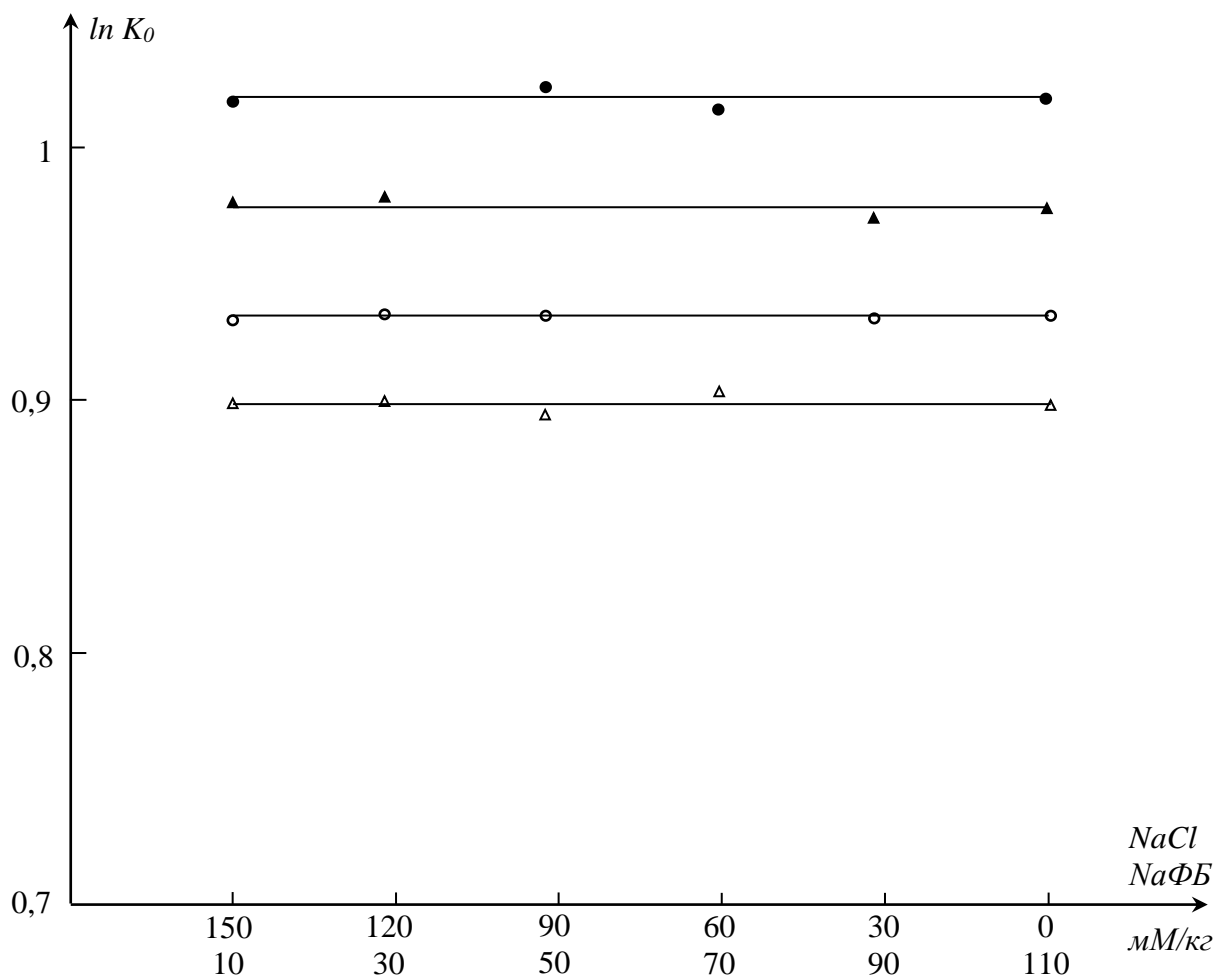


Рис. VIII.4. Зависимость коэффициентов распределения поливиниловых спиртов в водной двухфазной системе фиколл-декстран от степени ацетилирования полимера (1 – 1%; 2 – 6%; 3 – 12%; 4 – 18%), NaФБ – Na-фосфатный буфер, pH=7,4

Полученные данные, очевидно, описываются уравнением (VIII.1), в котором параметр $m=0$, что полностью согласуется с неионогенным характером поливинилового спирта. Рассчитанные по уравнению (VIII.2) оценки относительной гидрофобности исследо-

вавшихся поливиниловых спиртов с различной степенью ацетилирования приведены в таблице VIII.2.

Таблица VIII.2.

Относительная гидрофобность поливиниловых спиртов с различной степенью ацетилирования (% Ac) *

% Ac	n^{CH_2}
1,0	33,4±1,0
6,0	34,8±0,8
12,0	36,4±0,8
18,0	38,2±1,0
*В интервале молекулярных масс от $20 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ относительная гидрофобность поливиниловых спиртов не изменяется	

Как следует из данных, приведенных в таблице VIII.2, относительная гидрофобность поливинилового спирта зависит от степени ацетилирования по уравнению:

$$n^{CH_2} = 33,1 + 0,28 \cdot N \quad r^2 = 0,999 \quad (\text{VIII.6}),$$

где N – степень ацетилирования поливинилового спирта, варьируемая в интервале от 1% до 18%; r^2 – коэффициент корреляции.

Таким образом, отсутствие зависимости относительной гидрофобности поливинилового спирта с данной степенью ацетилирования от молекулярной массы полимера (в интервале M от $20 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$), по-видимому, подтверждает вышесказанное предположение (глава VII, §.3) о том, что относительная интенсивность взаимодействий макромолекулы поливинилового спирта с водой определяется частью гидроксильных групп, не участвующих во внутримолекулярных взаимодействиях, и что количество этих групп постоянно для макромолекул с молекулярной массой в исследованном интервале M_w . Это предположение можно считать равнозначным вышесказанному в этой главе (§.2) о том, что мономерные звенья полимерной цепи в макромолекуле взаимодействуют с водной средой с разной степенью интенсивности.

Результаты, полученные при распределении различных молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона в водной двухфазной системе фиколл-декстран, приведены на рис. VIII.5 (а). Как и в случае поливинилового спирта, распределение поливинилпирролидона описывается уравнением (VIII.1) при $m=0$. Оценки относительной гидрофобности исследованных молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона, полученные по уравнению (VIII.2), представлены в таблице VIII.3. В графическом виде наблюдаемая зависимость относительной гидрофобности поливинилпирролидона от его молекулярной массы приведена на рис. VIII.5 (б).

Зависимость относительной гидрофобности полимера от его молекулярной массы, представленная на рис. VIII.5 (б), описывается уравнением:

$$n^{CH_2} = 429,1 \cdot M_w^{-0,190} \quad r^2 = 0,981 \quad (\text{VIII.7}),$$

где молекулярная масса поливинилпирролидона варьируется в интервале от $5 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^5$.

Замена в уравнении (VIII.7) молекулярной массы полимера на степень его полимеризации, P , приводит уравнение к виду:

$$n^{CH_2} = 201,114 \cdot P^{-0,190} \quad (\text{VIII.8}).$$

По своему виду уравнение (VIII.8) тождественно соответствующему уравнению, полученному выше для агарозы (VIII.5).

Таким образом, полученные выше данные можно интерпретировать с позиций неодинаковой эффективности взаимодействий мономерных звеньев полимерной цепи с водным окружением. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что относительная гидрофобность мономерного звена поливинилпирролидона, рассчитываемая из уравнения (VIII.8), оказывается эквивалентной суммарной гидрофобности более 200 метиленовых групп, т.е. завышена еще больше, чем оценка относительной гидрофобности мономерного звена агарозы, получаемая аналогичным способом (см. §2).

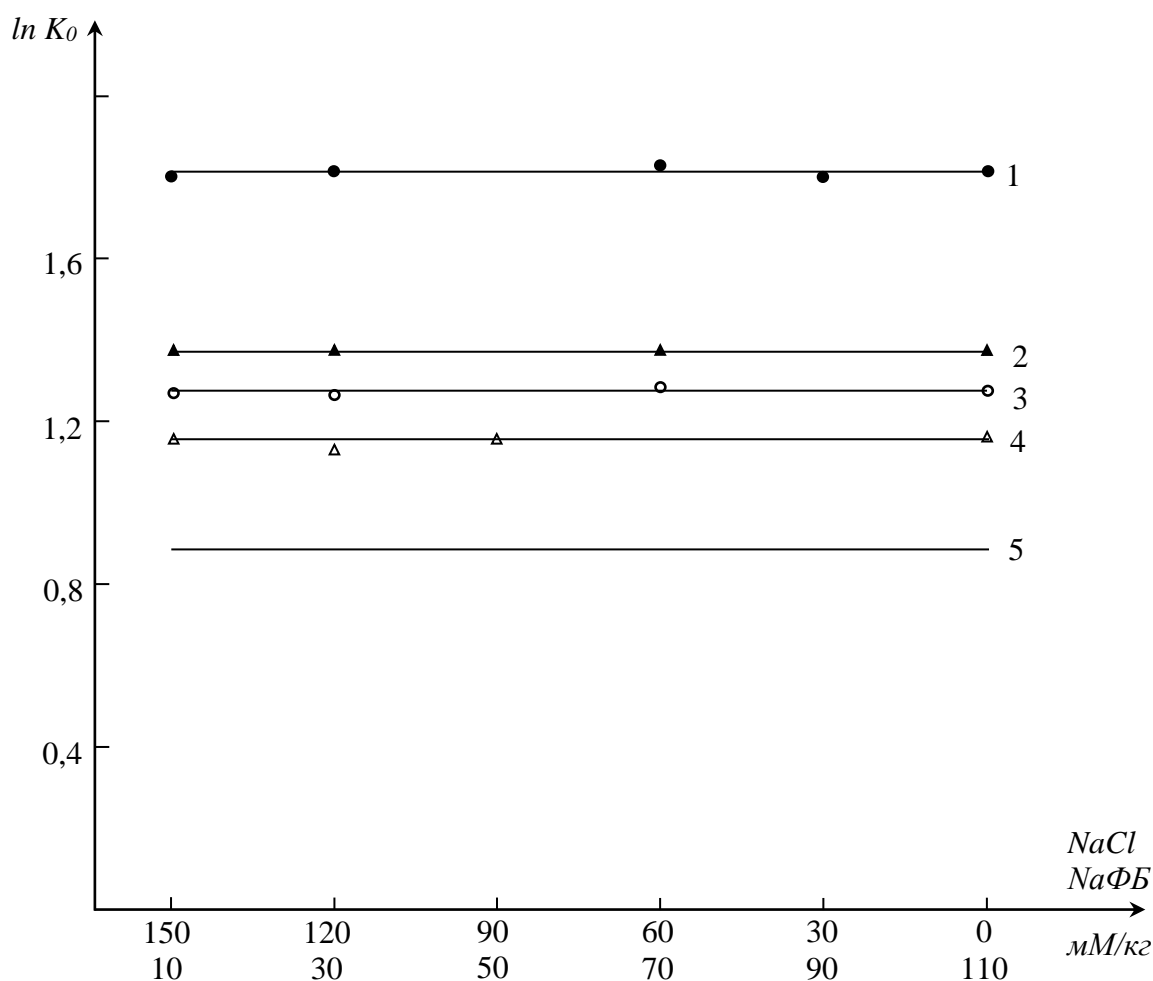


Рис. VIII.5 (а). Зависимость коэффициентов распределения в водной двухфазной системе фиколл-декстран (а) и относительной гидрофобности (б) фракций поливинилпирролидона от молекулярной массы \overline{M}_w : 1 - $5 \cdot 10^3$; 2 - $12 \cdot 10^3$; 3 - $17 \cdot 10^3$; 4 - $50 \cdot 10^3$; 5 - $180 \cdot 10^3$, NaФБ – Na-фосфатный буфер, рН=7,4

Для исследовавшихся молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона в таблице VIII.3 приведены значения степени полимеризации P . Там же приведены экспериментально определенные значения относительной гидрофобности для исследованных фракций. Согласно сделанному предположению при степени полимеризации $P \leq 50$, все звенья цепи считаются одинаково эффективно участвующими во взаимодействиях с растворителем, т.е. $P = P_{\text{эфф}}$. Следовательно для полимера со степенью полимеризации $P_{\text{эфф}}$ можно оценить относительную гидрофобность эффективного мономерного звена $n_{\text{эфф}}^{\text{CH}_2} = n^{\text{CH}_2} / P$.

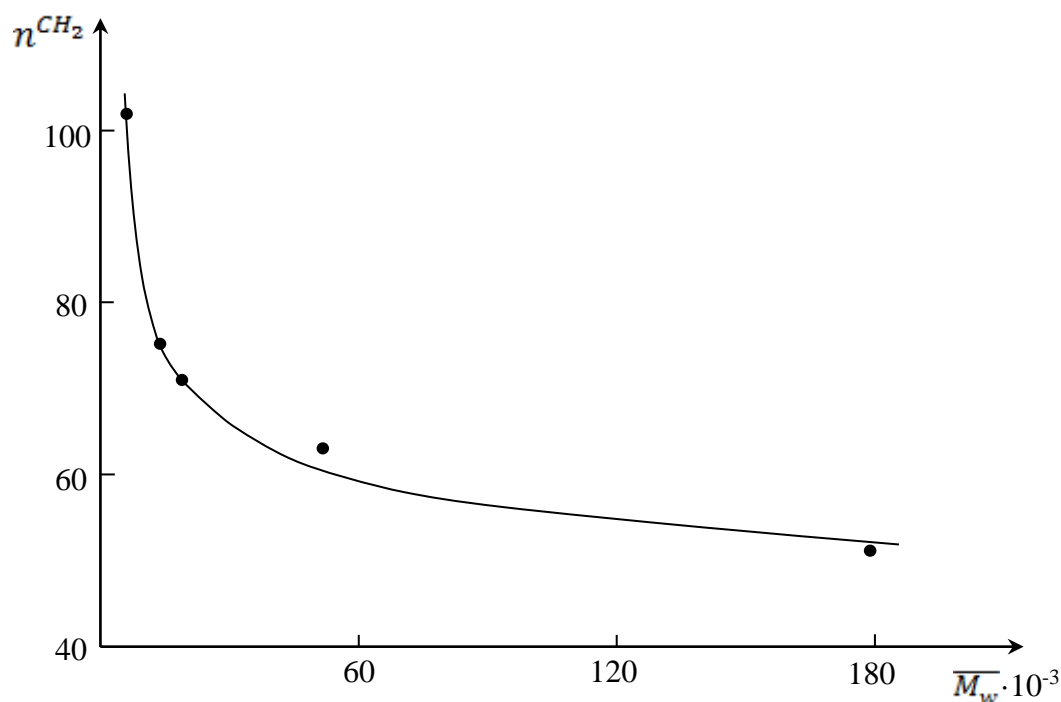


Рис. VIII.5 (б). Зависимость относительной гидрофобности поливинилпирролидона от его молекулярной массы

Таблица VIII.3.

Относительна гидрофобность молекулярно-массовых фракций поливинилпирролидона при рН=7,4

M_w	P	n^{CH_2}	$P_{эфф}$ а)	$n_{эфф}^{CH_2}$ б)	$P_{эфф}/P$ в)
$5 \cdot 10^3$	45	$102,5 \pm 15,3$	45	2,8	1,0
$12 \cdot 10^3$	106	$75,8 \pm 5,5$	33 г)	--	0,305
$17 \cdot 10^3$	153	$71,0 \pm 6,2$	31 г)	--	0,203
$50 \cdot 10^3$	450	$64,8 \pm 5,6$	27 г)	--	0,060
$180 \cdot 10^3$	1622	$49,3 \pm 1$	23 г)	--	0,014

а) $P_{эфф}$ - число «эффективных» мономерных звеньев в полимерной цепи;

б) $n_{эфф}^{CH_2}$ - относительная гидрофобность «эффективного» мономерного звена;

в) $P_{эфф}/P$ - относительное число «эффективных» звеньев в макромолекуле;

г) приведенные значения рассчитаны по уравнению (VIII.9).

Оценка относительной гидрофобности эффективного звена поливинилпирролидона хорошо согласуется с уже известными оценками [15,16]. Согласно сделанным выше предположениям, число эффективных мономерных звеньев в полимерной цепи со степенью полимеризации P можно рассчитать, исходя из полученных оценок относительной гидрофобности данной макромолекулы n^{CH_2} и относительной гидрофобности эффективного мономерного звена $n_{эфф.}^{CH_2}$:

$$P_{эфф.} = n^{CH_2} / n_{эфф.}^{CH_2} \quad (VIII.9).$$

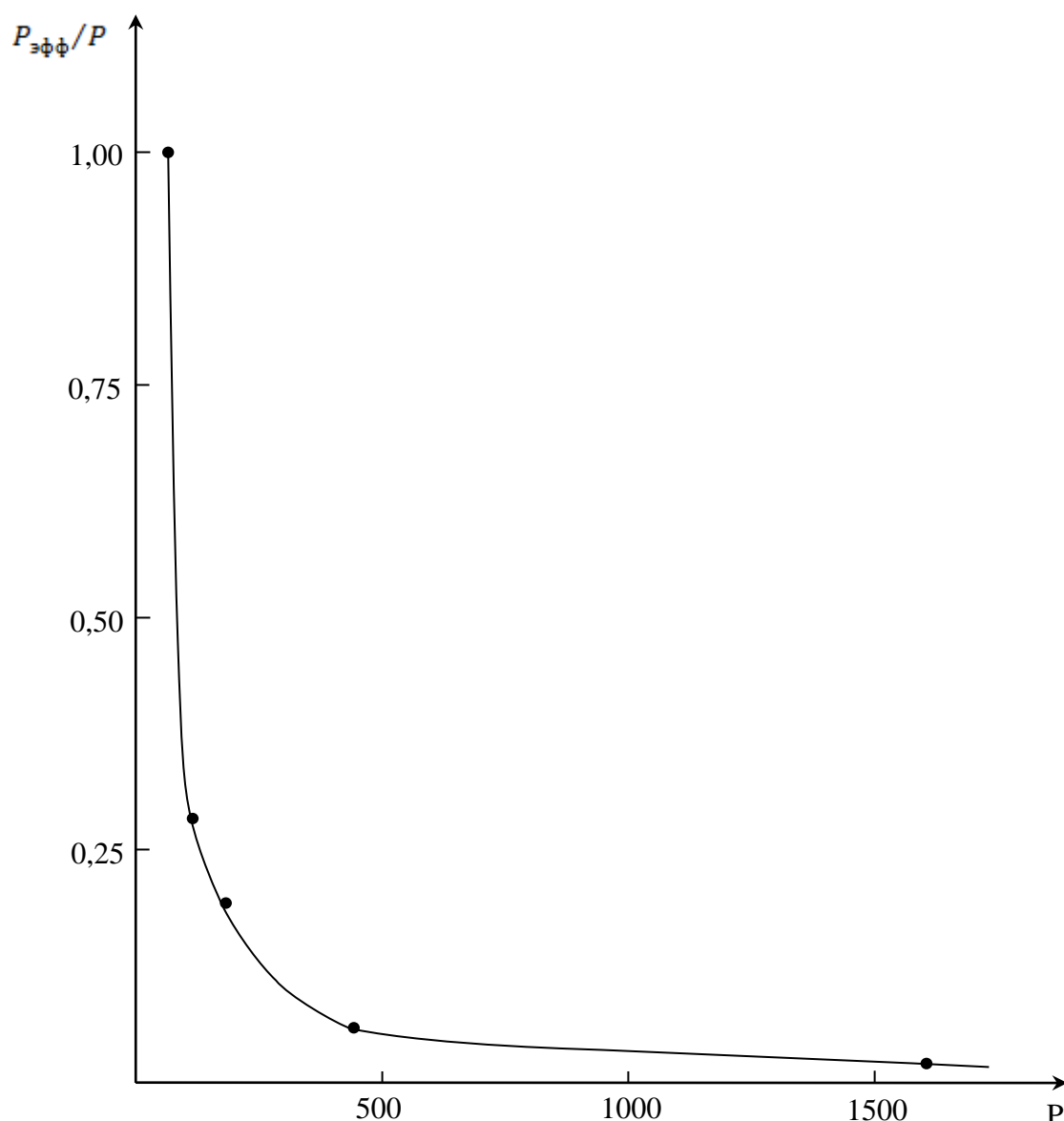


Рис. VIII.6. Зависимость относительного числа эффективных мономерных звеньев в цепи поливинилпирролидона $P_{эфф.} / P$ от степени полимеризации P

Анализ зависимости значений относительного числа эффективных мономерных звеньев, $P_{эфф.}/P$ от степени полимеризации поливинилпирролидона, P , в графическом виде приведенной на рис. VIII.6, указывает, что эта зависимость описывается уравнением общего вида:

$$\log(P_{эфф.}/P) = f + k \cdot \log(P) \quad (\text{VIII.10}),$$

где f и k – коэффициенты, значения которых для поливинилпирролидона равны 1,905 и -1,177, соответственно.

Очевидно, что уравнение (VIII.10) можно представить в виде:

$$P_{эфф.} = P_0 \cdot P^\mu \quad (\text{VIII.11}),$$

где P_0 и μ – коэффициенты.

Следует обратить внимание, что с ростом молекулярной массы поливинилпирролидона относительная интенсивность взаимодействий полимер - растворитель снижается в том же направлении, что и относительная гидрофобность физиологического раствора поливинилпирролидона (глава VII, §.3).

§8.4. Относительная гидрофобность некоторых синтетических полимеров

Исследования относительной гидрофобности некоторых синтетических полимеров: полиакриламида, полиэтиленгликоля проводили методом распределения в водной двухфазной системе фиколл-декстран, варьируя соотношение концентраций NaCl и фосфатного буфера, рН=7,4 [13].

Типичные данные, полученные при распределении молекулярно-массовых фракций полиэтиленгликоля в водной двухфазной системе фиколл-декстран, представлены на рисунке VIII.7. Оценки относительной гидрофобности исследовавшихся фракций полиэтиленгликоля, полученные согласно уравнению (VIII.2), представлены в таблице VIII.4.

Результаты, приведенные в таблице VIII.4, вновь свидетельствуют в пользу обсуждавшейся выше гипотезы о неодинаковой эффективности участия мономерных звеньев полимерной цепи во

взаимодействиях с растворителем. Анализ зависимости относительного числа эффективных звеньев ($P_{эфф.}/P$) в цепи полиэтиленгликоля от общего числа звеньев P , в графическом виде изображенной на рисунке VIII.8, показывает, что наблюдаемая зависимость описывается уравнением вида (VIII.10) или (VIII.11):

$$P_{эфф.} = 34,3 \cdot P^{-0,002} \quad (\text{VIII.12}).$$

(при $P \geq 34,3$)

Это означает, что в рамках рассмотренного выше допущения критическая длина цепи полиэтиленгликоля, выше которой проявляется полимерная природа соединения, составляет около 34 звеньев.

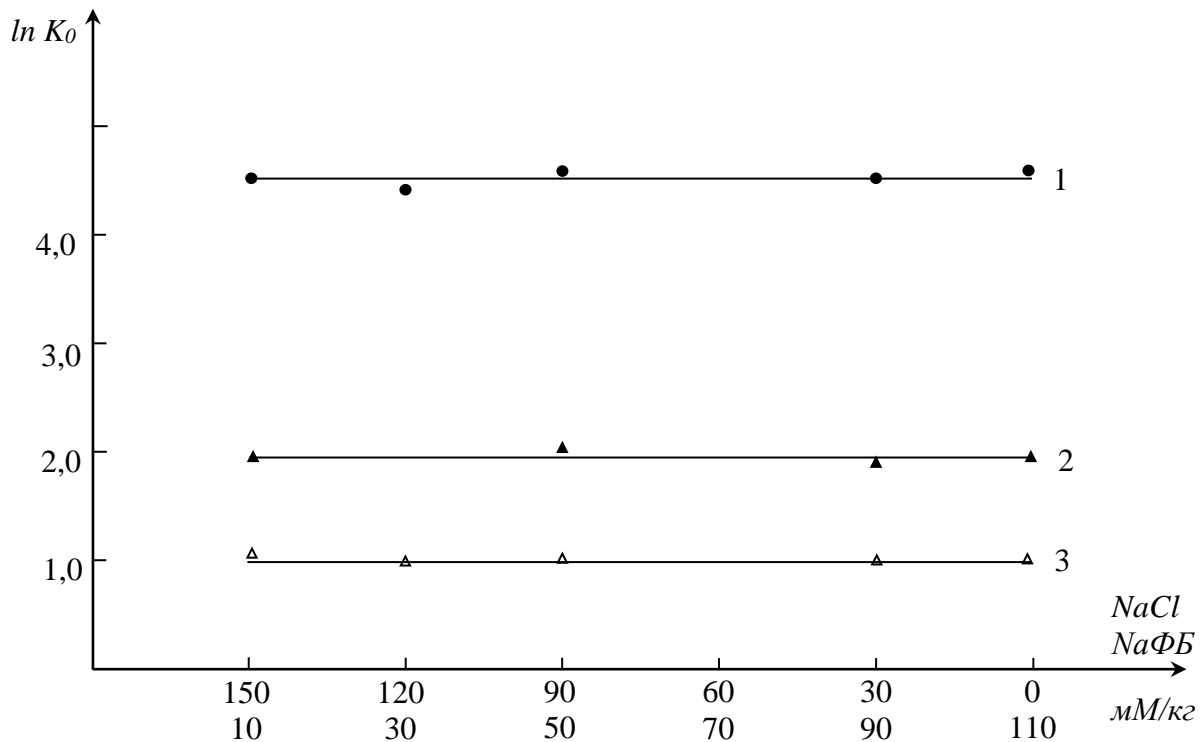


Рис. VIII.7. Коэффициенты распределения полиэтиленгликолей в водной двухфазной системе фиколл-декстран: 1- M_n : 1500 - $4 \cdot 10^4$; 2 - M_n : 600; 3 - M_n : 300. (NaФБ – Na-фосфатный буфер, pH=7,4)

Таблица VIII.4.

Относительная гидрофобность молекулярно-массовых фракций
полиэтиленгликоля при рН=7,4

M_n	P	n^{CH_2}	$P_{эфф.}$	$n_{эфф.}^{CH_2}$	$P_{эфф.}/P$
300	7	34,5	7	4,9	1
600	14	71,4	14	5,1	1
1500	34	170	34	5,0	1
$6 \cdot 10^3$	136	170	"-	5,0*	0,25
$20 \cdot 10^3$	454	170	"-	"-*	0,075
$40 \cdot 10^3$	909	170	"-	"-*	0,037

*Среднее значение $n_{эфф.}^{CH_2}$

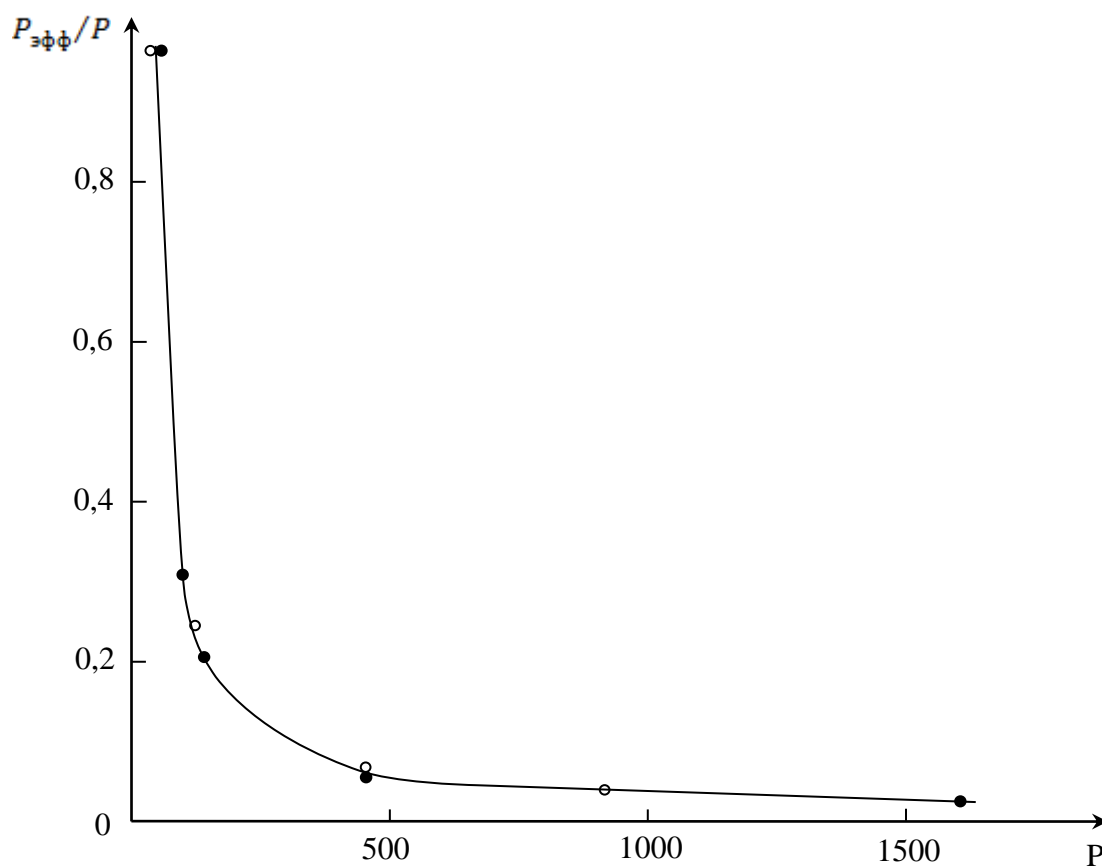


Рис. VIII.8. Взаимосвязь $P_{эфф.}/P$ и P для поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля.

Результаты распределения нескольких молекулярно-массовых фракций полиакриламида в водной двухфазной системе фиколл-

декстран при рН=7,4, приведены на рисунке VIII.9. Как и в случае поливинилпирролидона, относительная гидрофобность полиакриламида зависит от молекулярной массы полимера, и наблюдаемая зависимость описывается уравнением:

$$n^{CH_2} = -6,825 \cdot M_w^{0,217} \quad r^2 = 0,993 \quad (\text{VIII.13}).$$

При замене величины молекулярной массы на степень полимеризации уравнение (VIII.13) приводится к виду:

$$n^{CH_2} = -17,21 \cdot P^{0,217} \quad (\text{VIII.14}),$$

где P – степень полимеризации.

Как и в случае других исследованных полимеров, оценка относительной гидрофобности мономерного звена полиакриламида, следующая из уравнения (VIII.14), плохо согласуется с данными, известными в литературе [15 - 17]. В то же время уравнение (VIII.14) распространяется, в частности, на полиакриламид со степенью полимеризации 42. Следовательно, в данном случае предположение об одинаковой эффективности взаимодействий мономерных звеньев цепи при длине цепи меньше 50 оказывается неверным.

При совместном анализе значений P и $P_{эфф.}/P$, найденных выше для полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона, как видно из рисунка VIII.8, полученные данные указывают на общность хода зависимости, описываемой уравнением (VIII.10) или (VIII.11). Мы предположили, что аналогичная зависимость распространяется на полиакриламид, и что, в частности, относительное число эффективных звеньев в макромолекуле полиакриламида со степенью полимеризации 937 составляет около 0,040 (как и для полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона). На основании этого допущения были рассчитаны значения $P_{эфф.}$, $n_{эфф.}^{CH_2}$ и $P_{эфф.}/P$, приведенные в таблице VIII.5. Полученная оценка относительной гидрофобности эффективного мономерного звена полиакриламида, составляющая -2,04 эквивалентных метиленовых групп, хорошо согласуется с литературными данными [15, 16]. Зависимость $P_{эфф.}/P$ от длины полимерной цепи P описывается уравнением

$$P_{эфф.} = 8,5 \cdot P^{0,216} \quad (\text{VIII.15}),$$

т.е. критическая длина полимерной цепи полиакриламида, выше которой во взаимодействиях с растворителем проявляется макромолекулярная природа соединения, составляет от 8 до 9 звеньев.

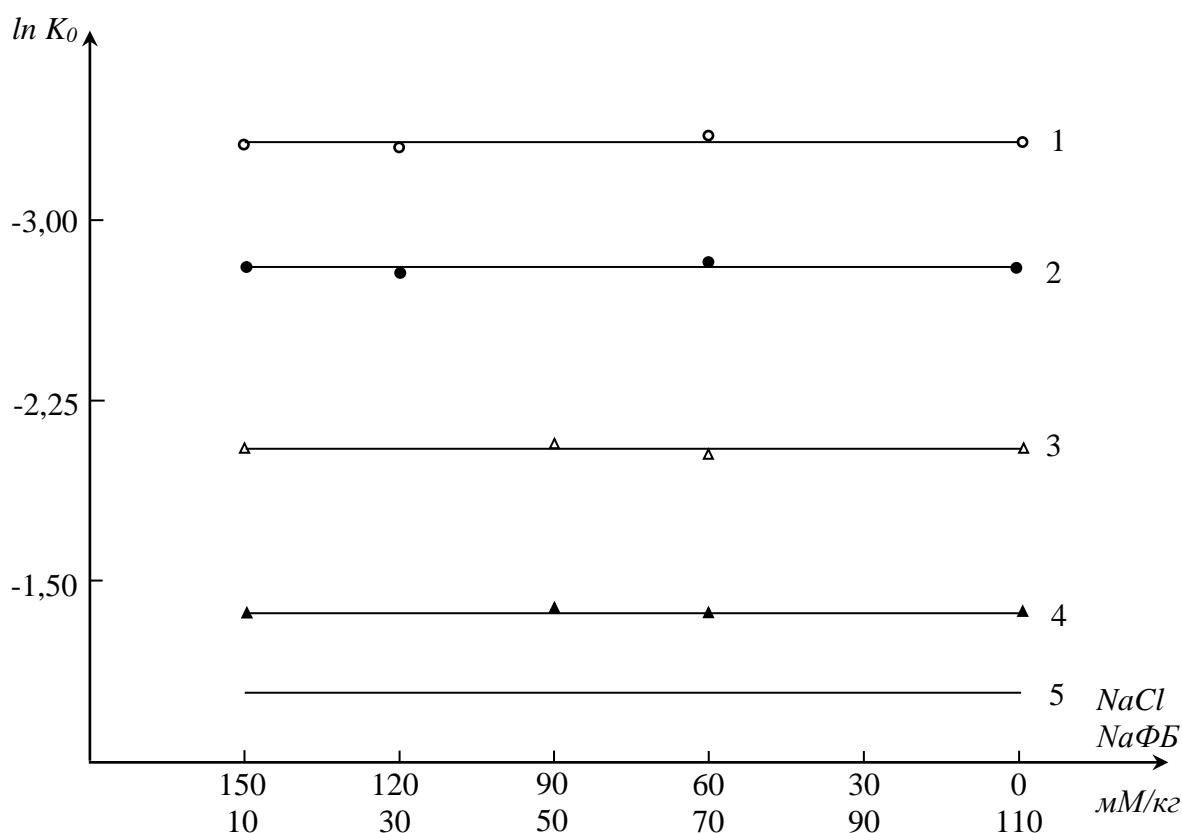


Рис. VIII.9. Коэффициенты распределения молекулярно-массовых фракций полиакриламида в водной двухфазной системе фиколл-декстран: 1 - $490 \cdot 10^3$; 2 - $454 \cdot 10^3$; 3 - $66,5 \cdot 10^3$; 4 - $10,6 \cdot 10^3$; 5 - $3 \cdot 10^3$ (NaФБ – фосфатный буфер, pH=7,4)

С помощью допущений, описанных выше, нами были проанализированы результаты исследования относительной гидрофобности поливиниловых спиртов с разной степенью ацетилирования и макромолекулярной массой, приведенные в таблице VIII.2.

Результаты анализа представлены в таблице VIII.6. Приведенные в таблице 6 оценки относительной гидрофобности эффективных мономерных звеньев хорошо согласуются с известными в литературе [15 - 17]. Полученные оценки, в частности, свидетельствуют о том, что относительная гидрофобность эффективного мономерного звена поливинилового спирта, не содержащего ацетатных групп, эквивалентна гидрофобности $0,97 \text{ CH}_2$, а относительная гидрофобность участвующего во взаимодействиях с растворителем мономерного

звена поливинилацетата эквивалентна гидрофобности 1,97 CH_2 , т.е. звено поливинилацетата гидрофобнее мономерного звена поливинилового спирта на 1,0 эквивалентную метиленовую группу.

Таблица VIII.5.

Относительная гидрофобность молекулярно-массовых фракций полиакриламида при $\text{pH}=7,4$

M_n	P	n^{CH_2}	$P_{\text{эфф.}}$	$n_{\text{эфф.}}^{\text{CH}_2}$	$P_{\text{эфф.}}/P$
$3 \cdot 10^3$	42	$-38,8 \pm 3$	19	$-2,04^{**}$	0,452
$1,06 \cdot 10^4$	149	$-51,0 \pm 4,4$	25	"-	0,168
$6,65 \cdot 10^4$	937	$-76,4 \pm 6,0$	38	"-	0,040
$4,54 \cdot 10^5$	6394	$-106,3 \pm 9,1$	51	"-	0,008 *
$4,90 \cdot 10^5$	6901	$-126,8 \pm 10,8$	62	"-	0,009

*Значение $P_{\text{эфф.}}/P$, найденное на основании предположения об общности зависимости $P_{\text{эфф.}}/P$ от степени полимеризации P для всех гибкоцепных полимеров.

**Величина $n_{\text{эфф.}}^{\text{CH}_2}$, определенная как описано в тексте.

По данным Ханша и др. [15] разница в относительной гидрофобности рассматриваемых фрагментов составляет 0,84 эквивалентных CH_2 . Таким образом, все оценки относительной гидрофобности мономерных звеньев исследовавшихся полимеров, полученные на основании допущения о разной эффективности взаимодействий звеньев полимерной цепи с растворителем, полностью согласуются с опубликованными в литературе данными об относительной гидрофобности низкомолекулярных соединений близкой химической природы [15 - 17]. Согласно данным, представленным в таблице VIII.6, критическая длина цепи поливинилового спирта со степенью ацетилирования от 1% до 18%, выше которой макромолекулярная природа соединения влияет на его взаимодействия с водной средой, составляет 29,8 звеньев, т.е. близка по величине критическому значению длины цепи, найденному ранее для полиэтиленгликоля. Следует подчеркнуть, что основной целью предпринятого исследования относительной гидрофобности макромолекулярных соединений было выяснить существование взаимосвязи между относитель-

Таблица VIII.6.

Относительная гидрофобность молекулярно-массовых фракций поливиниловых спиртов с разной степенью ацетилирования

Степень ацетилирования, %	M_w	P	n^{CH_2}	$P_{эфф.}$	$n_{эфф.}^{CH_2}$	$P_{эфф.}/P$
1%	$20 \cdot 10^3$	454	33,4	34	0,98	0,075
	$40 \cdot 10^3$	909	"-	"-	"-	0,037 *
	$60 \cdot 10^3$	1363	"-	"-		0,025
	$80 \cdot 10^3$	1818	"-	"-		0,019
	$1 \cdot 10^5$	2273	"-	"-		0,015
6% **					1,02	
12% **					1,07	
18% **					1,12	

*Согласно предположению об общности зависимости $P_{эфф.}/P$ от степени поляризации P для всех гибкоцепных полимеров.

**Зависимость $P_{эфф.}/P$ от P идентична наблюдаемой зависимости для поливинилового спирта со степенью ацетилирования 1%.

ным сродством макромолекул к водной среде (относительной гидрофобностью макромолекул) и способностью этих макромолекул изменять термодинамическое состояние физиологического водно-солевого раствора, характеризуемое степенью сродства раствора к метиленовой группе (относительной гидрофобностью раствора макромолекулярного соединения).

§8.5. Взаимосвязь между относительной гидрофобностью макромолекул и их влиянием на термодинамическое состояние водно-солевой среды

Как обсуждалось выше, изменение термодинамического состояния (структуры) воды в растворе того или иного соединения, по-видимому, является результатом взаимодействия этого соединения с водой. Величина относительной гидрофобности вещества характеризует (в условных единицах) степень сродства этого ве-

щества к водному окружению и/или интенсивность взаимодействия его молекул с водой. Следовательно, представляется разумным предполагать, что между интенсивностью взаимодействия вещества с водой, т. е. относительной гидрофобностью вещества, и термодинамическим состоянием растворителя (воды) в присутствии этого вещества должна существовать взаимосвязь.

В таблице VIII.7 приведены оценки относительной гидрофобности исследованных нами молекулярных соединений и предельные значения относительной гидрофобности водно-солевых растворов этих соединений, охарактеризованные, как описано в предыдущей главе, величиной свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водно-солевой среды в раствор макромолекулярного соединения в той же водно-солевой среде. В графическом виде взаимосвязь между указанными параметрами представлена на рисунке VIII.10.

Таблица VIII.7.

Относительная гидрофобность макромолекул (CH_2) и их водных солевых растворов ($\delta(\Delta g^{\text{CH}_2})$)

Полимер *	Состав среды			
	0,15 М NaCl в 0,01 М NaФБ **		0,11 М NaФБ **	
	n^{CH_2}	$\delta(\Delta g^{\text{CH}_2})$ кал/моль CH_2	n^{CH_2}	$\delta(\Delta g^{\text{CH}_2})$ кал/моль CH_2
1	2	3	4	5
Арабиногалактан	+43	-86	-	-
Альгинат натрия	-126	0	-	-
Гепарин	-239	+59	-	-
Декстран-сульфат	-210	+43	-	-
Поливиниловый спирт **				
1% Ас	+33,4	-45	-	-
6% Ас	+34,8	-104	-	-
12% Ас	+36,4	-124	-	-
18% Ас	+38,2	-140	-	-
Поливинилпирролидон				

$M_w: 5 \cdot 10^3$	102,5	-139	-	-
$12 \cdot 10^3$	75,8	-103	-	-
$17 \cdot 10^3$	71,0	-82	-	-
$50 \cdot 10^3$	64,8	-75	-	-
$180 \cdot 10^3$	49,3	-58	-	-
Полиакриламид				
$M_w: 1,06 \cdot 10^4$	-51	-11	-	-
$6,65 \cdot 10^4$	-76,4	-24	-	-
$4,54 \cdot 10^4$	-106,3	-55	-	-
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COONa COOR}^n$				
$R' = -\text{Na}$	-53,2	-37	-53,2	-37
$R' = -\text{CH}_3$	-47,3	-40	-41,4	-43
$R' = -\text{C}_2\text{H}_5$				
$M_w: 52 \cdot 10^3$	+3,7	-66	+9,6	-69
$153 \cdot 10^3$	21,3	-75	27,2	-78
$315 \cdot 10^3$	35,0	-82	39,0	-84
$448 \cdot 10^3$	43,0	-86	51,0	-90
$R' = -\text{C}_3\text{H}_7$				
$M_w: 134 \cdot 10^3$	21,3	-75	31,5	-80
1	2	3	4	5
$313 \cdot 10^3$	44,0	-87	56,6	-93
$470 \cdot 10^3$	56,0	-93	70,5	-100
$610 \cdot 10^3$	65,2	-97	82,0	-106
$R' = -\text{C}_4\text{H}_9$				
$M_w: 43 \cdot 10^3$	23,3	-76	31,0	-80
$110 \cdot 10^3$	39,6	-84	42,7	-86
$290 \cdot 10^3$	55,8	-93	66,4	-98
$465 \cdot 10^3$	98,2	-114	121,8	-126
$690 \cdot 10^3$	121,0	-126	149,0	-140

* Приведены данные для полимеров, для растворов которых были экспериментально определены значения $\delta(\Delta g^{\text{CH}_2})$;

** NaФБ – натрий фосфатный буфер, pH=7,4;

*** % Ac – процентное содержание ацетатных групп

Данные, приведенные в таблице VIII.7 и на рисунке VIII.10, описываются корреляционным уравнением [18]:

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = -64,16 - 0,51 \cdot n^{CH_2} \quad (\text{VIII.16}),$$

$$m = 50, \quad r^2 = 0,922, \quad S = \pm 15,28,$$

где r^2 – коэффициент корреляции; m – число исследованных полимеров (включая разные молекулярно-массовые фракции этих полимеров); S – стандартное отклонение от регрессии; n^{CH_2} – относи -

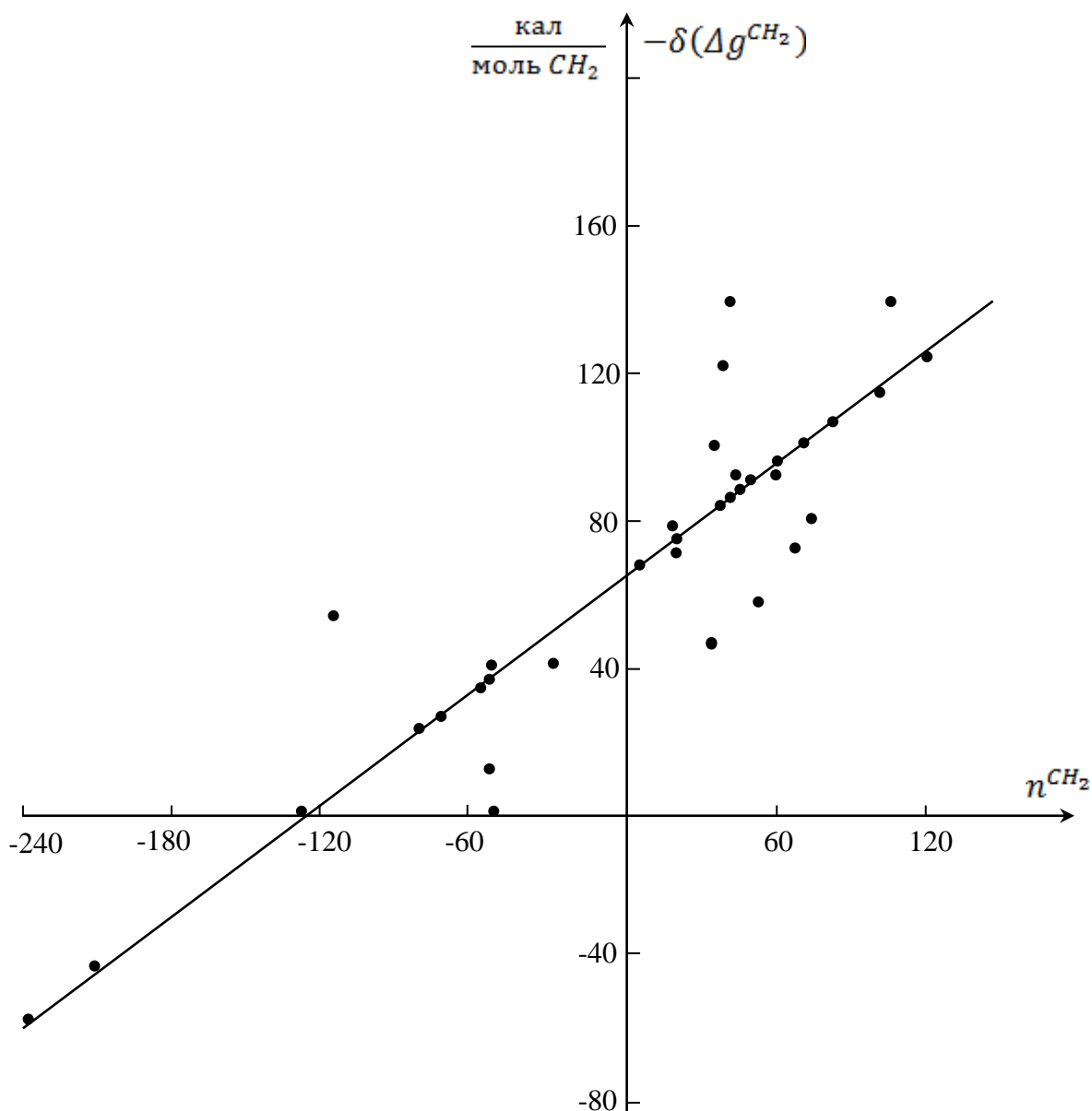


Рис. VIII.10. Взаимосвязь между относительной гидрофобностью различных молекулярно-массовых фракций разных синтетических и природных полимеров и предельным значением относительной гидрофобности водно-солевых растворов тех же полимеров

тельная гидрофобность макромолекулы в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, рН=7,4, или в присутствии 0,11 М фосфатного буфера, рН=7,4, выраженная эквивалентным числом метиленовых групп; $\delta(\Delta g^{CH_2})$ – величина свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водно-солевого раствора, содержащего 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, рН=7,4, или 0,11 М фосфатный буфер, рН=7,4, в раствор данного макромолекулярного вещества в той же водно-солевой среде.

Существование взаимосвязи, описываемой корреляционным уравнением (VIII.16), свидетельствует о том, что относительная гидрофобность водно-солевого раствора макромолекулярного соединения может рассматриваться как параметр, отражающий влияние этого соединения на термодинамическое состояние водной среды в исследуемом растворе. Поскольку обсуждаемая характеристика отражает объемные свойства раствора, то можно предполагать, что взаимодействия макромолекулы с растворителем приводят к изменениям структуры (состояния) растворителя не только в непосредственной близости от макромолекулы, но и в объеме растворителя, вероятно, благодаря высокой степени кооперативности водородных связей в воде. Изменения в степени упорядоченности структуры воды или водно-солевого раствора обуславливают изменения в способности этой среды растворять неполярные соединения, в степени проявления гидрофобного эффекта в этой среде и т.д. Эти изменения регистрируются с помощью описанного выше метода (см. глава VII) как повышение или понижение относительной гидрофобности водно-солевого раствора при введении в этот раствор того или иного биологического или синтетического макромолекулярного соединения.

Важным следствием установленной корреляционной взаимосвязи, описываемой уравнением (VIII.16), является возможность на основании этой взаимосвязи рассчитывать предельное значение относительной гидрофобности физиологических растворов природных соединений, недоступное для экспериментального определения описанным выше методом из-за денатурации таких соединений при их введении в двухфазную водно-органическую систему н-октанол – вода. Относительная гидрофобность конформационно-подвижных легко денатурирующих природных соединений, однако, может быть определена методом распределения в водных полимерных

двухфазных системах. С помощью уравнения (VIII.16), в частности, можно оценить влияние глобулярных белков, относительная гидрофобность которых была охарактеризована распределением в двухфазной системе фиколл-декстран [11], на относительную гидрофобность физиологического раствора с солевым составом 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, рН=7,4, или 0,11 М фосфатный буфер, рН=7,4.

Оценки предельного значения относительной гидрофобности физиологических растворов белков плазмы крови человека, например, получаемые с помощью уравнения (VIII.16) из данных [11], составляют: для раствора сывороточного альбумина человека -69 кал/моль CH_2 в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, рН=7,4, и -50 кал/моль CH_2 в присутствии 0,11 М фосфатного буфера, рН=7,4. Аналогичные оценки для растворов гамма-глобулина человека составляет -72 кал/моль CH_2 , для бычьего инсулина, используемого в фармакологических целях, -71 кал/моль CH_2 и -66 кал/моль CH_2 и т.п.

Вышеуказанные соображения позволяют сформулировать гипотезу о биологической роли влияния биоконпонентов на относительную гидрофобность водно-солевой среды, с помощью которой, как нам кажется, можно объяснить целый ряд фактов, известных в современной биофизической и фармакологической литературе.

Как известно, основным принципом организации и регулирования биологических систем является принцип компартментализации, состоящий в пространственном разграничении процессов метаболизма. Этот принцип реализуется в природе с учетом того факта, что универсальным биологическим растворителем является вода. Особенности поведения в воде неполярных и бифильных соединений приводят к образованию биологических мембран, выполняющих, в частности, функцию барьеров, пространственно разделяющих биохимические реакции. На уровне целого организма принцип компартментализации обеспечивается рядом факторов, к числу которых относится существование гисто-гематических барьеров. Принципы организации и регуляции гисто-гематических барьеров остаются малоизученными, несмотря на очевидную важность этих процессов для биохимии, физиологии и медицины.

Рассматриваемая ниже гипотеза состоит в том, что физико-химические принципы организации гисто-гематических барьеров и

биологических мембран аналогичны в том смысле, что они основаны на специфических свойствах воды и ее взаимодействиях с компонентами биологических систем.

Основными предпосылками рассматриваемой ниже гипотезы являются следующие:

1. Согласно общепринятой точке зрения, распределение химических соединений между тканями живого организма (при отсутствии химических превращений этих соединений) происходит аналогично равновесному распределению веществ в многофазных системах и подчиняется правилу фаз Гиббса. Это означает, что равновесная концентрация вещества максимальна в ткани или биологической жидкости, в которой обеспечиваются условия, обуславливающие минимальное значение химического потенциала этого вещества.
2. Приведенные выше соображения лежат в основе существующих представлений о причинах взаимосвязи между биологической активностью и относительной гидрофобностью химических соединений данного ряда. В качестве характеристики относительной гидрофобности химического соединения обычно используют логарифм коэффициента распределения этого соединения в двухфазной водно-органической системе или в водной полимерной двухфазной системе. Ситуация, реализуемая при распределении вещества в водно-органической двухфазной системе, по-видимому, аналогична существующей при распределении вещества между биологической жидкостью и мембраной (в ткани, в клетке и т.п.). Ситуация, наблюдаемая при распределении вещества в водной полимерной двухфазной системе, может рассматриваться как модель процесса распределения вещества между разными биологическими жидкостями, например, кровью и тканевой жидкостью, кровью и лимфой и т.п.
3. Результаты, полученные при исследовании факторов, определяющих распределение химических соединений в водных полимерных двухфазных системах, свидетельствуют о том, что сродство данного соединения к тому или иному водному раствору зависит от термодинамических характеристик этого раствора – от относительной гидрофобности раствора и от способности воды в этом растворе к участию в процессах

ионной гидратации. Обе указанные характеристики водного раствора определяются его полимерным и ионным составом.

4. Как показано выше (см. предыдущую главу), присутствие макромолекулярных соединений в водно-солевой среде может приводить к значительным изменениям термодинамических характеристик среды. Влиянием макромолекул на свойства среды, по-видимому, объясняются самые различные аспекты биологических эффектов макромолекулярных соединений.
5. При рассмотрении полученных экспериментальных оценок относительной гидрофобности физиологических растворов ряда природных и синтетических полимеров (см. таблицу) обращает на себя внимание, что наибольшей гидрофобностью характеризуются физиологические растворы поливинилового спирта и низкомолекулярного поливинилпирролидона. Полученные данные позволяют предполагать, что механизм дезинтоксикационного действия арабиногалактана также может основываться на способности этого биополимера модифицировать относительную гидрофобность водно-солевой среды в русле крови. Это тем более вероятно, что полисахариды, к классу которых относится арабиногалактан, не обладают комплексообразующей способностью.

Все вышеизложенные соображения позволяют сформулировать следующую гипотезу: возникновение гисто-гематических барьеров в организме обусловлено, по крайней мере, отчасти, различиями в структуре и термодинамических характеристиках водных растворов в разных тканевых жидкостях, крови, лимфе и других биологических жидкостях. Предполагаемые различия вызваны разницей в макромолекулярном и ионном составе жидкостей и могут изменяться в результате протекания процессов метаболизма, патологических изменений и т.п.

Для экспериментальной проверки гипотезы, по нашему мнению, следует изучить распределение различных экзо- и эндогенных соединений в тканях организма на фоне введения в организм таких высокомолекулярных эффекторов, как, например, поливинилпирролидон и поливиниловый спирт.

В случае экспериментального подтверждения вышесказанной гипотезы можно предполагать, что введение того или иного высокомолекулярного эффектора, влияющего на характеристики

воды в данных тканях или биологических жидкостях (в зависимости от природы эффектора и способа его введения), может приводить к направленному изменению проницаемости гисто-гематических барьеров. В этом случае введение такого эффектора вместе с фармакологическим препаратом должно изменять распределение препарата в тканях организма и, в частности, способствовать увеличению эффективности действия препарата и изменять его фармакокинетические характеристики.

§8.6. Экспериментальный подход к количественной оценке относительной гидрофобности биологических жидкостей и тканей

Согласно общепризнанной точке зрения, распределение химических веществ (экзо- и эндогенных) в живом организме можно рассматривать как процесс равномерного распределения веществ в многофазной водной системе, фазы которой характеризуются различными термодинамическими характеристиками. Различия в термодинамическом состоянии воды в разных биологических жидкостях и тканях живого организма регистрируются различными методами (в частности, методами ЯМР и дифференциальной сканирующей калориметрии). Доминирующей точкой зрения в литературе является точка зрения, что структура и термодинамическое состояние воды в клетке (или ткани) определяется макромолекулярным составом клетки (ткани, биологической жидкости) и ее физиологическим состоянием. В качестве характеристики термодинамического состояния водно-солевой среды можно использовать величину свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водной среды в раствор макромолекул в той же среде. Можно предполагать, что эта характеристика отражает важные для биологических функций особенности состояния водной среды в биосистеме, поскольку эти особенности явно влияют на распределение химических веществ в модельных водных полимерных двух- или многофазных системах и в реальных биологических системах.

В силу ограничений, присущих предложенному выше методу экспериментальной оценки обсуждаемого параметра, его величина

для реальных биологических систем не может быть определена экспериментально. Существование взаимосвязи между этим параметром и относительной гидрофобностью макромолекул, описываемой уравнением (VIII.16), однако, открывает, определенные возможности для оценки относительной гидрофобности биологических сред: для этого необходимо допустить, что 1) относительная гидрофобность биологической жидкости и ткани определяется термодинамическим состоянием водной среды в этой жидкости и ткани, зависимым от химического состава этой среды (в первую очередь, от макромолекулярного состава); 2) предельное значение относительной гидрофобности водно-солевого раствора макромолекулярных компонентов биологической жидкости или ткани является характеристикой, отражающей относительную гидрофобность реальной водной среды в данной ткани или биологической жидкости.

Основываясь на указанных выше допущениях, мы предприняли попытку оценить относительную гидрофобность ряда тканей крысы. Для этой цели из мозга, печени, селезенки, сердца, легких и крови крыс были экстрагированы водорастворимые фракции белков. Эти многокомпонентные белково-пептидные смеси были подвергнуты распределению в водной двухфазной системе фиколл-декстран в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, pH=7,4, и в присутствии 0,11 М фосфатного буфера, pH=7,4.

Полученные значения коэффициентов распределения суммарных белковых экстрактов из различных тканей крыс приведены в таблице VIII.8. Там же представлены значения отношения $(\ln K_0)/E_0$, где K_0 – коэффициент распределения белкового экстракта в двухфазной системе, а E_0 – характеристика разницы в относительной гидрофобности фаз системы, выраженная инкрементом метиленовой группы в величину $\ln K_0$ и составляющая 0,027. Согласно уравнениям (VIII.2) и (VIII.16), величина $(\ln K_0)/E_0$ связана с искомым значением свободной энергии гипотетического переноса метиленовой группы из водно-солевой среды в раствор анализируемых соединений в той же среде соотношением:

$$\delta(\Delta g^{CH_2}) = - 64,16 - 0,51 \cdot (\ln K_0)/E_0 \quad (\text{VIII.17}).$$

Как видно из данных, представленных в таблице VIII.8, величины коэффициентов распределения исследуемых экстрактов зависят от ионного состава двухфазной системы. В таблице VIII.9

представлены значения параметра $\delta(\Delta g^{CH_2})$, рассчитанные с помощью уравнения (VIII.17) из величины K_0 , регистрируемых в присутствии 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, pH=7,4, и в присутствии 0,11 М фосфатного буфера, pH=7,4.

На основании принципа аддитивности свободных энергий из величин $\delta(\Delta g^{CH_2})$, приведенных в таблице VIII.9, можно рассчитать разницу в относительной гидрофобности водно-солевых растворов исследуемых белковых экстрактов из разных тканей крыс. В предположении о том, что рассматриваемый параметр является репрезентативной характеристикой относительной гидрофобности соответствующей ткани, разница в величинах $\delta(\Delta g^{CH_2})$ отражает разницу в относительной гидрофобности между, например, кровью и той или иной тканью крысы. Полученные оценки представлены в таблице VIII.10.

Таблица VIII.8.

Характеристики распределения суммарных белковых экстрактов из различных тканей крыс в водной двухфазной системе фиколл-декстран при pH=7,4

Орган источник	K_{0I}	K_{0II}	$(\ln K_{0I})/E_0$	$(\ln K_{0II})/E_0$
Кровь	0,739	1,195	-11,2±1,8	+6,6±1,8
Мозг	0,375	2,790	-36,3±4,7	+38,0±6,3
Печень	0,455	2,073	-29,2±4,3	+27,0±4,4
Селезенка	0,439	1,648	-30,5±2,0	+18,5±0,6
Легкие	0,674	1,261	-14,6±0,6	+8,6±1,0
Миокард	0,653	1,132	-15,8±1,0	+4,6±0,8

I – ионный состав системы: 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, pH=7,4;

II – ионный состав системы: 0,11 М фосфатный буфер, pH=7,4.

Таблица VIII.9.

Относительная гидрофобность физиологических растворов*
белковых экстрактов из различных тканей крыс

Орган источник	$-\delta(\Delta g^{CH_2})_I$ кал/моль CH ₂	$-\delta(\Delta g^{CH_2})_{II}$ кал/моль CH ₂
Кровь	58,4	67,5
Мозг	45,6	83,5
Печень	49,2	77,9
Селезенка	48,6	73,6
Легкие	56,7	68,5
Миокард	56,1	66,5

* Ионный состав системы указан в приложении к таблице VIII.8.

Таблица VIII.10.

Разница в относительной гидрофобности тканей крысы (выраженная
величиной свободной энергии гипотетического переноса
метиленовой группы из крови в ткань)*

Ткань	$\Delta g_I^{CH_2}$ кал/моль CH ₂	$\Delta g_{II}^{CH_2}$ кал/моль CH ₂
Мозг	+12,8	-16,0
Печень	+9,2	-10,4
Селезенка	+9,8	-6,1
Легкие	+1,7	-1,0
Миокард	+2,3	+1,0

* Ионный состав среды: I - 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере,
pH=7,4; II - 0,11 М фосфатный буфер, pH=7,4.

Величина свободной энергии гипотетического переноса CH₂ –
группы, представленные в таблице VIII.10, согласно сформулиро-
ванным выше допущениям, свидетельствует о том, что при

электролитном составе среды 0,11 М фосфатного буфера, рН=7,4, относительная гидрофобность тканей снижается в ряду: мозг > печень > селезенка > легкие > плазма крови > миокард. При электролитном составе среды 0,15 М NaCl в 0,01 М фосфатном буфере, рН=7,4, наблюдаемая последовательность изменяется; относительная гидрофобность тканей падает в ряду: плазма крови > легкие > миокард > печень > селезенка > мозг. Следует отметить, что в обоих случаях используемый электролитный состав среды обычно считается близким к физиологическому. В действительности, как известно, электролитный состав разных органов и тканей в живом организме существенно различается. Поэтому необходимо принять дополнительное допущение, состоящее в том, что разницу в относительной гидрофобности тканей можно оценивать, анализируя поведение белковых экстрактов из тех тканей в двухфазной водной системе фикола - декстран, при фиксированном ионном составе среды. Полученные данные в то же время свидетельствуют о том, что нарушения электролитного состава тканей могут приводить к изменениям в разнице в относительной липофильности тканей и, следовательно, к изменениям в характере распределения эндо- и экзогенных соединений в тканях организма, что в свою очередь, может быть причиной патологических нарушений в организме.

Следует отметить, что влияние ионного состава на распределение веществ в двухфазных системах наблюдается как в водных полимерных системах, так и в водно-органических системах. Поэтому можно считать, что полученные данные согласуются с соответствующими представлениями о механизме процессов распределения и с рассмотрением живого организма в качестве равновесной многофазной системы.

Следует также рассмотреть вопрос о том, насколько велики обнаруженные выше различия в относительной гидрофобности тканей крыс, оценки которых представлены в таблице VIII.10. Наибольшие различия наблюдаются в относительной гидрофобности крови и ткани мозга. Это согласуется с многократно рассматривавшейся в литературе сложностью проблемы преодоления гемато-энцефалитического барьера. Для биологических макромолекул, относительная гидрофобность которых, согласно литературным данным [11], варьирует в интервале от -40 до +70 эквивалентных метиленовых групп, это означает, что величина свободной энергии

переноса макромолекулы из крови в мозг составляет от 1120 до -640 кал/моль белка. Приведенные значения, как известно из литературы, посвященной процессам распределения химических соединений в двухфазных водно-органических и водных полимерных системах [1], выражаются в высоких значениях соотношений концентраций распределяемых соединений в фазах системы. Следовательно, можно предполагать, что разница в относительной гидрофобности биологических тканей действительно является барьером, в значительной степени определяющей распределение веществ в тканях и органах живого организма.

Заключение

Результаты, полученные при исследовании относительной гидрофобности биологических и синтетических макромолекулярных соединений, позволили выявить прямую корреляционную взаимосвязь между относительной интенсивностью взаимодействий макромолекулы с водным окружением и термодинамическим состоянием растворителя в объеме, обусловленным присутствием данного макромолекулярного соединения. Существование этой взаимосвязи позволяет оценить относительную гидрофобность водно-солевых растворов конформационно-мобильных биополимеров, исследуя их относительную гидрофобность методом распределения в водной двухфазной системе фиколл-декстран.

На основании полученных данных сформулирована гипотеза о принципах организации и функционирования гисто-гематических барьеров в живом организме и предложен подход к направленному воздействию на проницаемость таких барьеров с помощью введения в организм полимеров, влияющих на гидрофобные свойства водной среды крови.

На примере белковых экстрактов из различных тканей крыс показано, что разработанный подход может быть использован для полуколичественной оценки различий в относительной гидрофобности органов и тканей живого организма. Использование этого подхода основано на ряде весьма грубых допущений, однако можно надеяться, что дальнейшие исследования в этом направлении позволят в большей степени приблизиться к пониманию ситуации, реализу-

емой в живых биологических системах. Проведенные исследования позволили впервые сформулировать представление о физическом смысле термина «относительная гидрофобность биологической ткани», имеющем первостепенное значение для понимания смысла корреляционных соотношений между биологической активностью и относительной гидрофобностью химических соединений, широко используемых в современной молекулярной фармакологии.

Можно предполагать, что исследования различий в относительной гидрофобности тканей при патологических процессах в живом организме окажутся перспективными для разработки новых фармакологических средств и для повышения эффективности существующих способов медикаментозного лечения этих патологических процессов.

Следует отметить, что все приведенные выше данные получены на основании представлений о том, что среда биологических систем представляет собой водно-солевой раствор многокомпонентных смесей низко- и высокомолекулярных природных соединений. Это представление, очевидно, для большинства биологических систем является излишне упрощенным. Как правило, биологическая среда представляет собой не раствор, а гель.

Литература

1. Масимов Э.А. Влияние биологических и синтетических полимеров медицинского назначения на состояние воды в биологических системах. - Докт. дисс., Баку, 1984, 334 с.
2. Beijerinck M.W. Uber eine Eigentumlicheit der loslichen sturke. - Zentraembl. Bakteriол, 1986. v.2, p. 627, 689 – 699
3. Альбертсон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. Пер. с англ. - М.: Мир, 1974, 382 с.
4. Walter H., Brocks D.E., Fisher D. Partitioning in Aqueous Two-phase systems. – Orlando: Academic Press. 1985
5. Михайлов И.Г., Сырников Ю.Н. О влиянии ионов на структуру воды. – Журн. структ. химии, 1960, т. I, с. 12 – 27
6. Zaslavsky V.Ju., Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behavior of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. III. Features of solutes and biological particles detected by the partition technique. – J. Chromatogr., 1983, v.256, Nr. 1, p. 49 – 59

7. Zaslavsky B.Ju., Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behavior of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. II. Effect of ionic composition on the hydration properties of the phases. – J. Chromatogr., 1982, v.253, Nr. 2, p. 149 – 158
8. Zaslavsky B.Ju., Miheeva L.M., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Physico-chemical factors governing partition behavior of solutes and particles in aqueous polymeric biphasic systems. I. Effect of ionic composition on the relative hydrophobicity of the phases. – J. Chromatogr., 1982, v.253, Nr. 2, p. 139 – 148
9. Zaslavsky B.Ju., Mestechkina N.M., Miheeva L.M., Rogozhin S.V. Measurement of relative hydrophobicity of amino acid side – chains by partition in an aqueous two-phase polymeric system: hydrophobicity scale for non-polar and ionogenic side - chains. – J. Chromatogr., 1982, v.240, Nr. 1, p. 21 – 28
10. Ochoa J.-L. Consideration of the nature of the Rectincarbohydrate interactions. – J. Chromatogr., 1981, v.215, Nr. 1, p. 351 – 360
11. Zaslavsky B.Ju., Mestechkina N.M., Rogozhin S.V. Characteristics of protein-aqueous medium interactions measured by partition aqueous ficoll-dextran biphasic system. – J. Chromatogr., 1983, v.260, Nr. 2, p. 329 – 336
12. Poretz R.D., Goldstein I.J. The hydrophobic character of phenyl glycosides and its relation to the binding of saccharides to concanavalin A. – Arch. Biochem. Biophys., 1968, v.125, Nr. 3, p. 1034 - 1036
13. Zaslavsky B.Ju., Baevskij A.V., Rogozhin S.V., Gedrovich A.V., Shishkov A.V., Gasanov A.A., Masimov E.A. Relative hydrophobicity of synthetic macromolecules I. Polyethileneglycol, polyacrylamide and polyvinylpyrrolidone. – J. Chromatogr., 1984, v.285, Nr. 1, p. 63 – 68
14. Zaslavsky B.Ju., Miheeva L.M., Rogozhin S.V., Davidovich Yu.A., Gedrovich A.V., Shishkov A.V., Gasanov A.A., Masimov E.A. Relative hydrophobicity of synthetic macromolecul II. Polyvinyl alcohols with various acetylation degree. – J. Chromatogr., 1984, v.291, Nr. 1, p. 203– 210
15. Leo A., Hansch D. Partition coefficients and their uses. – Chem. Rev., 1971, v.77, Nr. 6, p. 525 – 616

16. Hansch C., Leo A. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. – New York, etc.: Wiley, 1979
17. Rekker R.F. The hydrophobic Fragmental constant: Its Derivation and Application. A Means of Characterizing Membrane Systems. – Amsterdam: Elsevier, 1977
18. Masimov E.A., Zaslavsky B.Yu., Gasanov A.A., Rogozhin S.V. Relationship between the relative hydrophobicity of macromolecules and the hydrophobic character of their aqueous solution. – J. Chromatogr., 1984, v.294, Nr. 1, p. 261 - 267

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ВОДА В ПРИРОДЕ

Введение

Самое распространенное, незаменимое, знакомое всем и каждому, необычайное по своим свойствам вещество – вода с древних времен поражала воображение людей как могучая стихия и использовалась как привычная повседневность. За исключением самородной ртути, вода была и осталась практически единственной природной жидкостью, существующей на поверхности нашей планеты; все остальные жидкости – либо искусственно полученные химические соединения, либо продукты жизнедеятельности растений, животных и человека.

Казалось бы, на современном уровне развития науки и технологии на сегодняшний день мы знаем о воде почти все, но открываются все новые и новые факты, которые показывают, что вода обладает нераскрытым потенциалом, который ещё только предстоит узнать человечеству. Оказывается, что вода не только с древнейших времен служит для удовлетворения бытовых и промышленных нужд человека, но и защищает Землю и все живое летом от перегревания, а зимой, отдавая ей свое тепло, от промерзания. Избыток углекислого газа, вырабатываемый в процессе жизнедеятельности человека, мог бы привести к катастрофическим последствиям, если бы не был поглощен водами мирового океана.

Человека всегда интересовала вода, и поселялся он либо вблизи морских берегов, либо вблизи водных местностей – рек и озер. Если посмотреть на карту расселения древних народов, можно четко проследить «тяготение» населенных пунктов к гидрографической сети. По существу, этот принцип во многих случаях сохраняется и доньше, несмотря на наличие мощных технических средств по передаче воды на далекие расстояния. Крупнейшие города мира возникли и развиваются на побережьях океанов и морей, озер и рек или их притоках.

Первым в истории человечества механическим двигателем было водяное колесо, оно приводило в движение мельницы в Риме, поднимало воду в оросительных системах древнего Египта, Ассирии, Индии и других государств. Много веков совершенствовалось это нехитрое приспособление, пока не воплотилось в современную гидравлическую турбину, превращающая механическую энергию водного потока в электрическую на всех гидроэлектростанциях мира.

С давних времен вода служила для защиты от врагов. Ещё в эпоху неолита люди нередко селились не на суше, а на воде – в постройках, возведенных на сваях, вбитых в дно реки или озера. Такие дома были надежно защищены от диких зверей, в них было легче обороняться от врагов. Позднее, исходя из тех же соображений, люди предпочитали возводить крепости и замки под прикрытием рек, особенно в местах их слияния, что обеспечивало естественную водную преграду, предохраняющую от нападения врагов с двух, а иногда и с трех сторон. Даже в неестественных условиях вокруг крепости проводили глубинные водные каналы для защиты от внезапного нападения врагов. Реки служили естественными рубежами между государствами и отдельными владениями.

На заре цивилизации вода нередко была самой удобной и относительно безопасной «дорогой» для человека, стремившегося познать или освоить побережные зоны материков, проникнуть в их центральные территории. Реки и моря разделяли и связывали людей, открывая пути для морской торговли.

Вода сопутствует человеку всю его жизнь, от первого до последнего мгновения его жизни. Вода поит и кормит, греет и охлаждает. Без воды не обходится ни одно производство. Потребление ее непрерывно растет. Неудивительно, что проблема водообеспечения быстрорастущего населения нашей планеты стала одной из основных проблем мирового сообщества. Если раньше вода считалась неистощенным даром природы, то в XX веке человечество впервые задумалось: сколько же воды на нашей земле и хватит ли ее нам и последующим поколениям? Ведь сегодня на Земле воды столько же, сколько было тогда, когда все ещё только начиналось, когда рождался наш мир, обретая привычные для нас очертания и ощущения. На протяжении всего человечества запасы воды на Земле оставались практически без изменения, в то время как население планеты растет с каждым годом и на сегодняшний день население

нашей планеты уже превосходило 7 миллиарда. Но даже несмотря на такой высокий темп роста населения, воды на земле хватило бы на всех, если бы не было такого жестокого отношения человека к воде.

Большие массы воды участвовали в процессе образования различных веществ, например, в формировании кристаллов, а позднее – живых организмов. Ученые недавно обнаружили в огромных льдах на берегах Австралии живые организмы, сохранившиеся там на протяжении миллионов лет.

Отмечены также безвозвратные утечки водорода из атмосферы в космос. При движении Земли по орбите, как утверждают некоторые ученые, остается слабый след, напоминающий хвост кометы. Таких белых пятен вполне достаточно, чтобы оправдать слова Галилея, сказавшего, что легче установить закономерность движения бесконечно удаленных небесных светил, нежели закономерность движения ручья, текущего у наших ног. Однако ученые надеются на то, что исследования космического пространства помогут ответить на многие вопросы, связанные с происхождением водной оболочки нашей планеты.

Когда сформировалась земная кора (приблизительно 4,5 млрд. лет назад), а вместе с ней и гидросфера, географическая карта нашей планеты выглядела совсем иначе, чем теперь; по-другому располагались материки и океаны, горные цепи и равнины. И все это время на поверхность земли падали дожди, непрерывно разрушая, размалывая ударами дождевых капель плоскогорья и горные хребты, растворяя находящиеся на поверхности земли вещества – оксиды, соли, различные минералы. Универсальная растворяющая способность воды, разрушающая сила маленькой дождевой капли давно отмечена народной мудростью: «Капля камень точит». Вода, подавшая на материковые массивы, стекала на более узкие участки суши, находя путь в океан. Протекая на поверхности земной коры, дождевые потоки увлекали за собой частицы горных пород и минералов и несли их к морю, там, опускаясь на дно океанов и морей, они формировали толщи осадочных пород. Геологи считают, что именно эти отложения, разнообразные по химическому составу, размерам и структуре частиц, были одной из главных причин образования материковых отмелей, окаймляющих почти все континенты Земли.

Разрушение горных пород под воздействием воды и ветра, а также вынос продуктов разрушения в океан вызывали обмеление морей и выравнивание поверхности суши. Если бы этот процесс не сдерживал другой, не менее могущественный, то наша планета, быть может, представляла бы собой гладкий каменный шар, покрытый слоем воды.

Морская вода содержит более 30 минералов. В кубометре океанических вод содержится в среднем до 5,6 миллиграмма золота, около 3 миллиграмма урана. Из 90 встречающихся в природе химических элементов гидрохимии обнаружили в морской воде 70 элементов. Океан содержит миллиарды тонн ценнейших элементов. Попытки извлекать золото из морской воды предпринимались неоднократно, однако рентабельного способа добычи разработать пока не удалось – слишком низка концентрация драгоценного металла. Но попытки извлекать уран из морской воды дали своих положительных результатов. Для этого морскую воду пропускают через слой сорбента, способного избирательно поглощать уран. Из морской воды получают более 60% всего добываемого на планете магния, брома и более 30% поваренной соли. Есть все основания полагать, что и в дальнейшем мировой океан станет источником и других полезных ископаемых.

Поверхность Земли на 75% покрыта водой, и природой постоянно поддерживается естественный круговорот воды. Она испаряется с поверхности морей и океанов, а затем выпадает в виде осадков: дождя или снега. Но даже при таком принятой природой решении, некоторые районы земного шара постоянно страдают от недостатка пресной воды. Именно поэтому стоит помнить, что вода – величайшее богатство, одаренное нам природой, и каждая её капля драгоценна, ведь жизнь на земле невозможна без воды.

Природная вода содержит очень мелкие частицы - взвеси пород. Наличие в воде макро- и микроорганизмов необходимо для нормальной жизнедеятельности всех организмов. Жидкости организма представляют собой электролиты, и восполнение минерального состава жидкости организма идет, главным образом, за счет воды. Необходимо учитывать, что легче в организме усваиваются минералы органического происхождения. Жидкость нашего организма составляет единую биоэнерго-информационную среду. Вся жидкость в организме структурирована. Только в таком состоянии она

способна проводить энергетические импульсы. Когда вода находится в твердом кристаллическом состоянии, молекулярная решетка её строго ориентирована. За счет структуры кристалла происходит запись биополевой информации. Это один из важных параметров воды, имеющий большое значение для организма человека. Японский ученый Эмото Масару показал, что вода может «слышать», «видеть», «читать». Учитывая, что мы с вами на 75% состоим из воды, то всю информацию, которую мы получаем извне и генерируем внутри себя (радость, доброту, злость, сочувствие), мы записываем в своих жидкостях (в жидкости организма) и передаем своим потомкам.

Ежедневно сердце перекачивает через тело человека 10000 литров крови³⁹, обеспечивая тем самым обмен веществ – основу жизни. Гемоглобин крови по своему значению сравним с хлорофиллом. И хотя хлорофилл содержит магний, а гемоглобин – железо, они имеют много сходного. Для нормального функционирования организма человека необходима не только вода, но и соль с её ежедневным минимумом. Хлорид натрия поддерживает неизменной удельную массу крови, служит для образования соляной кислоты, обеспечивающей работу желудочно-кишечного тракта, также регулирует состав слез. Обессоливание организма приводит к нарушению функций почек, нарушению терморегуляции и другим тяжелым последствиям.

Имеются множество сведений и фактов о целительных свойствах воды. Особыми свойствами обладает вода в переходных состояниях, при таянии льда (талая вода). Исследования показали, что талая вода действительно обладает уникальными и удивительными свойствами. Многим доводилось видеть, как ранней весной среди тающих сугробов появляются проталины, на которых в считанные дни вырастают растения. Здесь таится немало удивительного, и самое главное – поражает необыкновенно быстрый рост этих растений благодаря талой воде, ускоряющей биологические процессы в живых организмах. Если поить животных талой водой, то их иммунная система заметно укрепляется. Такой же эффект талая вода

³⁹ 5% запасов крови находится в сердце, 15-20% поступает в мозг и центральную нервную систему, а 22% идет на почки. Сердце обеспечивает кровью почти все 75 трлн. клеток организма, кровоснабжение отсутствует в роговицах глаз. Сердце взрослого человека ударяет примерно 72 раза в минуту, 100000 раз в день, 3600000 раз в год и 2,5 млрд. раз в течение жизни.

оказывает и на организм человека. Она нормализует уровень лейкоцитов в крови, повышает иммунитет. Такую воду полезно не только пить, но и умываться ею – она благотворно действует на кожу.

Однако нужно помнить, что необычные свойства талой воды сохраняются не навсегда. Свои активные свойства талая вода проявляет в течение 17-23 часов после плавления. По истечении этого времени вода возвращается к своему первоначальному состоянию и становится обычной, привычной для нас.

Многие утверждают, что талая вода обладает целительными свойствами благодаря кристалликам льда, которые остаются в ней после таяния. На самом деле необычные свойства талой воды объясняются появлением в ней новых структурных образований и изменением её первичной структуры.

Ежедневно мы употребляем воду, принимаем душ, но знаем ли мы как правильно использовать эту стихию себе во благо? Ещё известный писатель Антуан де Сент-Экзюпери говорил: «Нельзя сказать, что ты необходима для жизни. Ты – сама жизнь. Ты наполняешь нас радостью, которую не объяснить нашими чувствами».

Вода обладает самыми разными уникальными возможностями. Вода смывает всю негативную информацию, эмоции, впечатления, «прилепившиеся» к нам в течении дня. Поэтому очень важно каждый вечер перед сном принимать душ.

В мире существуют источники, реки, родники, скважины, вода в которых очень благотворно действует на организм людей. Их уникальность объясняется тем, что водные потоки (например, река Ганг в Индии) содержат такой большой заряд живой энергии (эти воды имеют постоянный контакт с почвой и наполняются кислородом), что даже сильное загрязнение не может лишить их от лечебных свойств. Найденная в высокогорных озерах Гималаев вода, по предварительным исследованиям, способна лечить людей от диабета, ревматизма, полиартрита.

Проведено очень много исследований, доказывающих, что вода способна «запоминать» и хранить информацию. Молекулы воды способны трансформироваться в зависимости от окружающей среды, а также слов, произнесенных над водой. И мы можем использовать это себе во благо в повседневной жизни – говорить хорошие слова

(например, «спасибо») над стаканом воды, который собираемся выпить – это обязательно пойдет нам на пользу.

Все более распространенной становится идея о круговороте воды через информационные поля человечества: в любой данный момент 0,005% от общего запаса воды участвует в процессе круговорота воды. Капля воды примерно в течение 9 дней движется в воздухе и «считывает» информацию полей человечества. Когда она выпадает на землю в виде осадков – может задержаться (сохраняться) в озере на 100 лет, в почве – от 200 до 10000 лет. Молекула воды может оставаться в океане 40000 лет до того, как опять вступит в круговорот, но, в конце концов, каждая капля воды на Земле проходит полный цикл круговорота в природе, записывая и сохраняя в себе определенное количество информации. Так вода играет важную роль в биоэнергоинформационном обмене человека с природой.

Вода, обработанная магнитным полем, значительно меняет свою биологическую активность. Однако эти изменения носят временной характер и через 10-25 часов полностью исчезают. При этом используются поля сравнительно невысокой напряженности. «Магнитная» вода хуже смачивает твердые поверхности, изменяет электрическую проводимость, растворяющую способность, обладает способностью ускорять процессы кристаллизации растворенных в ней веществ, однако теоретическое объяснение большинства этих явлений ещё не найдено. Но, тем не менее, вода, обработанная магнитным полем уже нашла широкое применение для очистки воды от взвешенных в ней частиц, предотвращает образование плотных слоев накипи в паровых котлах. Большой интерес вызывает проблема воздействия магнитного поля на живые организмы – уменьшение вязкости крови, увеличение времени свертывания, снижение вероятности образования тромбов в послеоперационный период. Длительное воздействие магнитного поля (слабого поля) улучшает обменные процессы в организме и способствует повышению его сопротивляемости (повышению иммунитета)⁴⁰.

«Магнитная» вода в некоторых случаях способствует лечению болезней, ран и т.д. Определенное изменение физических свойств воды происходит под воздействием внешних электрических полей.

⁴⁰ Великие врачи прошлых веков лечили магнитом многие болезни. Но на самом деле они лишь усиливали защитные реакции организма.

Имеются экспериментальные данные о пока необъяснимом влиянии электрического поля, которое увеличивает скорость испарения воды. Также под действием ультразвука уменьшается вязкость воды.

Немало интересно и то, что после прекращения действия внешних полей вода какое-то время сохраняет вызванные ими удивительные свойства. Эту особенность некоторые ученые называют «структурной памятью» воды.

Обнаруженная в межзвездном облаке пыли вода имеет электрический заряд, который образовался от мощного ультрафиолетового облучения, «вытолкнувшего» из молекулы воды электрон. Такой водяной пар всегда находится рядом с молодыми звездами, а пульсирующее ультрафиолетовое излучение от них делает воду электрически заряженной. Открытие ионизированного водяного пара стала для ученых большой неожиданностью.

Ещё одна удивительность воды – серебряная вода. Обнаружено, что серебряная вода обладает более высоким антибактериальным эффектом, чем пенициллин, биомицин и другие антибиотики. Вода, содержащая серебро в количестве 1 мг/л, хорошо инактивирует вирусы гриппа различных штампов. Даже при значительно меньших концентрациях (0,1-0,4 мг/л) она способна убивать многие патогенные организмы, вызывающие опасные водные эпидемии. Серебряная вода получила широкое практическое применение, хотя ещё многое в сущности её образования остается невыясненными (как и механизм её участия во многих биологических процессах). С помощью современных технологий разработан новый коллоидный раствор серебра, обладающий усиленным бактерицидным действием (доказана эффективность на более чем 600 штаммах патогенных бактерий и вирусов).

ГЛАВА I

ТИПЫ ВОДЫ

§1.1. Талая вода

Талая вода – самое замечательное и удивительное вещество, которым одарила нас природа. В природе талая вода образуется в результате таяния льда. Талая вода может быть получена путем нагревания до нормальных температур обычной воды, предварительно охлажденной до состояния льда (до твердого состояния). В момент перехода в твердое состояние происходит качественное превращение к воде кристаллической структуры. Талая вода или вовсе не содержит или содержит минимальное количество дейтерия (тяжелой или дейтериевой воды), также не содержит хлориды, соли и другие вредные вещества.



Рис. I.1 Молекулы структурированной воды



Рис. I.2 Молекула талой воды

Для начала рассмотрим различие между обычной и талой водой. Обычная вода имеет хаотичную структуру и хаотичное расположение молекул. На рис. I.1 приведены молекулы структурированной воды под микроскопом⁴¹. Как видно из рисунка, структурированная вода имеет упорядоченную структуру, в то время как обычная водопроводная вода имеет более расплывчатую, хаотическую структуру. Талая же вода имеет несколько упорядоченную структуру (рис. I.2).

Почти все химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма сводятся к обмену вещества. Обычная водопроводная вода состоит из разных по размеру и составу молекул, значительная часть которых не участвует в обмене вещества из-за несоответствия размеру мембраны клеток нашего организма. Если бы все молекулы воды были по размерам меньше отверстия клеточной мембраны и свободно проходили через неё, биохимические реакции проходили бы быстрее и обмен солей активизировался. В замерзшей, а затем оттаявшей воде (т.е. в талой воде) диаметр молекул изменяется, и они полностью соответствуют размеру отверстия клеточной мембраны¹. Поэтому талая вода, в отличие от обычной воды, гораздо легче вступает в реакции с различными веществами. При этом организму уже не требуется тратить дополнительную энергию на её перестройку, т.е. на структурирование. Именно поэтому талая вода идеально подходит для любого живого организма.

Как известно, организм человека в среднем на 60% - 80% состоит из воды. Вода в живом организме по структуре идентична талой воде. Поэтому следует пить ту воду, которая по структуре

¹ Для получения изображений микрокристаллов капельки воды охлаждаются в морозильнике в специальных пробирках в течение 2 часов. Затем микрокристаллы помещают в специальный прибор, который состоит из холодильной камеры и микроскопа с подключенным к нему фотоаппаратом.

² Как известно, каждая клетка человеческого организма окружена очень тонкой мембраной, ограничивающей ее содержимое и позволяющей ей быть до некоторой степени самостоятельной. Клеточная мембрана, которую называют также плазматической мембраной, характеризуется избирательной проницаемостью. Благодаря этому необходимые питательные вещества и соли проникают внутрь клетки, а излишние продукты выходят из нее. В то же время клеточная мембрана препятствует проникновению в клетку ненужных веществ из окружающей среды.

схожа с водой в организме – талую воду. Что же происходит, если мы употребляем обычную (водопроводную) воду? Если организм получает извне неталую, обычную воду, то организму требуется ее преобразовать в такую воду, чтобы структура воды соответствовала потребностям организма, т.е. в талую воду. Но на такое преобразование требуется огромное количество энергии. Если в организме не будет такое количество энергии, тогда определенное количество воды в организме не будет соответствовать нормам жизнедеятельности организма. Отсюда и возникают различные проблемы со здоровьем, и наступает преждевременное старение. Во избежание этих проблем следует употреблять исключительно талую воду [1].

Талая вода обладает необычными свойствами. С давних времен человеку было известно о положительном воздействии талой воды на рост и развитие растений, животных, на здоровье и продолжительность жизни людей. Целебная талая вода способна избавить человека от множества проблем, связанных со здоровьем. Стоит отметить её уникальную способность лечить сердечно-сосудистые заболевания, улучшать работу желудочно-кишечного тракта, а также многих других внутренних органов и систем человеческого организма. С применением талой воды улучшаются цвет и эластичность кожи, улучшается обмен вещества и функциональность всех органов. Талая вода положительно действует на людей, страдающим варикозным расширением вен, болезнями суставов и другими сложными заболеваниями [2].

Талая вода обладает удивительной способностью ускорять биологические процессы, восстанавливать клетки организма и тем самым омолаживать его⁴². Это сделало её ценным источником здоровья, красоты и молодости. Постоянное её употребление на протяжении длительного периода времени приводит к появлению у человека стойкости к холоду, повышению иммунитета и т.д. На нашей планете отмечено около полутора десятка районов, где люди живут дольше среднестатистического возраста основной массы людей на 20-30 лет. А племена Хунзы живут вообще до 120-140 лет. Ученые это явление связывают главным образом с употреблением талой воды, сбегаящей с горных вершин в результате таяния снега. Известны долгожители и в горах Кавказа и Якутии. Основным общим

⁴² Поэтому талую воду и называют живой водой.

признаком для всех групп долгожителей нашей планеты является то, что они пьют маломинерализованную талую воду, забираемую с ледниковых рек. Но как за счет талой воды происходит омолаживание организма? При активном обмене веществ из организма выводятся старые, разрушенные клетки, которые мешают образованию новых молодых. В результате этого процесс старения замедляется.

Талая вода характеризуется чрезвычайно высокой биологической активностью. Ученые (РФ) подтвердили эту истину, проведя ряд важных экспериментов с талой водой на клетках, растениях, животных и на человеке. Эксперименты показали, что если поливать ею парниковые культуры – они быстрее растут, увеличивается урожайность. Урожайность пшеницы возросла на 56%, а огурцов и редиса – на 250%. Если поить талой водой цыплят и животных – они быстрее набирают вес и снижается смертность у кур, которых поили талой водой; за три с половиной месяца было получено в 2 раза больше яиц. Двадцать пять больных разного возраста в течение трех месяцев для питья и приготовления пищи применяли только талую воду. Результаты превзошли все ожидания: у всех больных улучшилось общее состояние здоровья, снизилось количество холестерина в крови, улучшился обмен веществ.

Талая вода играет исключительно важную роль в жизненных процессах не только как обязательная составляющая всех клеток и тканей организма, но и как среда, в которой протекают все биохимические превращения, связанные с жизнедеятельностью организма. Она растворяет и переносит по кровеносным сосудам и капиллярам все необходимые для жизнедеятельности организма вещества. Ни один процесс обмена веществ не происходит без участия воды. Талая вода оздоравливает организм человека и повышает иммунитет. У людей, пьющих талую воду, повышается мозговая активность, работоспособность, производительность труда [1].

Талую воду можно получить, лишь используя «технология» природы. Она очень проста: медленное замораживание, удаление солевого раствора и оттаивание. Хотя лед, как и вода, имеет очень простой состав и образован всего из двух элементов – кислорода и водорода, тем не менее, его свойства чрезвычайно сложны и удивительны. Одной из главных особенностей свойств льда – это его способность рождать талую воду.

Польза талой воды и в том, что она, в отличие от обычной водопроводной воды, вовсе не содержит или содержит в себе минимальное количество дейтерия – тяжелого элемента (изотопа), который подавляет все живое и наносит серьезный вред организму. Дейтерий тяжело усваивается, что требует дополнительного расхода энергии. Даже частичное ее удаление значительно стимулирует жизненные процессы в организме человека.

Интересно заметить, что человек не может жить при температуре тела выше 42⁰С. Но ведь это же есть температура превращения талой воды в неталую. Следует вопрос: не потому ли умирает человек (в случае, когда у него растет температура), что в нем талая вода перестает быть талой? Ответ на этот вопрос имеет решающее значение о роли талой воды и воды вообще в нашем организме. Вода не просто основа жизни в биологическом смысле - ее переход из состояния талой воды в состояние неталой имеет роковое значение для жизни.

§I.2. Серебряная вода

Особые свойства серебряной воды (имеется в виду лечебные свойства) известны человечеству с давних времен. В старинных индейских книгах есть упоминания о том, что древние индейцы дезинфицировали воду при помощи погружения в неё разогретого серебра или долгое время держали воду в серебряных сосудах.

В конце XIX века антимикробные свойства некоторых металлов привлекли внимание исследователей. Исследования показали, что наиболее замечательные качества сообщают воде микродозы серебра, меди и некоторых других металлов [3]. Бактерицидный эффект серебра более выражен, чем у других металлов, потому что серебро обладает способностью быстрее проникать в клетку. Серебро, быстро проникая сквозь клеточную оболочку, блокирует доступ кислорода и угнетает жизнедеятельность бактерий.

Серебро – уникальный природный антисептик, насколько эффективный, настолько и безопасный для человека (в небольших дозах). Кроме того, серебро – важнейший структурный элемент многих тканей нашего организма. Серебряная вода успешно применяется для профилактики и лечения множества болезней. Еще за 2500 лет до нашей эры египетские войны использовали серебро для

лечения боевых ран – накладывали на них тонкие серебряные пластины, и раны быстрее заживали. В русской православной церкви святую воду для прихожан всегда выдерживали в серебряных сосудах.

Обычная вода превратится в действительно серебряную, если ионы серебра, т.е. его микроскопические частицы, проникнут в структуру воды. Если просто опустить, например, серебряную ложку в стакан воды, эффект будет практически нулевой. В настоящее время, когда секрет серебряной воды раскрыт наукой, её получают при помощи специально предназначенных для этого приборов – ионизаторов или «осеребрителей» воды.

Серебро – это микроэлемент, необходимый для нормального функционирования всех органов и систем, обладающий противовирусными свойствами, а также повышающий иммунитет. Он активизирует процессы заживления и обмена веществ в организме человека. Серебряная вода предотвращает послеоперационные воспалительные процессы и раны. Это особенно важно в случаях аллергии на антибиотики.

В ежедневном рационе человека должно содержаться в среднем 88 мкг серебра, т.е. оно постоянно присутствует в организме. Дефицит серебра в организме приводит к различного рода функциональным сбоям. Серебро обладает более высоким антимикробным эффектом, чем пенициллин, биомицин и другие антибиотики, и оказывает губительное действие на антибиотикоустойчивые штаммы бактерий. Установлено, что ионы серебра убивают около 650 различных опасных для человека грибков, вирусов и бактерий, в то время как любой из антибактериальных препаратов действует только на 5-10 видов и могут вызывать множество побочных эффектов. Наружный антибактериальный эффект от применения серебряной воды сильнее действия солей пенициллина в 90 раз. Действие серебра зависит от его концентрации, которая измеряется в мг/л (миллиграмм на литр). Чем выше концентрация, тем быстрее и сильнее результат воздействия. Вода, содержащая серебро в количестве 1 мг/л, хорошо инактивирует вирусы гриппа различных штаммов почти мгновенно. Серебряная вода с концентрацией 0,05 мг/л уничтожает микробы примерно за 5 минут, с концентрацией 0,2 мг/л – за 2 минуты. Даже при значительно меньших концентрациях (0,1-0,4 мг/л) она способна убивать многие патогенные микроорганизмы, вызывающие опасные

водные эпидемии [3]. При этом воздействие постороннего фактора (совсем незначительное количество ионов серебра) не оставляет видимых «следов на воде» (цвет, вкус, запах, агрегатное состояние её остаются неизменными), и тем не менее вода приобретает удивительные свойства.

Серебряная вода эффективно используется при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, воспалениях глаз, пищевода, язвах; серебряная вода с концентрацией 5-10 мг/л может вылечить острое воспаление легких. Небольшие дозы серебра не токсичны и оказывают положительное влияние на человеческий организм: они «омолаживают» кровь, стимулируют физиологические процессы в организме. Если серебряную воду использовать для питья постоянно, то концентрация ионов серебра в ней не должна превышать 0,05 мг/л. Для приготовления компрессов в лечебных целях рекомендуется концентрация 35 мг/л, для питья в лечебных целях от 0,5 мг/л до 1,5 мг/л (в некоторых случаях до 10 мг/л) [3].

Серебряная вода получила широкое практическое применение, хотя ещё многое в сущности её образования остается невыясненным (как и механизм её участия во многих биологических процессах).

Действие серебра усиливается магнитным полем в зоне электродов (в специальных приборах) во время приготовления серебряной воды. Это позволяет достичь более высокого бактерицидного эффекта при более низкой концентрации серебра. Магнитное поле стимулирует структурирование воды – в воде образуются устойчивые пространственные структуры – так называемые кластеры. Это сопровождается изменением поверхностного натяжения воды, способствующего более легкому проникновению ионов сквозь биологические мембраны.

§1.3. Магнитная вода

Широкое использование воды в различных областях (промышленности, сельском хозяйстве и т.д.) привело к обнаружению интересных закономерностей и эффектов, не получивших теоретического обоснования. В последние десятилетия учеными было проведено множество опытов по воздействию магнитного поля на воду. Получены экспериментальные данные об изменении свойств воды после магнитной обработки [4]. Установлено, что вода,

подвергнутая предварительной магнитной обработке, активизирует клеточные мембраны и, соответственно, усиливает (улучшает) проникновение в клетку питательных веществ и вывод токсичных веществ за пределы клетки. Практика подтверждает, что магнитная вода и другие магнитные жидкости оказывают оздоровительный эффект на весь организм. Следует отметить, что на практике магнитные жидкости, в первую очередь, выполняют функцию очистки организма от всего лишнего⁴³.

Вода, подвергнутая воздействию постоянного магнитного поля, обладает необычными свойствами. Идея магнитной воды принадлежит доктору Е. В. Утехину. Он доказал, что «омагниченная» вода становится биологически активной и поэтому может оказывать оздоровительное действие⁴⁴. Использование «омагниченной» воды в лечебных целях занимается наука – магнитобиология.

Что же происходит с водой, если приложить к воде постоянное магнитное поле? При приложении к воде постоянного магнитного поля все молекулы воды, представляющие собой маленькие заряженные диполи, выстраиваются вдоль силовых линий магнитного поля. Следовательно, в молекуле воды, помещенной между двумя полюсами постоянного магнита, остается одна степень свободы – колебание вдоль силовых линий приложенного магнитного поля. Молекулы воды становятся как бы «зажатой» между полюсами магнита, причем определенное положение диполей молекулы воды в магнитном поле вдоль силовых линий поля будет сохраняться, тем самым делая воду более структурированной и упорядоченной. Таким образом, после воздействия на воду постоянным магнитным полем, «омагниченная» вода становится более структурированной. В ней увеличивается скорость химических реакций и кристаллизация растворенных веществ, улучшается коагуляция примесей и выпадение их в осадок. Воздействие магнитного поля на воду сказывается и на поведении находящихся в ней примесей, хотя сущность этих явлений пока точно не выяснена. Однако объясняют действие магнитного поля наличием ионов в воде,

⁴³ Большой интерес вызывает проблема воздействия постоянного магнитного поля на живые организмы. Действие магнитного поля приводит к уменьшению вязкости крови, увеличению времени свертывания крови.

⁴⁴ Длительное воздействие магнитного поля на организм улучшает обменные процессы в организме и способствует повышению иммунитета.

считая, что поле оказывает особое влияние на гидратацию ионов, т.е. на возникновение вокруг них гидратных оболочек, состоящих из молекул воды с несколько измененной подвижностью. Чем больше и устойчивее такая оболочка, тем труднее ионам сближаться или оседать в порах адсорбента. Экспериментально показано, что под влиянием магнитного поля происходит временная деформация гидратных оболочек ионов, изменяется их распределение в воде.

Имеются также предположения о том, что магнитное поле оказывает воздействие непосредственно на структуру ассоциатов воды. Это может привести к деформации водородных связей или перераспределению молекул воды во временных ассоциативных образованиях, что также приводит к изменению физико-химических характеристик протекающих в ней процессов.

Магнитная обработка помогает не только предотвращать выпадение неорганических солей из воды, но и значительно уменьшать отложения органических веществ, например парафинов. Такая обработка оказывается полезной при добыче и перекачке высокопарафинистой нефти, причем замечено, что действие поля возрастает, если нефть оводнена.

Эффект ускорения кристаллизации и уменьшения размеров кристаллов, выпадающих из магнитной воды, используется и в других областях, например в строительной индустрии. Изготовление цемента, гипса и других строительных материалов с применением «омагниченной» воды сокращает сроки затвердевания, образующая мелкокристаллическая структура придает материалам большую прочность и стойкость к различным видам воздействия [5, 6]. Магнитная обработка воды нашла широкое применение для очистки воды от взвешенных частиц, предотвращает образование плотных слоев накипи в паровых котлах.

Не менее успешно «омагниченную» воду используют и в сельском хозяйстве. Полив магнитной водой стимулирует рост и урожайность сои, подсолнечника, кукурузы и многих других сельскохозяйственных культур. «Омагниченная» вода повышает урожайность на 14-20% у зерновых и до 35-45% у овощей, также уберегает от небольших заморозков (температура замерзания «омагниченной» воды - от -5 до -12⁰С). Применение «омагниченной» воды изменяет реакцию почвы с слабощелочной на нейтральную.

Такая вода способна вымывать соли из верхних слоев почвы, что начинает положительно действовать на растения.

«Омагниченную» воду используют в медицине. Она помогает удалять почечные камни, оказывает бактерицидное действие. Магнитные жидкости – это самые сильные природные растворители. Поэтому они применяются при желчнокаменной, почечнокаменной болезнях. Многие люди избежали операций по удалению камней; при использовании магнитной жидкости камни растворяются и выводятся практически без всякой боли.

Таким образом, действие магнитного поля на воду вызывает множество эффектов, природу и область применения которых еще только начинают изучать. Проникновение в суть этого явления откроет не только практические возможности, но и новые свойства воды.

§1.4. «Скользкая» и «сухая» вода

В последнее время появилась информация о получении так называемой скользкой воды. Было установлено, что обычная вода превращается в скользкую воду при введении в нее небольшого количества полимерных соединений, относительная молекулярная масса которых достигает нескольких миллионов, а в макромолекулах их содержится регулярно чередующиеся кислородные атомы. В качестве такой микродобавки американские ученые использовали полиэтиленоксид $(-CH_2-O-CH_2)_n$, и при этом вода, приобрела удивительные свойства: скорость её течения увеличилась в 2,5 раза, также она быстро заполняла любую емкость. Причиной такой перемены служат, очевидно, особенности взаимодействия полимерных добавок и молекул воды: между ними легко возникают водородные связи. Вновь образованные ассоциаты с длинными линейными цепочками макромолекул, определенным образом ориентированные по оси потока жидкости, влияют на её структуру. В результате уменьшаются обычные турбулентные завихрения в потоке, уменьшается трение между его струями, и, благодаря более плавному движению жидкости, существенно возрастает её скорость. Однако полиоксидные добавки имеют некоторые недостатки: их эффект непродолжителен. Следует отметить, что в СНГ разработан метод получения скользкой воды с добавкой, действующей

значительно дольше. Здесь в качестве добавки ученые использовали линейный полиакриламид; сотые доли процента этого полимера действует на воду аналогично полиоксу.

Скользкую воду начали применять там, где нужно подать её быстро и в большом количестве, например при тушении пожаров. Хорошие результаты в применении скользкой воды получены в строительной индустрии при замешивании бетонных растворов на скользкой воде: смесь не расслаивается, быстрее перекачивается по трубопроводам, а прочность железобетонных конструкций повышается.

Интересно, что скользкая вода передает свое свойство и предметам, движущимся сквозь нее. Например, стальной шарик в ней падает на дно в 2-2,5 раза быстрее, чем в обычной воде.

Говоря о разновидностях воды с особыми свойствами, следует упомянуть и так называемую «сухую» воду, в которую превращается обычная вода при введении в нее малых доз кремнийсодержащих соединений. Сухая вода напоминает по виду сахарную пудру. Каждая частичка сухой воды содержит капли воды, облеченные в песчаное покрытие кремнезема. Ученые полагают, что сухая вода может быть использована для борьбы с глобальным потеплением путем улавливания и «захвата» углекислых парниковых газов. Вода такого рода почти в три раза лучше поглощает углекислый газ, чем обычная вода.

Доктором Бен Картером (специалист университета Ливерпуля) и его командой был продемонстрирован способ использования сухой воды в качестве катализатора для ускорения реакции между водородом и малеиновой кислотой. Это, в свою очередь, приводит к созданию янтарной кислоты, которая является одним из ключевых продуктов, используемая для изготовления лекарственных препаратов, пищевых ингредиентов.

Есть также и «резиновая» вода, которая вместо того чтобы выливаться из наклоненного сосуда, вытягивается вверх плотным эластичным жгутом.

Не исключено, что будут найдены новые, ранее неизвестные виды воды. Возможно, для их создания потребуются новые химические соединения в качестве добавок.

Однако издавна известные и широко распространенные вещества также могут придавать воде поистине удивительные свойства.

§1.5. «Живая» и «мертвая» вода

Вода является одной из самых главных составляющих человеческого организма. Вода способствует всем физиологическим процессам нашего организма. Она помогает пищеварению, поддержанию жизнедеятельности организма в нормальном состоянии. Однако водопроводная вода, которую мы потребляем каждый день, имеет довольно много примесей. Всем известно, что в воду добавляют хлор для обеззараживания, но хлор – «смертельный» яд для человеческого организма. Вода, которую мы употребляем, должна быть полезной, благоприятной для нашего организма [7].

Открытие о лечебных свойствах данных вод стало невероятно удивительным явлением. Лечебные свойства открыли в 60-х годах прошлого века. Оказалось, что жидкость, полученная путем электролиза, обладает невероятными лечебными свойствами и может лечить различные заболевания. Такая жидкость была разделена на два вида и получила названия: анолит и католит. А вместе эти жидкости получили название - активированные воды. В литературе она получила название **мертвая вода** и щелочная – **живая вода**.

Как известно, организм человека почти на 70% состоит из воды. Однако количество воды в нашем организме меняется на протяжении всей жизни. Организм новорожденного почти на 90% состоит из жидкости (воды), взрослый человек имеет в составе организма в среднем 70% жидкости, а пожилой человек лишь 50-60% жидкости [8].

Как уже отметили, с возрастом количество воды в организме уменьшается, сопротивление организма различным болезням ухудшается и болезней становится больше. Между этими явлениями имеется определенная связь: недостаток воды сильно сказывается на работе всего организма. Как правило, для поддержания водного баланса человек должен выпивать около двух литров воды в день. Но любая ли жидкость полезна для организма? Примерно 70% всех жидкостей в организме это: кровь, лимфа и другие важнейшие жидкости организма. Все это составляет внутреннюю систему,

которая имеет окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Это то состояние организма, когда все органы выполняют свои функции в обычном состоянии, способствуя обмену веществ и жизнедеятельности человека. В норме ОВП должен быть слабо отрицательным, то есть щелочным (-70мВ). Если ОВП в норме, то жидкости могут использоваться организмом для синтеза нужных ему растворов без затрат значительных энергий [7].

Жидкости, поступающие в организм, имеют свой окислительно-восстановительный потенциал. От этого состояния зависит, как просто организму будет усвоить эти жидкости. Чем сильнее разница в ОВП жидкости организма и поступившей воды, тем больше времени и энергии потребуется организму для ее переработки под свой нормальный ОВП. В результате преобразования жидкости организм тратит дополнительную энергию, в результате чего нарушаются функции других органов. Обычная водопроводная вода имеет ОВП в среднем около $+400\text{ мВ}$. Сколько же сил и потребуется организму для переработки такого большого барьера в ОВП жидкости от $+400$ до -70мВ ? Следовательно, когда мы пьем водопроводную воду, утоляя жажду и наслаждаясь этим, организм изнашивается и непрерывно работает над преобразованием этой жидкости.

Следует отметить, что ОВП горной родниковой воды всего $+30\dots +70\text{ мВ}$. Эта разница в ОВП настолько мала, что организм не затрачивает много усилий для ее переработки. Именно по этой причине горцы живут очень долго. Они, несомненно, дышат чистым воздухом, едят чистую и полезную пищу, но самое главное они пьют горную родниковую воду. Примерно таким же ОВП, как и у родниковой воды, обладают свежавыжатые соки. Их ОВП примерно от $-+30$ до $+50\text{ мВ}$. Такие напитки как: газировка, квас, лимонады имеют запредельный ОВП, который сильно скажется на работе организма. Именно поэтому эти напитки вредны, они приводят к нарушению нормальной работы организма и его износу. Это случается из-за того, что на преобразование такого напитка уходит почти вся жизненная сила организма.

Мертвая вода. "Мертвая" вода - это прозрачная жидкость, без осадка, кислая на вкус, слегка вяжущая. Она обладает антисептическими, антиаллергическими, подсушивающими, противовоспалительными свойствами. По обеззараживающему эффекту соответствует обработке йодом, зеленкой, перекисью водорода и др.

Но в отличие от них он не вызывает химического ожога живых тканей и не окрашивает их, т.е. является мягким антисептиком.

Мертвая вода – кислотный раствор: ее кислотность примерно составляет от 2,5 до 3,5 мВ.

Из-за своих бактерицидных свойств мертвая вода обладает сильным дезинфицирующим свойством. С помощью этой жидкости можно дезинфицировать посуду, одежду, белье, медицинские принадлежности и другие вещи. Для этого необходимо всего лишь помыть этой водой вещь.

При внутреннем употреблении мертвая вода понижает давление крови у гипертоников, замедляет обмен веществ, уменьшает боль в суставах и т.д. При наружном — убивает микробы в гноящихся ранах.

Мертвая вода является превосходным средством от простуды. При заболеваниях уха, горла, носа можно использовать мертвую воду, что ускорит выздоровление. Прополоскав горло мертвой водой, можно защититься от различных вирусов. Но этими свойствами мертвая вода не ограничивает свои возможности. Благодаря этой жидкости можно снизить кровяное давление, успокоить нервы, уменьшить боль суставов рук и ног, избавиться от бессонницы, успокоить расшатанные нервы [9].

Анолит (мертвая вода) представляет собой полученный в результате электролиза раствор, обладающий большим положительным зарядом и сильноокислым кислотно-щелочным балансом. Анолит обладает следующими свойствами: обеззараживающими; противовоспалительными; антимикозными (противогрибковыми); антиаллергическими.

Дело в том, что в процессе электролиза в анодной зоне концентрируются хлорные и кислородные радикалы, перекись водорода. Именно они помогают макрофагам (защитным клеткам нашего организма) уничтожить попавшиеся вирусы, микробы, грибки. Поэтому контакт анолита с микробной клеткой приводит к разрушению клеточной стенки микроба, вытеканию компонентов клетки в межклеточное пространство, нарушению функций рибосомного аппарата (он отвечает за биосинтез белка из аминокислот), другим неблагоприятным изменениям.

Живая вода. "Живой", как правило, называют воду, которая при воздействии на организм вызывает в нем благоприятные изменения:

интенсифицируются метаболические процессы в живых тканях, ускоряя, например, рост растений, заживляя раны, улучшая самочувствие, снижая восприимчивость к воздействию неблагоприятных факторов, т.е. улучшая общее состояние здоровья.

Живая вода – щелочной раствор, имеющий сильные свойства биостимулятора. На вкус эта вода слегка щелочная, но такая же прозрачная, как и обычная. Живая вода имеет кислотность примерно в пределах от 8,5 до 10,5 мВ.

Свойства биостимулятора живой воды позволяют отлично восстанавливать иммунную систему организма, имеет сильные свойства антиоксиданта (предотвращает образование раковых опухолей и замедляет процесс старения) особенно, если ее принимать вместе с различными витаминами. Живая вода улучшает общее самочувствие, повышает кровяное давление, улучшает пищеварение и имеет еще много полезных воздействий на организм человека.

С помощью нее можно быстро вылечить раны, язвы желудка, пролежни и ожоги. Смягчение кожи, разглаживание морщин, уничтожение перхоти, улучшение структуры волос так же является заслугами живой воды. Но живая вода имеет очень малый срок хранения. Ее можно использовать лишь в первые два дня (при условии, что она будет храниться в закрытом сосуде).

Католит (живая вода) – это щелочной раствор, обладающий сильными биостимуляторными свойствами. Именно поэтому живая вода способна восстанавливать иммунную систему организма, наделять организм антиоксидантами, улучшать обмен веществ, повышать кровяное давление, оказывать и другие полезные свойства. "Живая" вода в первые минуты после приготовления представляет собой воду с интенсивно оседающим хлопьевидным осадком (сверху может быть пена). Чем выше минерализация воды (высокая жесткость, много соединений тяжелых металлов и т.д.), тем больше осадка. По органолептическим свойствам она напоминает щелочную, мягкую, дождевую воду с легким привкусом пищевой соды.

"Живая" вода является мощным стимулятором биологических процессов, обладает высокими экстрагирующими и растворяющими свойствами. "Живая" вода стимулирует перенос кислорода из внешней среды к клеткам, что нормализует окислительно-восстановительный и метаболический процессы в клетках. Как

результат, улучшается общее самочувствие человека. "Мертвая" вода, напротив, замедляет обменные процессы, губительно действует на микрофлору и микроорганизмы. Следует отметить, что часто свойства мертвой воды усиливаются живой, и наоборот [7].

§I.6. Морская вода

Морская вода по составу очень схожа с плазмой крови. Средняя соленость мирового океана - 35‰. Это значит, что в каждом литре морской воды в среднем содержится 35 грамм солей. Соленость морской воды принято считать не в процентах, т.е. в сотых долях, а в промиллях - т.е. в тысячных долях⁴⁵. Таким образом, соленость океанской воды будет равна 35 промиллям и обозначается это так – 35‰ [10].

Повышенная соленость соотносится с зонами максимального испарения и наименьшего количества атмосферных осадков. Пониженная соленость (менее 34‰) характерна для приарктических и приантарктических вод, где сказывается сильное опресняющее действие талых ледниковых вод. От поверхности ко дну океана соленость убывает.

Соленость морской воды зависит от количества атмосферных осадков и испарения, а также от течений, притока речных вод, образования льдов и их таяния. В береговой зоне морские воды опресняются реками. При замерзании морской воды соленость возрастает, при таянии льдов – наоборот, понижается.

Океанская и пресная вода по составу растворенных в ней веществ совершенно различны. В морях и океанах главную часть составляют хлориды – соли соляной кислоты (например, поваренная соль и др.), а в водах рек – карбонаты - соли угольной кислоты (например, мел, известняк и др.). В состав солей океанской воды хлориды составляют около 90%, а карбонаты всего 0,3%. В речной воде солевой состав совсем другой: карбонаты здесь составляют 60%, а хлориды лишь 5%. Кроме этих веществ морская и пресная воды содержат в больших количествах – соли серной кислоты – сульфаты

⁴⁵ Соленость в промилле – это количество твердых веществ в граммах, растворенное в 1 кг морской воды, при условии, что все галогены заменены эквивалентным количеством хлора, все карбонаты переведены в оксиды, органическое вещество сожжено.

(например, гипс, алебастр, глауберова соль и др.) [11]. В таблице I.1 приводится процентное соотношение различных химических элементов в морской воде.

В литре морской воды в среднем содержится 35 грамм различных солей: 27,2 г поваренной соли; 3,8 г хлористого магния; 1,7 г сернокислого магния; 1,3 г сернокислый калий; 0,8 г сернокислого кальция [10].

Поваренная соль делает воду соленой, сернокислый и хлористый магний придают ей горький привкус. В совокупности соли составляют около 99,5% всех веществ, которые растворены в водах мирового океана. На другие элементы приходится всего половина процента.

Из морской воды добывают 3/4 от всего количества поваренной соли в мире. Академик А. Виноградов доказал, что в морской воде можно обнаружить все известные на сегодня химические элементы.

Таблица I.1.

Соотношение химических элементов (по массе) в морской воде

Элемент	Процентное содержание
Кислород	85,7
Водород	10,8
Хлор	1,9
Натрий	1,05
Магний	0,1350
Сера	0,0885
Кальций	0,04
Калий	0,0380
Бром	0,0065
Углерод	0,0026

Физические свойства морской воды. Плотность морской воды колеблется в пределах от 1020 до 1030 кг/м³ и зависит от температуры и солёности (с понижением температуры, повышением давления и повышением солёности ее плотность увеличивается). При солёности, превышающей 24%, температура максимальной

плотности становится ниже температуры замерзания – при охлаждении морская вода всегда сжимается, и плотность ее растет. Самая высокая плотность воды в Атлантическом океане, а самая низкая в Балтийском море. Плотность Мертвого моря позволяет лежать и даже сидеть на воде - увеличение с глубиной плотности создает эффект выталкивания [12]. Основные свойства морской воды приведены в таблице I.2.

Почему нельзя пить морскую воду? Почти 70% территории планеты занимает вода и только 3% из нее — пресная. Молекулярный состав соленой воды очень отличается от пресной. В пресной воде солей практически нет.

Морская вода непригодна для питья из-за высокого содержания солей и минеральных веществ. Однако после опреснения такую воду можно пить.

Морскую воду пить нельзя не только потому, что она неприятна на вкус. Употребление ее в пищу может привести к различным заболеваниям и даже летальному исходу. Вся жидкость, поглощаемая человеком, выводится почками — это своеобразный фильтр в цепочке органов. Половина потребляемой жидкости выводится с потом и мочой.

Морская вода из-за большого содержания различных солей заставит почки работать в несколько раз сильнее. Соль неблагоприятно влияет на этот орган и приводит к образованию камней, учитывая, что концентрация соли в морской воде настолько велика, что почки не смогут справиться с такими объемами.

Выше отметили, что в литре морской воды в среднем содержится 35 грамм соли. Наш организм получает в день с пищей от 15 до 30 грамм соли и при этом выпивает около 3 литров воды. Избыток соли выводится с 1,5 литрами мочи, но если выпить всего литр соленой воды, человек получит ежедневную норму соли. Организму просто не хватит полученной воды для вывода избытка солей почками, и он начнет вырабатывать воду из собственных запасов. Как следствие — обезвоживание организма всего за несколько дней.

Лечебные свойства морской воды. В соленой морской воде находится 26 микроэлементов, которые благотворно влияют на здоровье человека, его красоту и молодость. В список

микроэлементов входит бром, калий, магний, натрий, йод, кальций и др.

Морская вода используется для лечения посредством ванн, ингаляций и полосканий. Она помогает при заболеваниях дыхательной системы, способствует уменьшению боли в суставах и мышцах.

Морская вода полезна также для ногтей, особенно людям, у которых тонкие и ломкие ногтевые пластины.

Таблица I.2.

Свойства морской воды с соленостью 35%

Параметр	Морская вода	Чистая вода
Плотность при 25°C, г/см ³	1,02412	0,9971
Вязкость при 25°C, мПз	9,02	8,90
Давление пара при 20°C, мм.рт.ст.	17,35	17,54
Температура максимальной плотности, °C	-3,52 (переохлажденная жидкость)	3,98
Точка замерзания, °C	-1,91	0,00
Поверхностное натяжение при 25°C, дин/см	72,74	71,97
Скорость звука при 0°C, м/с	1450	1407
Удельная теплоемкость при 7,5°C, Дж/(г·°C)	3,898	4,182

Морские волны и купание являются одними из лучших средств для борьбы с целлюлитом и лишним весом. Микроэлементы активизируют обмен веществ, вода помогает очищать поры, выводит шлаки.

Вода благотворно влияет на все системы организма: нормализует терморегуляцию, улучшает циркуляцию крови и выработку красных кровяных телец, нормализует ритм сердца, повышает жизненный тонус.

Полоскать рот морской водой советуют стоматологи — вода моря является лучшей зубной пастой, которая снабжает минералами зубы и отбеливает улыбку.

Морская вода слабощелочная, рН варьируется в пределах от 7,5 до 8,4. Относительно высокая стабильность рН связана с наличием карбонатной буферной системы. Наиболее высоко значение рН у поверхности моря, с глубиной оно несколько снижается. В опресненных участках величина рН может снижаться до нейтральной и даже слабокислой.

§I.7. Кластеры воды. Память воды

Человечество с древних времен обнаруживало различные удивительные свойства воды. Однако до недавнего времени наука не могла объяснить ряд наблюдаемых явлений в свойствах воды. Молекула воды - это один атом кислорода и два атома водорода, устойчиво связанные между собой полярными химическими связями. Из-за несимметричного расположения электрических зарядов, молекула воды представляет собой диполь – одна сторона заряжена положительно, а другая – отрицательно. Сама молекула воды очень устойчива, однако из-за сложной формы и наличия электрического заряда молекулы воды они могут располагаться друг относительно друга по-разному. Сложные вещества упорядочиваются в наиболее выгодные с энергетической точки зрения структуры. К ним относятся твердые тела, где связи между отдельными молекулами сильны. В жидкостях же, со слабыми связями между отдельными молекулами, любые внешние воздействия могут перестраивать их друг относительно друга. При этом они могут находить не самые энергетически выгодные, но относительно устойчивые комбинации. Такие группы молекул в воде называются кластерами.

Кластеры в воде – самые мелкие и нестабильные самоорганизующиеся системы в природе. Взаимное расположение молекул воды в кластерах хранит информацию о внешних воздействиях, приведших к их образованию. Именно в этих самоорганизующихся структурах – кластерах хранится информация, запечатленная водой. Кластеры разной структуры (в зависимости от глубины локальной энергетической выгоды их образования) могут сохраняться надолго или быстро разрушиться. Если следующее

воздействие окажется энергетически более выгодным, чем связи внутри кластера, то первичный кластер разрушается и образуется новый. В различных зафиксированных расположениях групп молекул и заключается память воды [13]. Размеры этих кластеров примерно 1 нм. С появлением новых приборов и технологий, позволяющих изучать вещество на наноуровне, изучение их структуры намного облегчится.

С точки зрения физики, в записи информации группами дипольных молекул нет ничего нового. Для этого достаточно вспомнить магнитофоны и жесткие диски компьютеров. Магнитная головка в магнитофонах в соответствии с подаваемой на неё информацией упорядочивала не электрические, а магнитные диполи на тонкой магнитной плёнке. Эту запись потом можно было считать с помощью такой же головки. Нанотехнологии позволили резко уменьшить размеры головок, и они стали воздействовать на гораздо меньшие группы магнитных диполей, что намного увеличило плотность записей и емкость запоминающих устройств⁴⁶. А вода, в отличие от плоских магнитных пленок, имеет объемную структуру и может хранить гораздо больше информации. Изменения, происходящие в кластерах воды в результате воздействия извне, могут быть относительно устойчивыми во времени. Предполагается что, чем больше заложена в кластере информация о физическом или химическом факторе воздействия, тем более длительное время она сохраняется. Именно так создаются относительно устойчивые самоорганизующиеся структуры, которые, как предполагается, являются носителями информации о живой материи.

У воды есть память? Хорошо известно, что по сравнению с другими жидкостями, вода обладает необычными физическими и химическими свойствами. Например, любое вещество при охлаждении сжимается, а вода наоборот, расширяется. Это уникальное свойство воды люди научились использовать еще в далеком прошлом. Северные народы добывали камень для строительства, заливая воду перед заморозками в расщелины скал. На юге деревянные клинья вбивали в трещины породы и поливали их водой. Разбухая, эти клинья разрывали камень. Гораздо позднее ученые

⁴⁶ За открытие, приведшее к созданию таких наноголовок, Альбер Фер и Петер Грюнберг получили в 2007 году Нобелевскую премию по физике.

установили, что находясь в порах и капиллярах, вода способна создавать огромное давление. В зерне, например, в момент прорастания оно может достигать 400 атмосфер. Именно за счет такого огромного давления росток с легкостью пробивает асфальт.

Если бы не было хотя бы какой-то из аномалий воды, не было бы и самой жизни на нашей планете. Именно вода, единственное вещество на планете, может находиться в равновесии одновременно в трех фазах: твердом, жидком и газообразном (лед, вода и пар). До сих пор в науке нет однозначного ответа на вопросы, почему именно вода является самым мощным растворителем, почему из всех жидкостей самое высокое поверхностное напряжение у воды. Сейчас мы уже сделали громадный шаг, мы поняли по настоящему, что мы о воде почти ничего не знаем. И вслед за этим пониманием начинает приходиться желание узнать.

Результаты экспериментов, проеденных во многих странах мира, показали, что вода воспринимает и запечатлевает любое воздействие, запоминает все то, что происходит в окружающем пространстве [14]. Воде достаточно просто соприкоснуться с веществом, чтобы узнать о его свойствах и сохранить эту информацию в своей памяти. Запечатлевая информацию, вода приобретает новые свойства, но при этом ее химический состав остается прежним. Сенсационная новость заключалась в том, что структура воды на много более важна, чем ее химический состав. Структура воды – это то, как организованы ее молекулы. Молекулы воды объединяются в группы. Эти молекулярные группы называются кластерами. Ученые предполагают, что именно кластеры являются своеобразными ячейками памяти, в которой вода, записывает все что видит, слышит, ощущает. Если рассматривать кластер как группу определенных молекул, то срок их жизни мал. Но если говорить о нем, как о структуре, которую молекулы могут покидать и в которую молекулы могут включаться, кластер может эффективно существовать в течение длительного времени. Именно устойчивость кластерной структуры подтвердило гипотезу о способности воды запечатлевать и сохранять информацию.

В лаборатории профессора К. Короткова (Россия) проводилось много экспериментов по влиянию на образцы воды самыми различными факторами: электрическими и магнитными полями, различными объектами, в том числе и человеческим присутствием

(человеческими эмоциями). Группу людей попросили спроецировать на колбу с водой, которая стояла перед ними, самые положительные эмоции: любви, нежности, заботы. Потом колбу меняли и опять просили сосредоточить на воде эмоции, но другие: злость, ненависть. Оказалось, что положительные чувства повышают энергетику воды и структурируют эту воду, а агрессия резко понижает энергетику воды, разрушает ее структуру.

Современные технологии позволяют искусственно структурировать воду. Использование структурированной воды в сельском хозяйстве для полива овощей и фруктов действительно имеет эффект. Полив структурированной водой сокращает сроки созревания овощей и в несколько раз увеличивает количество полезных микроорганизмов и растительного белка⁴⁷.

В природе реки и ручьи всегда текут по плавно изгибающемуся руслу, в то время как в любой водопроводной системе вода множество раз поворачивает под прямым углом. С каждым таким поворотом ее естественная структура все больше и больше разрушается. Исследование структуры такой воды показало, что водопроводная вода имеет кристаллы различных форм, но все они деформированы, т.е. никакой симметрии в их структуре не наблюдается. Известно, что во многих крупных городах водопроводная вода существует в замкнутом цикле. После долгой химической очистки, пройдя через мощные фильтры, она опять возвращается в дома, сохраняя память и о химическом веществе, и о насилии, которому подвергалась. Вода почти мертва, когда она попадает в наш организм.

В 1932 году американские физики Гарольд Юри и Эльберт Осборн открывают, что кроме обычной воды, в природе существует еще и тяжелая вода D₂O. Именно выделенный дейтерий послужило основой для создания самой разрушительной бомбы – водородной. Каждому известно к чему приводит радиоактивное излучение. Но оказалось, что существует и другие более грозные последствия. Гораздо страшнее изменение структуры воды на огромных территориях в тысячи раз превышающих площадь ядерного взрыва. Волны, возникающие при ядерном взрыве достаточно быстро

⁴⁷ Интересно, что при поливе, такой воды требуется на 20% меньше, чем обычной. Ни в почву, ни в воду удобрения не добавлялись. Химический состав воды оставался прежним – H₂O. Была изменена только ее структура.

затухают в земле, а вода может колебаться значительно долго. Раскачиваясь, волны создают в воде новый патологический порядок. Замечено, что после таких испытаний резко увеличивается количество самоубийств. Мозг человека на 85% состоит из воды. Ученые объясняют это тем, что в нем происходят изменения, возникает «конфликт» водных структур. В результате нарушается биоплазма мозга и человек лишается такого важнейшего стимула, как стимул к жизни.

По оценкам экспертов, на сегодня у нефтедобытчиков накопилось более одного миллиарда тонн нефтяной эмульсии. Она не годится для производства и, в конце концов, от эмульсии избавляются, выливая прямо на землю. Тогда, на местах нефтедобычи образуются чудовищные шламовые озера. Нефтяная эмульсия – побочный продукт нефтедобычи (устойчивое соединение нефти и воды) в связанном состоянии держится годами. Однако воздействуя на емкость с нефтяной эмульсией излучением, можно добиться разделения воды от нефти, побуждая именно молекулы воды к уменьшению контакта с молекулами нефти⁴⁸. Обнаружено, что на седьмой день воздействия вода полностью отделяется от нефти. Поля, используемые для воздействия на нефтяную эмульсию сопоставимы по силе с электромагнитным полем сердца.

По утверждению ученых, вода, которая никогда не была в непосредственном контакте с человеком, есть в единственном месте на Земле – Венесуэле; «Рорайма» с языка венесуэльских индейцев племени пимон переводится как мать всех вод. Туда в январе 2005 года отправилась группа российских биофизиков за уникальным образцом воды. Образцы воды изучались в лаборатории профессора Короткова. Впоследствии воду из Венесуэлы сравнили с обычной водой. Оказалась, что эта вода активнее в 40 тысяч раз по сравнению с обычной водой, и такая вода сразу активизирует организм. В лаборатории профессора Короткова также изучали воду, которую продают в больших бутылках и, производители утверждают, что это лучшая вода в мире. Она действительно чистая и в ней добавлено какие-то минералы. Но это мертвая вода, в которой нет энергетики и нет жизни. Человек скорее всего не почувствует особой разницы между чистой природной и искусственно очищенной водой, а любое

⁴⁸ Другими словами, говоря на научном языке, происходит гидрофобизация нефтяных продуктов.

животное всегда выберет воду из источника, потому что эта вода полна природными энергиями.

Как утверждает современная наука, водная структура организма каждого человека идентична структуре воды того места, где он родился. Поэтому наша внутренняя связь с местом рождения сохраняется на всю жизнь. И значит, понятие родины имеет не только возвышенный поэтический смысл, но и вполне конкретное физическое содержание. В мире нет одинаковой воды. Пробираясь на поверхность через минералы, вода вбирает в себя вибрации почвы, информацию о ее биологических и энергетических особенностях.

Совсем недавно было открыто еще одно уникальное свойство природной воды. Оказалась, что такая вода способна гореть. Природная вода горит именно потому, что она особым образом структурирована. Горение, на строго научном языке, - это процесс окисления с выделением тепла и света. Вода горит при температуре окружающей среды и выделяемый при этом свет фиксируется с помощью сверхчувствительных приборов. Горение воды – это несколько растянутый во времени процесс, потому что если бы оно не было бы таким, то вода тут же вся сгорела бы, и в природе не было бы воды.

Еще в начале 1940-х годов делались попытки получения синтетического бензина из бурого угля с применением воды. Однако еще задолго до этого, в 1913 году император Вильгельм поручил одному из крупнейших химиков Хансу Фишеру обеспечить германию жидким топливом. Отсутствие своей нефти могло подорвать позиции Германии на будущей войне. К 1941 году немецким ученым удалось получить горючее гидрированием угля. Однако это горючее оказалось в 10 – 12 раз дороже природного горючего из нефти, а его качество резко снижало технические характеристики боевой машины. После войны попытки создания горючего с применением воды были оставлены как неэффективные. В последние годы ведутся разработки над созданием топлива с применением структурированной воды. Применение такой воды значительно снижает количество выхлопных газов. Разве не удивительно, если например, абсолютно высушить бензин, т.е. специально ее обработать так, чтобы из бензина устранить всю воду, то этот бензин не будет гореть.

Согласно исследованиям доктора Эмото Масару (Япония), если воду, в которой содержится много различных типов информации,

ввести в организм человека, то организм усвоит эту информацию и это может изменить состояние организма человека [15].

Во всех мировых религиях принято читать перед принятием пищи молитву или освещать еду во время больших религиозных праздников. Оказывается, что частота колебания молитвы любой конфессии, звучащий на любом языке равна восьми герцам (8 Гц), что соответствует частоте колебаний электромагнитного поля Земли. Поэтому молитва формирует в воде гармоничную структуру за счет структурирования водяных кластеров.

Доктор Эмото сумел запечатлеть расположения молекул воды в кластерах (путем замораживания воды в криогенной камере) с помощью различных видов воздействия [13]. Кристаллы замерзшей воды при этом, в зависимости от характера воздействия, выстраиваются определенным образом; лед «помнит» предысторию жидкой фазы, подвергнутой воздействию. Доктор Эмото Масару проводит эксперимент, при котором воздействует на воду излучениями различных частот. Интересен факт, что чем больше частота, тем яснее наблюдается образовавшиеся картины. Это свидетельствует о том, что вода различным образом реагирует при различных воздействиях. Переструктуризация молекул воды происходит в результате внешних воздействий. Получая определенную энергию, они передают информацию о своем новом состоянии соседним молекулам с помощью водородных связей. Для объяснения структуризации кластеров необходим квантово – механический подход. В противном случае структурирование молекул воды в геометрические кластеры («полимеры») труднообъяснимо.

В 1995 году доктору Эмото Масару впервые удалось зафиксировать музыкальное впечатление воды. Воде дали послушать музыку, после чего стремительно заморозили и под микроскопом отчетливо увидели кристаллы, которые в результате образовала вода. Под музыку Баха, Моцарта, Бетховена кристаллы воды имели очень красивую симметричную форму, в то время как, например, тяжелый рок оказывал разрушительное действие на структуру воды и кристаллы имели хаотичную несимметричную форму [15]. Доктор Эмото провел еще один эксперимент. Он поместил в три стеклянные колбы рис, залил его водой, и каждый день в течение месяца говорил: «спасибо» – первой колбе; «ты плохой» – второй; а на третью не обратил внимания вообще. Через месяц рис, которому говорили

«спасибо» начал бродить, издавая сильный и приятный запах. Рис из второй колбы почернел, а рис, на который не обращали внимания начал гнить. Равнодушие, ненависть, гнев разрушающе действуют не только на другого человека, но имеет и обратную связь. Тот, кто посылает негативные мысли или проявляет отрицательные эмоции, в первую очередь, загрязняет свою «собственную» воду, из которой на 75% состоит организм. Система мироздания существует как единое целое. Все его части, в том числе и мы и наша Земля неразрывно связаны между собой колоссальными информационными потоками, и в механизме обмена информацией ключевую роль играет все та же вода. Фактически она является средой, через которую происходит управление всей природой.

Известно, что святая вода обладает сильно устойчивой структурой. Она способна передавать свои свойства. Если всего 10 грамм такой воды развести в 60 литрах обычной, то вся масса приобретает свойства святой воды. В лабораторных условиях исследовалась крещенская и водопроводная вода. Для этого воду замораживают в криогенной камере и фотографируют под микроскопом. Исследования показали, что кристаллы обычной водопроводной воды имеют вид хаотично расплывчатого пятна, в то время как крещенская вода имеет правильную симметричную форму шести-лучиковой звезды.

Феномен структурной памяти позволяет воде запечатлевать все, что происходит вокруг, связывать между собой все живые системы. Каждый из нас является источником информации. Любое наше действие, мысль, эмоции, слово, высказанное во вне отделяются от нас и запоминаются водой. Информационная грязь отравляет воду, накапливаясь в ее памяти. Если бы этот процесс продолжался бесконечно, то вода могла бы «сойти с ума». Но ей дано свойство очищаться. Происходит это в момент фазового перехода, когда вода испаряется, а затем конденсируется и проливается дождями. Встряхивая информационную грязь, вода сохраняет базовую структуру, т.е. программу жизни. В каждом из нас есть частица воды первозданного океана. Каждое наше слово как капля воды – носитель мысли и источник информации.

Литература

1. Джерелей А.Н., Джерелей Б.Н. Вода для вашего здоровья. – Изд-во АСТ, Полиграфиздат, 2011, 320 с.
2. Неумывакин И. Вода – жизнь и здоровье. 2007, 128 с.
3. Кульский Л.А. Серебряная вода. – Киев.: «Наукова Думка», 1987, 136 с.
4. Классен В.И. Изменение смачиваемости твердых тел водой после воздействия на нее магнитного поля. – Докл. АН СССР, № 166, 1966, с. 1383-1385
5. Классен В.И. О возможности изменения технологических свойств воды и водных систем воздействием магнитных полей. – Изв. Вузов. Цветная металлургия, № 5, 1967, с. 24-31
6. Классен В. И., Щербакова С. В.. Улучшение технологических свойств воды воздействием магнитного поля. – Горный журнал, № 5, 1965, с. 58-63
7. Кородецкий А.В. Живая и мертвая вода – совершенное лекарство. – Изд-во Питер, 2010, 160 с.
8. Масимов Э.А. Вода и живой организм. – Изд. БГУ, Баку, 2007, 116 с.
9. Ашбах Д.С. Живая и мертвая вода – новейшее лекарство современности. 2008, 160 с.
10. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – Москва: «Мир», 1972
11. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO₂ in Seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier Science B.V, 2001
12. Вейль П. Популярная океанография. Пер. с англ. Баранова Г.И., Панова В.В., Шпайхера А.О. Под ред. Трешникова А.Ф. – Л.: «Гидрометеиздат», 1977
13. Эмото Масару. Послания воды. Тайные коды кристаллов льда. Перев. с англ. – М.: Изд-во «София», 2005, 96 с.
14. Эмото Масару. Тайная жизнь воды. Перев. с англ. – М.: Изд-во «София», 2006, 160 с.
15. Эмото Масару. Любовь и вода. Перев. с англ. – М.: Изд-во «София», 2008, 144 с.

ГЛАВА II

КРУГОВОРОТ ВОДЫ. ЗАПАСЫ ВОДЫ В МИРЕ

§ II.1. Круговорот воды

Вода является самой распространенной жидкостью в природе. Еще в глубокой древности с первых своих шагов человек понимал, что наличие воды – самое необходимое и важное условие для жизни на Земле. Почти во всех явлениях (в биохимических реакциях, в технологии различных производств и т.д.) вода играет огромную роль, поскольку большинство биохимических процессов протекают непосредственно в водной среде. Вода необходима для нормальной жизнедеятельности всех живых организмов.

Вода – достаточно подвижная жидкость. В земных условиях она легко переходит из одного состояния в другое: из твердого в жидкое, из жидкого в газ. Количество воды, участвующей в круговороте, поистине грандиозно. Достаточно отметить, что за один год в атмосферу поднимается около 400 тысяч кубических километров воды в виде пара.

Известно, что 3/4 поверхности земли покрыта водой. Вода испаряется с поверхности океанов, морей, озер, рек, грунта, а также растений. Испаряясь, вода накапливается в атмосфере в форме невидимого водяного пара. Интенсивность испарения и транспирации определяются в основном температурой, влажностью воздуха и силой ветра, и поэтому сильно изменяются от места к месту и в зависимости от метеорологических условий. Чем выше температура воздуха, тем больше в нем может быть воды в виде пара, поэтому большая часть атмосферного водяного пара поступает из теплых тропических и субтропических морей и океанов. Подхваченные ветром, они рассеиваются в безбрежном «воздушном океане». Средняя для всего земного шара скорость испарения составляет около 2,5 мм в сутки. Однако количество водяных паров в воздухе не может расти безгранично: при любой температуре всегда наступает такой момент, когда воздух насыщается водяными парами. По мере того как теплый влажный воздух поднимается вверх, он расширяется в результате понижения давления на высоких слоях атмосферы, и охлаждается. Вследствие этого относительная влажность воздуха повышается до тех пор, пока воздух не достигнет состояния

насыщения с водяным паром⁴⁹. Если в насыщенный воздух продолжают поступать водяные пары, то начинается сгущение или конденсация пара в кристаллики или в капельки воды: образуются облака, состоящих из капелек воды.

Капельки воды, образующие облака, имеют очень малые размеры – диаметр их не превышает 0,1мм, и не все они одинакового размера. Такие маленькие капельки легко удерживаются в воздухе и очень медленно падают. Более крупные капли падают быстрее, сталкиваясь с более мелкими, сливаются с ними, т.е. более крупные капли образуются за счет присоединения мелких. Облако поднимается на такую высоту, что капли, находящиеся в его верхних слоях, замерзают. Однако капли в верхней, холодной части облака могут оставаться жидкими даже при температуре гораздо ниже 0⁰С – нормальной точки замерзания воды. Такие капли воды, называемые переохлажденными, способны замерзнуть, если в них внедряются особые частицы, называемыми ядрами льдообразования. Образовавшиеся кристаллики льда легко могут объединяться и образовать снежинку. Становясь тяжелыми, они же не могут держаться в воздухе и быстро падают вниз, пройдя сквозь облако, и в холодную погоду достигают земли в виде снега. Если же на пути встречаются теплые слои воздуха, кристаллики тают, и достигают поверхности земли в форме дождевых капель. Диаметр дождевых капель колеблется от 0,5 до 6 мм.

В зависимости от объема осадков, выпадающих за определенный промежуток времени, по интенсивности различают слабые, умеренные и сильные (ливневые) дожди. Интенсивность слабого дождя меняется от ничтожно низкого до 2,5 мм/ч, умеренного дождя – от 2,5 до 8 мм/ч и при сильном дожде – более 8 мм/ч. За один сильный грозовой ливень продолжительностью всего 20-30 минут может выпасть до 25 мм осадков.

Количество атмосферных осадков, достигающих поверхности земли в данном месте в виде дождя, града или снега, оценивается толщиной слоя воды в миллиметрах. Оно измеряется специальными приборами – осадкомерами. Среднегодовое количество атмосферных осадков на всей поверхности Земли составляет около

⁴⁹ Например, при -20⁰С в одном кубическом метре насыщенного водяными парами воздуха содержится 1 грамм паров, при нуле градусов – 5 граммов, а при 20⁰С тепла – 17 граммов.

914 мм. В тропических регионах среднегодовое количество осадков не менее 2500 мм, в умеренных широтах – около 900 мм, в полярных районах – около 300 мм. Максимальное годовое количество осадков было зарегистрировано в местечке Черапунджи в Индии (26461 мм) в 1960-1961 годах, а самое большое суточное количество осадков – в Багио на Филиппинах (1618,5 мм) 14-15 июля 1911 года. Минимальное количество осадков зарегистрировано в Чили (Южная Америка), где среднегодовая величина за 43-летний период составила всего лишь 0,5 мм, а в Икике (Чили) за 14 лет ни разу не выпало дождя.

Предпринимаются также попытки создания «искусственных дождей», поскольку считается, что из некоторых облаков выпадает недостаточно осадков или они вообще не выпадают из-за дефицита центров конденсации. Дефицит центров конденсации может быть восполнен путем рассеивания над облаками таких веществ, как сухой лед⁵⁰ (замороженный диоксид углерода) или йодистое серебро. Однако сотни экспериментов по «засеиванию» кучевых облаков сухим льдом, проведенных во многих странах показали, что выпавшее количество «искусственных» осадков обычно не велико.

Мировой океан, средняя глубина которого составляет около 4 км, содержит 1350 млн. км³ воды. По сравнению с сушей, океан медленнее нагревается летом, и медленнее остывает зимой, сглаживая тем самым колебания температуры на прилежащей суше. И океан и атмосфера представляют собой текучие среды, в которых есть жизнь; их свойства определяют среду обитания организмов. Циркуляционные потоки в атмосфере влияют на общую циркуляцию волны в океанах. В свою очередь, океан определяет основные свойства атмосферы и является источником энергии для многих протекающих в атмосфере процессов. Атмосфера получает от океана значительную часть поступающего к ней тепла и почти весь водяной пар. Пар поднимается, конденсируется, образуя облака, которые переносятся ветрами и поддерживают жизнь на планете, проливаясь в виде дождя или снега. Однако не вся вода одинаково интенсивно участвует в круговороте. В тепло - и влагообмене участвуют только поверхностные воды. Нижние холодные слои воды морей и океанов не принимают никакого участия в круговороте воды. Они

⁵⁰ Чтобы «засеять» большое дождевое облако, требуется всего несколько килограммов сухого льда.

представляют собой спокойную массу, где ее температура остается практически неизменной. На многие тысячелетия остается неподвижной и та часть воды, которая при формировании земной коры была включена как химическая составная часть в различные минералы. Эта вода освобождается лишь постепенно, благодаря геологическим изменениям и деятельности самого человека.

Вода находится в непрерывном движении и ее циркуляция между Мировым океаном, атмосферой и землей складывается в единый, никогда не прекращающийся круговорот. Именно поэтому вода – вечный путешественник. Большая часть осадков выпадает над океаном и лишь менее 25% - над сушей. Около 2/3 этих осадков в результате испарения и транспирации поступает в атмосферу и лишь менее 1/3 стекает в реки и просачивается в грунт. Объем естественного возобновления водных запасов за счет атмосферных осадков различается в зависимости от географического положения и размеров. Например, Южная Америка получает ежегодно почти втрое больше осадков, чем Австралия, и почти вдвое больше, чем Средняя Америка, Африка, Азия, и Европа. В пределах материков количество осадков также в значительной степени варьирует от места к месту. В Южной Америке годовое количество осадков в Венесуэле, Бразилии превышает 2000 мм, большая часть восточных районов этого материка получает 1000-2000 мм, Перу и некоторые районы Аргентины – лишь 500-1000 мм, а Чили – менее 500 мм. В Центральной Америке выпадает свыше 2000 мм осадков в год, в юго-восточных районах США – от 1000 до 2000 мм, в Восточной Канаде - 500-1000 мм, а в Центральной Канаде и на западе США - менее 500 мм. На крайнем севере Австралии годовое количество осадков составляет 1000-2000 мм, но большая часть материка и особенно его центральные районы получают менее 500 мм. Восточная Индия и Юго-Восточной Азии получает более 2000 мм осадков в год, Китай – от 1000 до 2000 мм, при этом северная часть Китая – лишь 500-1000 мм. На территории Монголии (включая пустыню Гоби), Пакистана, Афганистана и большей части Среднего Востока ежегодно выпадает менее 500 мм осадков. На большей части бывшего СССР также выпадает менее 500 мм осадков в год.

§ II.2. Запасы воды в мире

Мировые запасы воды огромны – они составляют почти 1,5 млрд. км³. Однако 97% этого объема воды соленая и сосредоточена в океанах и морях. Около 2% приходится на долю пресных вод, заключенных в покровных и горных ледниках⁵¹. Пресная вода рек, озер, прудов, родников, а также подземные и грунтовые воды, составляют менее 1%⁵². Примерно 98% жидкой пресной воды сосредоточено под землей. Объем подземных вод составляет 23,4 млн. км³. Вода есть и в живых организмах: ее ориентировочный объем – 1120 км³.

Если бы этот скудный запас пресной, питьевой воды не наполнялся, все реки и озера высохли бы, растительность увяла, и вся жизнь на нашей планете прекратилась бы. К счастью, вода находится в непрерывном движении и ее циркуляция между Мировым океаном, атмосферой и землей складывается в единый, никогда не прекращающийся круговорот.

Соленые воды океанов и внутренних морей занимают более 70% земной поверхности. Мировой океан содержит 1350 млн. км³ воды. Хотя Мировой океан представляет собой единое целое, для удобства исследования отдельным ее частям присвоены различные названия: Тихий, Атлантический, Индийский и Северный Ледовитый океан. Площадь поверхности Тихого океана составляет около 178,62 млн. км², занимает почти половину водной поверхности земного шара. Площадь поверхности Атлантического океана составляет 91,56 млн. км². Индийский океан занимает площадь 76,16 млн. км². Северный Ледовитый океан занимает площадь 14,75 млн. км² и почти со всех сторон окружен сушей.

Приведенные данные характеризуют общие запасы воды Земли. Однако вода, пригодная для всех видов пользования, - пресные воды рек и озер – составляет ничтожную часть общих запасов всей воды. Подсчитано, что пары атмосферы обновляются в среднем через каждые 10 суток, речные воды в руслах рек – каждые 11 суток, почвенная влага – ежегодно.

⁵¹ На их долю падает 24 млн. км³, что составляет примерно 69% всех земных пресных вод.

⁵² В руслах рек мира при среднем уровне воды содержится 2120 км³; за год они выносят в океан 45 тыс. км³ воды. В озерных водоемах сосредоточено 176,4 тыс. км³, а в атмосфере в виде водяного пара - 12900 км³.

В возобновлении запасов пресных вод наибольшее значение имеют атмосферные осадки. В среднем на поверхность Земли выпадает 914 мм осадков. При этом на сушу выпадает только четвертая часть всех осадков, остальные – на Мировой океан.

Вода в океане соленая. Соленый вкус придают содержащиеся в ней 3,5% растворенных минеральных веществ – главным образом соединения натрия и хлора – основные ингредиенты пищевой соли. Следующим по количеству является магний, за ним следует сера. В ней присутствуют также все распространенные металлы. Из неметаллических компонентов особенно важны кальций и кремний, так как именно они участвуют в строении скелетов и раковин многих морских обитателей. Благодаря тому, что вода в Мировом океане постоянно перемешивается волнами и течениями, ее состав почти одинаков во всех океанах.

Плотность морской воды (при температуре 20⁰С и солёности около 3,5%) составляет примерно 1,03 кг/м³, т.е. несколько выше, чем плотность пресной воды (1,00 кг/м³ при 20⁰С). Плотность воды в океане меняется с глубиной из-за давления вышележащих слоев, а также в зависимости от температуры и давления. В наиболее глубоких частях океана вода обычно солёнее и холоднее⁵³.

Морская вода имеет низкую вязкость и высокое поверхностное натяжение. Поэтому она оказывает относительно слабое сопротивление движению корабля и быстро стекает с различных поверхностей. Зарегистрировано проникновение солнечных лучей в океан до глубины 700 м. Радиоволны проникают в толщу воды лишь на небольшую величину, однако звуковые волны могут распространяться под водой на тысячи километров. Именно поэтому в морях и океанах при поиске различных объектов применяется эхолокация. Скорость распространения звука в морской воде колеблется, составляя в среднем 1500 м/с. Электропроводность морской воды примерно в 4000 раз выше, чем электропроводность пресной воды. Высокое содержание солей препятствует использованию ее для орошения и полива сельскохозяйственных структур. Для питья она также непригодна.

⁵³ Наиболее плотные массы воды в океане могут оставаться на глубине и сохранять там пониженную температуру более 1000 лет.

Преобладающая синяя окраска морской воды связана с рассеянием солнечных лучей взвешенными в воде мелкими частицами.

Таким образом, основными источниками пресной воды являются атмосферные осадки, но для потребительских нужд могут также использоваться и два других источника: подземные и поверхностные воды.

Как уже отметили, примерно 37,5 млн. км³, или 98% всей пресной воды в жидком состоянии приходится на подземные воды, причем около 50% из них залегают на глубинах не более 800 м. Например, запасы подземных вод на Сахаре оцениваются примерно в 625 тыс. км³. В современных условиях они не пополняются за счет поверхностных пресных вод, а при откачке истощаются. Некоторые наиболее глубоко залегающие подземные воды вообще никогда не включаются в общий круговорот воды, и только в районах активного вулканизма такие воды извергаются в форме пара. Но все же значительная масса подземных вод проникает на земную поверхность: под действием силы тяжести эти воды, двигаясь вдоль водонепроницаемых наклонно-залегающих пластов горных пород, выходят у подножий склонов в виде источников и ручьев. Они также извлекаются корнями растений, а затем в процессе транспирации поступают в атмосферу. Подземные воды находятся под большим гидростатическим давлением, поэтому в местах их выхода на поверхность формируются артезианские источники. В некоторых частях земного шара растущее потребление подземных вод имеет серьезные последствия. Откачка большого объема подземных вод, несопоставимо превышающего их естественное пополнение, приводит к недостатку влаги.

Постепенное ухудшение количества подземных вод в результате накопления солей может иметь еще более серьезные последствия. Реки, питающиеся от горных ледников, обычно содержат менее 1 г/л растворенных солей, но минерализация воды в других реках достигает 9 г/л вследствие того, что они на большом протяжении дренируют территории, сложенные соленосными породами. Также в результате неконтролируемого сброса или захоронения токсичных химических веществ происходит их просачивание в водоносные горизонты, являющиеся источниками питьевой воды или ирригационной воды. В ряде случаев достаточно

всего нескольких лет или десятилетий, чтобы вредные химические вещества попали в подземные воды и накопились там, в ощутимых количествах.

Лишь 0,01% общего объема пресной воды в жидком состоянии сосредоточено в реках и ручьях, а 1,47% - в озерах. Наибольший запас воды имеют реки: Амазонка в Южной Америке, Конго в Африке, Ганг в Южной Азии, Янцзы в Китае, Енисей в России, Миссисипи и Миссури в США.

Естественные пресноводные озера, вмещающие около 125 тыс. км³ воды, наряду с реками и искусственными водохранилищами являются важным источником питьевой воды для людей и животных. Они также используются и для орошения сельскохозяйственных земель, рыболовства и, к сожалению, для сброса бытовых и промышленных стоков.

Качество воды, используемой для разных целей, определяется в зависимости от количественного и качественного содержания растворенных солей, а также органических веществ: твердых взвесей; токсичных химических веществ и патогенных микроорганизмов (бактерий и вирусов); запаха и температуры. Обычная пресная вода содержит растворенных солей в количестве менее 1 г/л, соленоватая - 1-10 г/л, а соленая - 10-100 г/л.

Вода для бытовых целей должна быть высокого качества, но не абсолютно чистой, так как такую воду дорого производить, а отсутствие растворенных солей делает ее безвкусной. В промышленных странах все крупные города снабжаются водопроводной, фильтрованной и прошедшей специальную обработку водой. Такая вода должна соответствовать хотя бы минимальным потребительским стандартам, особенно в отношении пригодности для питья.

Важной характеристикой качества воды являются ее жесткость (или мягкость). Вода считается жесткой, если содержание карбонатов кальция и магния превышает 12 мг/л. Содержание соли ухудшает пенообразование, поэтому на выстиранных такой водой изделиях остается нерастворимый осадок, придающий им матовый серый оттенок. Карбонат кальция жесткой воды образует в чайниках и котлах накипь, которая сокращает сроки их службы. В мягкой воде содержится менее 6 мг/л карбонатов кальция и магния. Такая вода больше подходит для стирки и мытья, однако избыток натрия вреден для многих растений и может нарушать рыхлую комковатую струк-

туру почв. Хотя повышение концентрации микроэлементов вредны и даже ядовиты, их небольшое содержание может благотворно влиять на здоровье людей, например, фторирование воды с целью предотвращения кариеса.

Крупный потребитель воды – земледелие. В Египте, где почти не бывает дождей, все земледелие основано на орошении, тогда как в Великобритании практически все сельскохозяйственные культуры обеспечиваются влагой за счет атмосферных осадков. Правда, сейчас во многих передовых странах мира используются современные оросительные системы, позволяющие значительно сэкономить воду. Когда потребление воды превышает ее поступление, разница обычно компенсируется ее запасами в водохранилищах, так как обычно и потребление и поступление воды неравномерны по сезонам. Нехватка воды формируется в условиях, когда испарение превышает количество осадков, поэтому умеренное снижение запасов воды – обычное явление. Острый дефицит наступает, когда приток воды оказывается недоступным из-за продолжительной засухи или когда вследствие неудовлетворительного планирования потребление воды постоянно растет. На протяжении всей своей истории человечество время от времени страдало из-за нехватки питьевой воды. Чтобы не испытывать недостатка в воде даже во время засух, во многих городах и районах ее запасают в водохранилищах и подземных коллекторах.

Хотя традиционно многие крупные поселения возникли близ постоянных водных источников (на берегу рек, озер, морей), в настоящее время некоторые населенные пункты создаются также в районах, которые получают воду издалека. Однако если импортируемая вода пересекает государственные границы, возникают серьезные осложнения. Например, распыление йодистого серебра в атмосферу приводит к увеличению количества осадков в одном районе, но это может привести к уменьшению осадков в других районах. Ученые выяснили, что к 20-му году 21 века около 2-х миллиард человек будет ощущать острую нехватку питьевой воды. В настоящее время в связи с варварским использованием (истощением) природного ресурса – воды, океан недополучает влагу, которая компенсируется испарением с суши.

Если смотреть на водные ресурсы с глобальной точки зрения, то окажется, что не только нет какого-либо дефицита пресной воды, но

и водные ресурсы настолько огромны, что их, при современном уровне потребления, хватит на тысячи лет. Но в отдельных регионах мира действительно наблюдается острый дефицит воды. Однако и он может быть решен техническими средствами.

Большое внимание привлекает проект буксировки айсбергов из Антарктики в аридные районы, например в Аравийский полуостров, что позволит ежегодно обеспечить пресной водой от 4 до 6 млрд. человек или орошать около 80 млн. га земель. Одним из альтернативных методов водоснабжения является опреснение соленой воды, главным образом океанической. Опреснение соленой воды достигается вымораживанием. При медленном замораживании соленой воды вокруг ядер кристаллизации образуется пресный лед игольчатой формы. Незамерзший соляной раствор в межигольчатых каналах становится более концентрированным, более плотным и постепенно оседает вниз. При таянии игольчатого льда получается пресная вода. Почти во всех материалах и справочниках указывается, что этот способ опреснения не находит широкого применения. Однако именно с помощью вымораживания в мире образуется наибольший объем пресной воды. Правда, это не искусственное, а природное опреснение. Арктика и Антарктика «работают» как огромные по мощности опреснители воды. Так что пока в Арктике и Антарктике есть современный климат, то недостатка питьевой воды человечеству не грозит. Столько пресной воды, сколько вымораживается в этих двух полярных регионах, человечеству не израсходовать и за тысячи лет.

Для опреснения воды в Арктике нужно выбрать подходящее ледовое поле, установить на нем дождевальные установки, через которых соленая вода распыляется над ледником. Затем замороженный лед режется на блоки, которые складываются в танкеры, и могут развозиться по всему миру. Метод испытан в России, на полярном Урале, где сотрудники лаборатории инженерной гляциологии⁵⁴ Института географии РАН всего за 19 часов создали ледник массой около 1200 тонны. Разработанная учеными установка позволяет получить до 1500 тонн льда в сутки.

В мире есть четыре страны, которые могут стать крупными поставщиками пресной воды: Россия, Канада, США, и Дания. Эти страны обладают наибольшими территориями в Арктике, контроли-

⁵⁴ Гляциология – наука о ледниках, о формах льда и о снежных покровах.

руют арктические акватории. У Дании в расположении огромный остров, занятый ледниками – Гренландия.

При всем обилии воды на планете, на доступную пресную воду приходится чуть менее половины процента всех ее мировых запасов. На протяжении истории человечества эти запасы оставались практически без изменения, в то время как население Земли постоянно возрастало. Никогда в мире еще не было такого количества людей, как сейчас. Но даже сегодня пресной воды хватило бы на всех, если бы она не подвергалась жестокой атаке человеческой цивилизации. Сегодня более миллиарда жителей Земли не имеют доступа к безопасной питьевой воде. По этой причине каждый год умирает свыше пяти миллионов человек, половина из них – дети. Если эту проблему оставить без разрешения, то в 21 веке вода может стать причиной международных конфликтов. Уже сейчас она постепенно приобретает статус основного ресурса, который начинает фигурировать в политическом диалоге между странами и народами.

§ II.3. Запасы воды в Азербайджане

По данным министерства экологии и природных ресурсов Азербайджанской Республики в общей сложности запасы воды в Азербайджане составляют 35 миллиардов кубометров (35 км³). Из них 8,3 миллиардов кубометров (8,3 км³) составляют подземные воды. Эти запасы не достаточны для удовлетворения потребности населения в питьевой воде, а также для нужд в сельском хозяйстве⁵⁵. Подземные воды больше всего сконцентрированы в Гянджа – Газахской, Ганых – Айричайской, Карабах – Мильской и Ширванской зонах.

На территории республики имеются источники минеральной воды с различными химическими составами: Истису в Кяльбаджарском районе, Бадамлы и Сираб в Нахчиванской АР – известны далеко за пределами Азербайджана. Минеральные воды в районах Сураханы и Зых Апшеронского полуострова, Туршсу в Джульфинском районе обладают целебными свойствами. Термальные воды в республике

⁵⁵ На территории Азербайджана сконцентрировано всего 10% общего водного баланса Южного Кавказа.

больше всего сконцентрированы на Апшеронском полуострове, в Губа – Хачмазской зоне, на южном склоне Большого Кавказа, в Нахчиванской АР, на Талышских горах и Лянкяранской равнине. Объем термальных вод (также являющихся частью подземных вод) составляет 245 тысяч кубометров в день⁵⁶.

Осадки также неравномерно распределены на территории Республики. В течении года на Апшеронском полуострове и на приаракской полосе Нахчиванской АР осадков выпадает меньше 200 мм. В Кура – Араксинской низменности выпадает количество осадков 200-300 мм, на северо-восточных склонах Большого и Малого Кавказа - 600-800 мм. На южных склонах Большого Кавказа, возвышенностях 2000-2500 метров осадки доходят до 1200-1500 мм. Наибольшее количество осадков выпадает на юге Лянкяранской низменности и склонах Талышских гор – 1200-1700 мм.

На климатические условия в Республике основное влияние оказывают географическое положение, рельеф и Каспийское море. В Республике наблюдается 9 из 11 имеющихся в мире типов климата.

Каспийское море – самое крупное в мире бессточное озеро, - уникально по физико-географическим показателям⁵⁷. Протяженность Каспия вдоль меридиана составляет около 1200 км, средняя ширина – 310 км, самые большие и малые широты равны, соответственно, 435 и 195 км. Вследствие периодического изменения уровня Каспийского моря, меняется и объем ее вод. При уровне моря ниже уровня океана на 26,75 м площадь поверхности Каспия составляет 392600 км², а объем воды равен 78648 км³, что составляет 44% общих ресурсов озерных вод в мире. Азербайджанская часть акватории Каспия охватывает среднюю и южную часть моря. По солености Каспий значительно отличается от вод мирового океана: Соленость воды в северной части составляет 5-6 г/л, средней и южной частях – 12,6-13,5 г/л. Из существующих в Азербайджане около 300 грязевых вулканов более 170 составляют островные и подводные вулканы в Азербайджанском секторе Каспия. Особенно много их на Южном склоне.

⁵⁶ Запасы подземных вод в Аранском районе не пригодны для питья. Здесь термальных вод практически нет.

⁵⁷ Флора и фауна Каспия богата эндемическими видами. Так, 90% осетровых в мире, отличающихся своей древностью от других видов рыб, находятся именно в этом море.

Территория республики покрыта густой речной сетью. В Азербайджане имеются 8400 крупных и мелких рек. Из них 850 имеют длину более 5 км. Всего 24 реки имеют длину свыше 100 км. Реки Кура⁵⁸ и Аракс – самые крупные реки Кавказа, являются основными источниками орошения, питья и гидроэлектроэнергии. Общая протяженность Куры – 1515 км, на территории Азербайджанской Республики ее длина достигает 906 км. Река Самур – самая крупная река на северо-востоке Азербайджана. Она берет свое начало на территории Дагестана (РФ), выпадает непосредственно в Каспийское море. Ее протяженность равна 216 км.

На территории Азербайджана имеются около 450 озер с пресной и соленой водой. Наиболее крупные озера – Аджикабул с площадью поверхности 15,5 км² и Беюкшор с площадью поверхности 10,3 км².

В целях регулирования течений рек на территории республики созданы более 60 водохранилищ с общим объемом в 19 км³. Крупнейшее водохранилище – Мингечаурское водохранилище (площадь поверхности 604 км²) имеет общий объем 16 млн. м³.

Самур – Апшеронский канал, протяженностью 180 км, обеспечивает дополнительной питьевой и оросительной водой, а также электроэнергией город Баку и северный регион страны. Начатая в марте 2007 года строительство крупного водопровода Огуз – Габала – Баку успешно завершена. Протяженность водопровода составляет 267 км, стоимость проекта 600 млн. долларов. Производительность водопровода 5 м³/сек, диаметр труб 2,0 м. Подача воды осуществляется самотеком, без использования насосов.

Поверхностные водные ресурсы Азербайджана составляет 32 млрд. м³, а в засушливые годы их объем сокращается до 23 млрд. м³. Из всего объема водных ресурсов 70% формируется на территориях сопредельных государств, 80% водных ресурсов страны составляет водный бассейн реки Куры и ее притоки.

Отличительные особенности водных ресурсов Азербайджана следующие: ограниченность; неравномерное распределение внутренних рек; формирование около 70% ресурсов поверхностных вод на

⁵⁸ На реке Кура возведены Мингечаурское, Шамкирское, Еникендское водохранилища, плотины, гидроэлектростанции. По Верхне – Карабахскому и Верхне – Ширванскому каналам, проведенными из Мингечаурского водохранилища, орошаются земли Кура – Араксинской низменности.

территориях сопредельных стран; сильная загрязненность речных вод уже при поступлении на территорию страны.

В целом государственную политику в области водных ресурсов, управлением подземных вод и осуществлением государственного контроля над качеством воды в реках и водоемах, занимается министерство экологии и природных ресурсов Азербайджанской Республики. Обеспечением населения страны питьевой водой и других потребителей технической водой и ее управлением занимается Открытое Акционерное Общество (ОАО) «Азерсу». Осуществлением государственного контроля над качеством питьевой воды (как продукта питания) занимается Министерство Здравоохранения, в частности его структура – Госсанэпидслужба.

Литература

1. Ленинджер А. Основы биохимии: В 3-х т. Т. 1. Пер. с англ.-М.: Мир, 1985.-367 с.
2. <https://geographyofrussia.com/zapasy-vody/>
3. https://ru.wikipedia.org/wiki/География_Азербайджана
4. http://azerbaijan.az/portal/Nature/General/generalInfo_01_r.html

Эльдар Али оглы МАСИМОВ

ВОДА

Состояние и роль воды в биологических
системах. Вода в природе

м о н о г р а ф и я

Готовый файл отпечатан и размножен в «Ляман Няшрийят Полиграфия» ОАО на ризографе и на цветном принтере. Заказ 003/18. Объём: 32,0 у.п.л. в эквиваленте А5. Формат: 70×100 1/16. Тираж: 100 шт. Цена договорная.