



## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ВОДЫ И БИОЭНЕРГЕТИКА

А. С. Холманский (asholman@mtu-net. ru)

*Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства, Москва, Россия*

Молекула воды, ее протон и гидроксил играют ключевую роль в энергетике метаболизма. Не менее важны для биоэнергетики надмолекулярные и кооперативные свойства воды. Последние, проявляясь в аномалиях термодинамических свойств самой воды [1, 2], по-видимому, лежат в основе механизма адаптации живых систем (растения, животные) к условиям окружающей среды. Зависимость энергоинформационного обмена живых систем с внешней средой от особенностей термодинамики воды обнаруживается в таких явлениях как яровизация и стратификация. Искусственная стратификация эффективна в условиях повышенной влажности и температуры 3 – 5°C. Но именно в этом диапазоне (4°C) вода имеет аномалию плотности и молярного объема. С аномалией изобарной теплоемкости, имеющей минимум при ~35°C, связывают оптимизацию при 35 – 37°C энергетике метаболизма теплокровных организмов. Значимыми для биоэнергетики могут оказаться аномалии и других свойств воды, температурные зависимости которых имеют значения критической температуры в диапазоне от ~10 до 75°C [2].

Для воды характерно образование за счет водородных связей (Н-связи) надмолекулярных динамических структур – кластеров с характерным временем перестройки порядка  $10^{-10} - 10^{-11}$  с. Термодинамика кластерных структур может вносить свою лепту в процесс самоорганизации живых систем. Равновесие и кинетика переходов между кластерами, в принципе, должны подчиняться известным законам химической кинетики. Константы реакций и энергии их активаций могут дать информацию о специфике механизма надмолекулярной организации молекул воды, ответственного за ту или иную аномалию ее термодинамических свойств. Кинетические характеристики процессов в воде можно определить из анализа линейных аппроксимаций температурных зависимостей ее свойств. Дополнительную информацию о свойствах надмолекулярных структур воды дают исследования зависимости оптической активности физиологических жидкостей от их состава и температуры.

С этой целью в настоящей работе проанализированы температурные зависимости основных свойств жидкой воды и исследовано влияние температуры на величину оптической активности физиологических растворов, содержащих оптически активные (хиральные) метаболиты (сахар, аминокислоты).

### Методика

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам воды взяли из источников: плотность ( $\rho$ ) [3], динамическая вязкость ( $\eta$ ) [4], изобарная теплоемкость ( $C_p$ ) [2], сжимаемость ( $\gamma$ ) [2], скорость звука ( $v$ ) [3], молярный объем ( $V$ ) [2] и поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) [5]. Использовали поляриметр круговой СМ-3 с натриевой лампой (точность измерения  $0,01^\circ$ , длина волны D-линии натрия – 589 нм) и кюветы длиной 200 и 100 мм. Концентрации физиологических растворов содержащих желатин и сахар подбирали из условия сохранения достаточной прозрачности жидкостей. Для приготовления растворов использовали стандартный, изотонический физраствор (0,9 % NaCl). Сахар и желатин брали пищевой.

### Результаты и обсуждение

Линейные аппроксимации температурных зависимостей плотности, молярного объема и теплоемкости, динамической вязкости и поверхностного натяжения приведены на Рис 1, 2, а их константы и энергии активации в Таблице. Зависимости угла вращения растворов ГК, желатина и сахара во времени и от температуры приведены на Рис 3.

Аппроксимации для сжимаемости, скорости звука и изобарной теплоемкости были подобны аппроксимации плотности, отличаясь лишь значениями констант и критической температуры ( $T_{кр}$ ). Линейные аппроксимации температурных зависимостей абсолютных ( $\Delta A = |A - A_{кр}|$ ) или относительных изменений ( $\Delta A/A_{кр}$ ) ( $A = \rho, C_p, \gamma, v, V; A_{кр} = A$  при  $T_{кр}$ ) имели одинаковый вид:

$$(\Delta A)^{1/2} = \text{tg } \alpha (1/T - 1/T_{кр}), (1)$$

где,  $\text{tg } \alpha$  – тангенс угла наклона соответствующей зависимости. Из формулы (1) следует общий вид зависимости для абсолютных и относительных изменений  $A$ :

$$\Delta A (\Delta A/A_{кр}) = B (\Delta T/T)^2, (2)$$

$$\text{где } \Delta T = |T - T_{кр}|, \text{ а } B = (\text{tg } \alpha / T_{кр})^2.$$

Аппроксимации изменений плотности и молярного объема ниже и выше  $T_{кр}$  имели одинаковые значения  $\text{tg } \alpha$ , тогда как  $\text{tg } \alpha$  и  $B$  для сжимаемости, теплоемкости и скорости звука различались для  $T < T_{кр}$  ( $B_-$ ) и  $T > T_{кр}$  ( $B_+$ ).

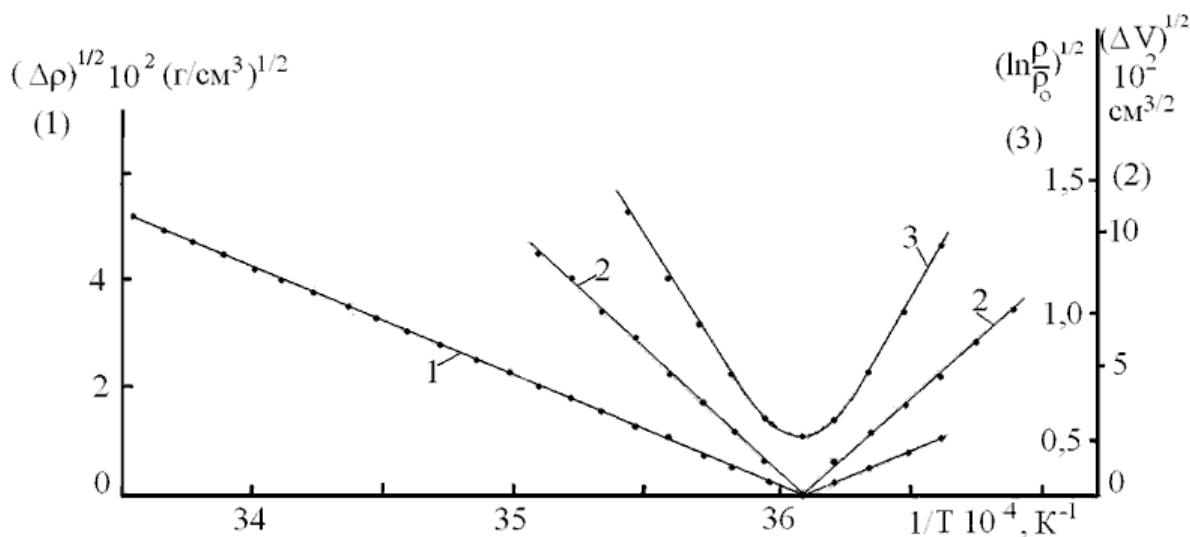


Рис. 1. Аппроксимации абсолютных (1) и относительных изменений (3) плотности и молярного объема (2)

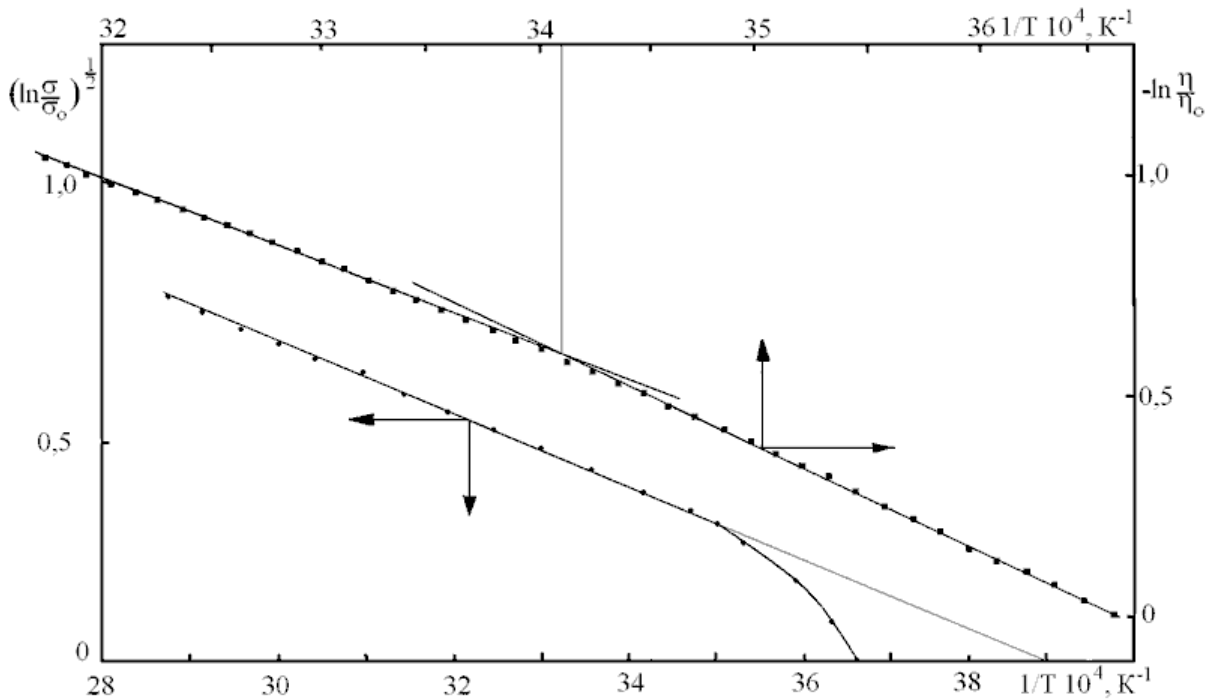
**Таблица 1**  
**КОНСТАНТЫ ЛИНЕЙНЫХ АППРОКСИМАЦИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ**  
**ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ВОДЫ**

Характеристика (А)	Диапазон аппроксимации Δt и (t <sub>кр</sub> ) (°С)	E <sub>a</sub> (кДж/моль)	tg α	B
Плотность (Δρ)	0 — 25 (4)	0	(2,16 ± 0,02)10 <sup>2</sup>	0,61
Изобарная теплоемкость (ΔC <sub>p</sub> /C <sub>кр</sub> )	0 – 80 (35)	0	(2,5 ± 0,1)10 <sup>2</sup> (1,9 ± 0,1)10 <sup>2</sup>	B <sub>-</sub> = 0,66 B <sub>+</sub> = 0,38
Сжимаемость (Δγ)	0 – 100 (45)	0	(5,0 ± 0,1)10 <sup>6</sup> (4,6 ± 0,1)10 <sup>6</sup>	B <sub>-</sub> = 2,47 10 <sup>8</sup> B <sub>+</sub> = 2,09 10 <sup>8</sup>
Молярный объем (ΔV)	0 – 90 (4)	0	(9,2 ± 0,1)10 <sup>2</sup>	11,0
Скорость звука (Δv)	0 – 100 (75)	0	(1,63 ± 0,03)10 <sup>4</sup> (1,74 ± 0,03)10 <sup>4</sup>	B <sub>-</sub> = 2,2 10 <sup>3</sup> B <sub>+</sub> = 2,5 10 <sup>3</sup>
Динамическая вязкость (η/η <sub>0</sub> )	0 – 45 (~22)	19,0 15,0	(2,3 ± 0,1)10 <sup>3</sup> (1,8 ± 0,1)10 <sup>3</sup>	–
Поверхностное Натяжение (σ/σ <sub>0</sub> )	0.01 – 80 (~13)	0,06 – 0,6	(4,1 ± 0,1) 10 <sup>2</sup>	2,56

В силу малости величины Δρ логарифмическая аппроксимация зависимости плотности от обратной температуры также будет близка к линейной, поскольку

$$[\ln(\rho/\rho_{кр})]^{1/2} = [\ln(1 \pm \Delta\rho/\rho_{кр})]^{1/2} \approx [\Delta\rho/\rho_{кр}]^{1/2}. \quad (3)$$

Однако в окрестности точки 1/T<sub>кр</sub> линейность (3) нарушается (Рис 1), что и свидетельствует о неправомочности логарифмической аппроксимации в данном случае. Отметим, что температурная зависимость плотности ртути [3] в отличие от плотности воды остается нелинейной при обоих способах аппроксимации.



**Рис 2.** Аппроксимации относительных изменений динамической вязкости и поверхностного натяжения.

Температурная зависимость для вязкости линиализовалась в координатах  $\ln(\eta/\eta_0) - 1/T$  (Рис 2) в двух диапазонах  $0 - 20^\circ$  и  $25 - 45^\circ\text{C}$  ( $\eta_0$  значение вязкости при  $0^\circ\text{C}$ ). Оценку величин энергии активации ( $E_a$ ) для каждого диапазона сделали, полагая, что

$$\eta \sim \eta_0 \exp[-(E_a/RT)]. \quad (4)$$

При этом  $\text{tg } \alpha = E_a/R$ , где  $R = 8,31$  Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная. Известно [2], что энергия активации вязкого течения близка к энергии Н-связи ( $E_H$ ), равной для воды  $18,9$  кДж моль $^{-1}$  [1]. С этой величиной хорошо согласуется оценка  $E_a$  для первого диапазона температуры. Температуру  $t \sim 22^\circ\text{C}$ , в которой линейная аппроксимация для вязкости испытывает излом, можно назвать критической. Отметим, что, и характер зависимости вязкости от давления претерпевает изменения в районе температур  $20-30^\circ\text{C}$  [2].

Точки величин поверхностного натяжения в диапазоне температур от  $t \sim 13$  до  $80^\circ\text{C}$  ложились на прямую линию в координатах  $|\ln(\sigma/\sigma_0)|^{1/2} - 1/T$  (Рис 3) ( $\sigma_0$  – значение при  $0,01^\circ\text{C}$ ). Аппроксимацию по аналогии с уравнением (2) представили в виде:

$$\ln(\sigma/\sigma_0) = -B(\Delta T/T)^2, \quad (5)$$

где  $\Delta T = T - T_0$ ,  $B = (\text{tg } \alpha / T_0)^2$ , а  $T_0 = 256\text{K}$  – точка пересечения аппроксимации с осью  $1/T$  (Рис 2). Из (5) можно получить аналог зависимости Аррениуса (4):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/T), \quad (6)$$

если принять за величину  $E_a$  выражение:

$$E_a = BR(\Delta T)^2 T^{-1}. \quad (7)$$

По формуле (7) оценили пограничные значения  $E_a$  (Таблица).

Обычно экспериментальные точки температурных зависимостей аппроксимируют полиномными функциями температуры, путем подбора коэффициентов и показателей степеней [3]. К примеру, для поверхностного натяжения воды в диапазоне температур от  $0,01$  до  $370^\circ\text{C}$  используют функцию [5]:

$$\sigma = 235,5 (\Delta T/T_c)^{1,256} [1 - 0,625(\Delta T/T_c)]. \quad (8)$$

Где  $T_c = 647,096\text{K}$ . Или для температурной зависимости молярного объема [2]:

$$\Delta V/V_{кр} = 0,272 (\Delta T/T_{кр})^{0,3}. \quad (9)$$

Безукоризненные с точки зрения математики и практики аппроксимации типа (8) и (9), как правило, не содержат в себе какой-либо физико-химической информации. Отметим, что экспериментальные точки  $\Delta V/V_{кр}$ , взятые из [2], также удовлетворяют уравнению (2).

Плотность и молярный объем воды связаны очевидным соотношением:

$$V_{кр} \rho_{кр} = (V_{кр} + \Delta V) (\rho_{кр} + \Delta \rho),$$

из которого следует:

$$\Delta \rho/\rho_{кр} = |\Delta V/V_{кр}| \quad \text{или} \quad \Delta V/\Delta \rho = V_{кр} / \rho_{кр}.$$

С учетом того, что  $V_{кр} = 18,016 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ , а  $\rho_{кр} = 0,99997 \text{ г/см}^3$ , отношение  $\Delta V/\Delta\rho$  будет равно 18,02. С другой стороны, из наших результатов следует,  $\Delta V/\Delta\rho = V_v/V_p = 11,0/0,61 = 18,03$ . Хорошее согласие величин свидетельствует о достаточной точности полученных нами аппроксимаций.

Одинаковый вид аппроксимаций (2) для плотности, молярного объема, теплоемкости, сжимаемости и скорости звука свидетельствует о наличии универсального физического механизма, лежащего в основе аномалий термодинамических свойств воды. Главной особенностью данного механизма является безбарьерный характер его кинетики, что может быть следствием синергизма двух процессов в механизме перестройки надмолекулярной структуры воды. Ее элементарными ячейками являются динамичные кластеры-тетраэдры, образованные из четырех молекул воды, связанных между собой Н-связями (4-тетраэдр) или из пяти молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (объемно центрированный 5-тетраэдр). Из этих тетраэдров образуются более сложные структуры кластеров с различной плотностью наполнения их объемов молекулами воды. Равновесие и переходы между 4- и 5-тетраэдрами, а также и между более сложными кластерами с участием свободных молекул воды включают химическую стадию (разрыв водородной связи) и диффузную (миграция молекулы воды в полость или из полости кластера). Аппроксимации (2) можно получить, используя положения химической кинетики гетерогенных процессов и тот факт, что  $E_a \approx E_n$ . Скорость реакции перестройки кластерной структуры воды будет пропорциональна произведению константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии (D):

$$W \sim K_{хим} D. (10)$$

Подставив в (10) известные выражения для  $D \sim T/\eta \sim T/\exp(-E_a/RT)$  и  $K_{хим} \sim T \exp(-E_n/RT)$ , получим:

$$W \sim T^2. (11)$$

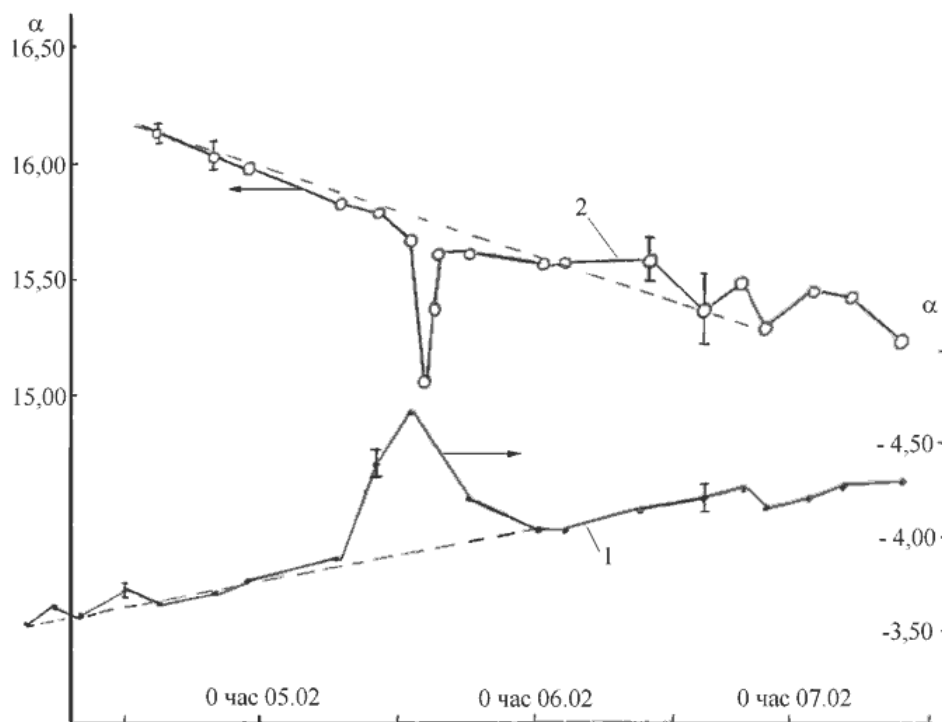
Вблизи критической точки основную роль в термодинамических процессах будут играть тепловые кванты  $k(\Delta T)$  ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ ). В пределах соотношения  $\Delta T \ll T$ , пренебрегая зависимостью  $\Delta A$  в (2) от  $T$  и полагая  $\Delta A \sim W$ , из (11) получим:

$$\Delta A \sim (\Delta T)^2. (12)$$

Появление энергии активации ( $E_\sigma$ ) в аппроксимации температурной зависимости поверхностного натяжения воды, по-видимому, обусловлено спецификой гетерогенных реакций кластеров на границе раздела жидкость-пар, из-за которой, к примеру, мог нарушиться баланс между  $E_a$  и  $E_n$ , и вместо (2) аппроксимация для  $\sigma$  приобрела вид (6).

На Рис 3 представлены зависимости угла вращения плоскости поляризации света ( $\alpha$ ) от времени для физрастворов желатины (4 %) (раствор-I) и желатины (2 %) + сахар (10 %) (раствор-II). Раствор-I изначально имел студнеобразное состояние (пузырек воздуха в кювете не двигался), в то время как пузырек воздуха в растворе-II сохранял подвижность. Обратимое увеличение  $|\alpha|$  на кривой 2 и снижение  $\alpha$  на кривой 3 в точках 13.00 и 14.00 часов 05.02.05, обусловлено кратковременным охлаждением растворов до температур  $18^\circ\text{C}$  и  $5^\circ\text{C}$ , соответственно. Раствор-II при  $5^\circ\text{C}$  тоже стал студнеобразным. Из наклонов кривых оценили скорости увеличения  $\alpha$  раствора-I и снижения  $\alpha$  раствора-II ( $210^{-5}$  и  $-4 \cdot 10^{-5}$  град/с, соответственно).

Оптическая активность растворов желатины обусловлена аминокислотными остатками белка. Их самоорганизация в коллагеноподобные спирали, имеющие отрицательную хиральность [6] ведет к увеличению  $\alpha$  желатиновых растворов со временем. Более быстрое снижение положительной хиральности сахара по сравнению с нарастанием отрицательной хиральности коллагена может быть связано с тем, что на оптической активности сахара отрицательно сказывается и изменение надмолекулярной структуры раствора вследствие увеличения плотности поперечных Н-связей между коллагеновыми спиралями. При переходе геля в студень, к примеру, может снизиться ориентационная поляризуемость молекул сахара. На основании данных результатов можно сказать, что физические свойства хиральных метаболитов, присутствующих в воде, зависят от знака и уровня и знака оптической активности надмолекулярных структур самой воды.



**Рис 3.** Зависимость оптической активности растворов от времени (февраль 2005 года) и температуры. 1 – физраствор + желатин (4 %), кювета 100 мм; 2 – физраствор + желатин (2 %) + сахар (10 %) (кювета 200 мм). Пунктирными линиями обозначены наклоны кривых.

Безбарьерность перестроек надмолекулярной структуры жидкой воды в широком диапазоне температур и зависимость от нее термодинамических свойств растворенных веществ можно привлечь для выяснения физики стратификации и яровизации. Наиболее выражена специфика термодинамических свойств воды в явлении стратификации, эффективность которой следует связать, прежде всего, с аномальными свойствами надмолекулярной структуры воды при  $T_{кр} = 4^{\circ}\text{C}$ . Доминирование в ней тетраэдральных кластеров позволило сравнить ее с кристаллической структурой кварца [7]. Если продолжить это сравнение, то для надмолекулярной структуры воды следует постулировать наличие динамической хиральности, соответствующей оптической активности кластерных структур, изоморфных полимерным цепочкам из тетраэдров в структуре кварца. Стационарная концентрация хиральных кластеров будет зависеть от их времени жизни и температуры воды. Синергизм динамической оптической активности воды и внешнего фактора асимметрии электромагнитной или иной природы [8, 9], может лежать в основе физики номогенеза. Таким образом, низкие положительные температуры, активизируя действие внешнего фактора асимметрии, могут инициировать на начальных стадиях онтогенеза растений ферментативный синтез хиральных гормонов роста и цветения [1]. В этом, очевидно, и заключается главный результат стратификации и яровизации.

Предположение о связи особенностей термодинамических свойств воды с оптической активностью ее динамических кластеров согласуется с механизмом резонансного поглощения кластерами воды излучения миллиметрового диапазона [10]. О резонансе свидетельствует близость порядков времени жизни кластеров и обратной частоты излучения 10 – 100 ГГц. Энергия кванта миллиметрового диапазона по порядку величины близка к кванту тепловой энергии  $k\Delta T$ , которая, как следует из (12), играет основную роль в перестройках надмолекулярной структуры воды. Отметим также, что при искусственной стратификации в составе субстрата, как правило, используют песок, содержащий кварцевые частицы. Частотная модуляция и поляризация кварцевыми частицами естественного электромагнитного фона, очевидно, способствует резонансному поглощению оптически активными кластерами воды в растительных клетках биогенных квантов энергии.

### **Заключение**

Полученные в работе одинаковые по форме линейные аппроксимации аномальных температурных зависимостей плотности, теплоемкости, скорости звука и сжимаемости в диапазоне температур от 0 до  $80^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют об универсальности механизма перестройки надмолекулярной структуры воды, отвечающего за аномалии ее термодинамических свойств. Отсутствие активационного барьера в перестройках динамических кластерных структур воды и наличие у них оптической активности привлечены для объяснения механизма влияния температуры на энергетику метаболизма растений.

### **Литература**

1. Полевой В. В. Физиология растений. М.: Высшая школа. 1989.
2. Martin Chaplin: <http://www.isbu.ac.uk/water>
3. Физические величины. Справочник. М., 1991.
4. Справочник. <http://www.eurolab.ru/sprav.htm>
5. LAPWS. <http://www.iapws.org/relguide/surf.pdf> 2.
6. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия. 1973
7. Эйзенберг Д., Куцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975
8. Холманский А. С., Стребков Д. С. Энергетика ноосферы // Доклады РАСХН. 2004. № 1. С. 58 — 60
9. Жвирблис В. Е. Космофизические истоки дисимметрии живых систем. В сб. Принципы симметрии и системности в химии. 1987 г., 123 С.
10. Сеницын Н. И., Петросян В. И., Ёлкин В. А. и др. Особая роль системы "миллиметровые волны — водная среда" в природе // Биомедицинская радиоэлектроника. 1998. № 1. С. 5 – 23

Автореферат статьи

### **Особенности термодинамики воды и биоэнергетика**

**А. С. Холманский (asholman@mtu-net.ru)**

*Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства, Москва, Россия*

Получены линейные аппроксимации аномальных температурных зависимостей плотности, теплоемкости, скорости звука и сжимаемости в диапазоне температур от 0 до 80°C. Их одинаковый вид свидетельствуют об универсальности механизма перестройки надмолекулярной структуры воды, отвечающего за аномалии ее термодинамических свойств. Показана зависимость оптической активности сахара в растворе желатины от кинетики гелеобразования и температуры. Отсутствие активационного барьера в перестройках динамичных кластерных структур воды и наличие у них оптической активности привлечены для объяснения механизма влияния температуры на энергетику метаболизма.

**Ключевые слова:** Вода, температура, аномалия, кластеры, аппроксимация, безбарьерность, хиральность, биоэнергетика.

**Страниц 5, рисунков 3, таблиц 1.**

## SUMMARY

### **FEATURES of THERMODYNAMIC of WATER and BIOENERGETIC**

**A. S. Holmansky**

*GNU UNII of an electrification of an agriculture, Moscow*

The linear approximations of the abnormal temperature dependences of properties of water are received. Identical views of approximations have connected with effects of thermodynamics of clusters of water. Have shown dependence of an optical activity of sugar in a solution gelatin from a temperature. Having assumed presence of a chirality's at dynamical structure of the water have involved it for an explanation the phenomena of stratification.

Key words: Water, temperature, anomaly, cluster, approximation, chiral, bioenergetics.

Pages: 5, figure 3, table 1.