

УДК 544.344.015.3

DOI: 10.21209/2658-7114-2020-15-3-85-93

*Георгий Степанович Бордонский,*  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
(672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а),  
e-mail: lgc255@mail.ru  
ORCID 0000-0002-0009-0822

### Особенности физических характеристик воды вблизи нуля градусов Цельсия<sup>1</sup>

В статье рассмотрены физические характеристики воды около 0 °С. Этот вопрос важен тем, что характеристики жидкой воды в области 0...+4 °С испытывают резкие изменения. Предполагается, что такое поведение физических свойств воды связано с влиянием второй её критической точки, находящейся при температуре –53 °С и давлении 100 МПа. Из этой точки на фазовой диаграмме «давление – температура» исходит линия Видома, на которой резко возрастают флуктуации плотности и энтропии. Предполагается, что флуктуации термодинамических величин определяют аномалии физико-химических характеристик воды, в том числе в области отрицательных давлений. Отрицательные давления могут существовать в порах гидрофильных сорбентов. Найденная линия Видома при отрицательных давлениях в предельном случае может достигать 0 °С.

**Ключевые слова:** холодная вода, вторая критическая точка, линия Видома, аномалии характеристик воды

**Введение.** Известны многочисленные аномалии физико-химических характеристик воды, из них наиболее необычные (при нормальном атмосферном давлении) соответствуют интервалу температур от –70 °С до +4 °С [18]. В этом интервале вода имеет отрицательный коэффициент объёмного расширения, что приводит к понижению её плотности с уменьшением температуры. При компьютерном моделировании параметров воды обнаружена наиболее яркая её аномалия – вторая критическая точка перехода «жидкость – жидкость» при температуре около –53 °С и в интервале давлений 30...100 МПа [1; 21; 22]. Точное значение этих параметров пока не удаётся экспериментально определить из-за больших сложностей получения глубоко переохлаждённой воды.

Косвенно положение второй критической точки можно найти по так называемой линии Видома, которая в фазовом пространстве «давление – температура» ( $P - T$ )

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-05-00085 «Влияние второй критической точки воды на физико-химические свойства криосферных образований».

исходит из этой точки в однокомпонентную область [19]. Её особенность заключается в том, что на ней имеют место сильные флуктуации плотности и энтропии воды [23]. При нормальном атмосферном давлении температура на линии Видома равна  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  [19; 23]. Представленные в работах исследователей результаты экспериментов показали, что некоторые термодинамические величины: теплоёмкость при постоянном давлении, коэффициенты изотермической сжимаемости и объёмного расширения резко возрастают при приближении к  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  [14; 15; 23; 24].

Имеется понимание существования аномалий в особой области параметров холодной воды (например, при давлении 0.1 МПа в интервале  $-70 \dots +4\text{ }^\circ\text{C}$ ), однако часть этой области, где вода при обычных условиях имеет температуры  $0 \dots +4\text{ }^\circ\text{C}$ , плохо исследована. Вместе с тем, именно этот интервал температур важен для многочисленных применений, так как жидкая вода вблизи температуры замерзания распространена в природной среде.

В данной работе рассмотрены некоторые физические характеристики жидкой воды вблизи  $0\text{ }^\circ\text{C}$  и предложена гипотеза, объясняющая аномалии воды в этой области температур.

*Аномалии физических свойств воды в интервале  $0 \dots 4\text{ }^\circ\text{C}$ .* Как отмечалось ранее, плотность воды падает при охлаждении ниже  $4\text{ }^\circ\text{C}$ . При этой температуре наблюдается максимум плотности, который приводит к важным следствиям, например, для существования жизни в замерзающих пресных континентальных водоёмах. В них происходит опускание воды при температурах  $2 \dots 4\text{ }^\circ\text{C}$  на дно, что приводит к прекращению циркуляции воды и резкому снижению скорости роста ледяного покрова.

Кроме этой аномалии должны существовать и другие при понижении температуры от  $4\text{ }^\circ\text{C}$ . Одна из таких аномалий, ставших привычной — замерзание, то есть переход в кристаллическое состояние, при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Относительно высокая температура фазового перехода сильно отличает воду от её гомологов ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ).

Другой недостаточно известной аномалией физических характеристик воды является резкое падение её прочности на разрыв в капиллярах [10; 16] при охлаждении от  $5\text{ }^\circ\text{C}$  до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1). До настоящего времени эта аномалия не объяснена. Согласно теории гомогенной нуклеации пузырьков газа, давление, разрывающее воду, должно монотонно возрастать при охлаждении до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  [5]. Теоретический предел начала образования кавитационных явлений составляет  $\sim 140$  МПа [12].

Можно также предположить существование слабо выраженной особой аномалии вязкости воды, проявляющейся при течении больших её масс. В исследованиях с использованием спутниковых изображений ледяного покрова оз. Байкал в весенний период обнаружены кольцевые образования диаметром в несколько километров [3; 4]. Предполагается, что эти структуры образуются под действием вихревых течений, которые приводят к таянию льда по периферии вихря [6]. Однако природа появления вихрей не известна. Образование динамической структуры при температурах около  $0\text{ }^\circ\text{C}$  можно связать с проявлением отрицательной дифференциальной вязкости, которая приводит к неустойчивости системы и возникновению структурированного

объекта [9]. Отрицательную дифференциальную вязкость наблюдали в гидродинамике, однако это явление не было удовлетворительно объяснено [8]. Возможно, что ответ будет получен при исследованиях сдвиговой упругости жидкостей, для которой в области низких частот обнаружен особый релаксационный процесс, который указывает на необычные характеристики воды при предельно малых скоростях течения полярных жидкостей [2].

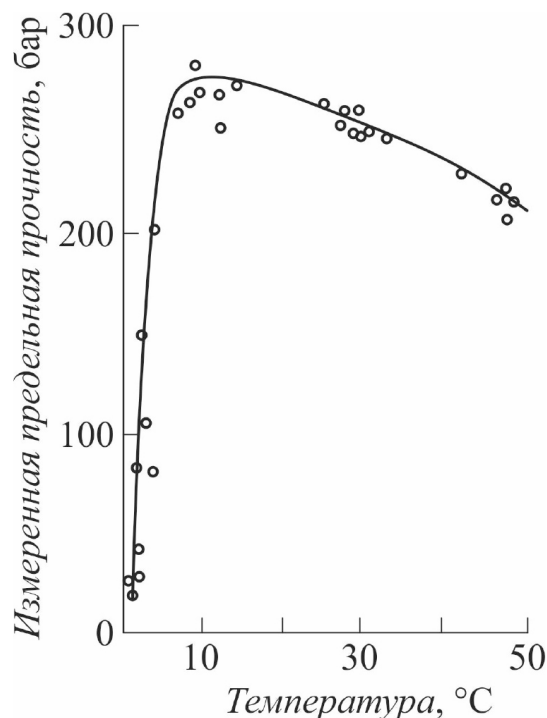


Рис. 1. Зависимость максимального растяжения воды от температуры [16]

Fig. 1. Dependence of the maximum stretching of water on temperature [16]

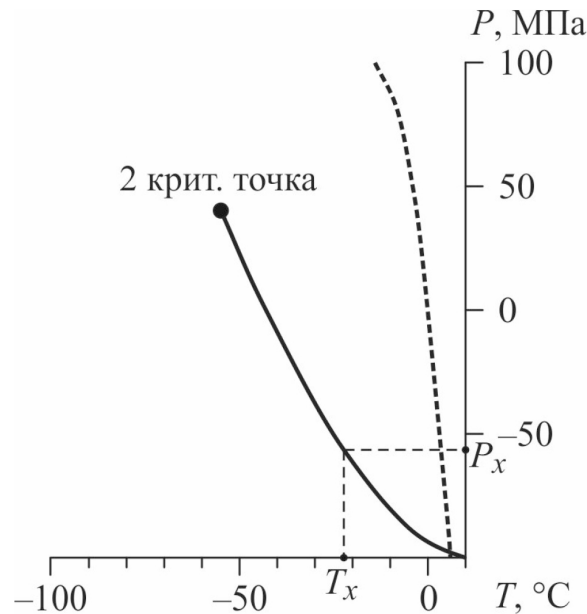
*Причина аномалий физических свойств воды.* В настоящее время установлено, что структура воды определяется двумя её видами — LDL (low density liquid) воды низкой плотности и HDL (high density liquid) воды высокой плотности [13; 20]. Структуры этих видов воды непрерывно переходят друг в друга и неразрывно связаны между собой. Их концентрация зависит от температуры, их взаимодействие определяет аномалии характеристик воды, в том числе аномалии около  $0^{\circ}\text{C}$  и существование второй критической точки. С другой стороны, параметры второй критической точки воды и их особенности на линии Видома можно использовать для объяснения свойств воды при температурах  $0 \dots 4^{\circ}\text{C}$ .

Характерным состоянием воды на линии Видома является резкое возрастание флуктуаций плотности и энтропии и, следовательно, энергии кластеров и отдельных молекул. Усиление флуктуаций энергии молекул, с одной стороны, приводит к уменьшению прочности на разрыв, с другой стороны – к росту степени тетраэдричности структуры воды. Это означает, что при приближении к  $0^{\circ}\text{C}$  от более высоких температур падает прочность на разрыв. Однако облегчается и образование кристаллической структуры, которую трудно разрушить тепловым движением, так как

из-за узкой направленности водородных связей требуется одновременно разорвать четыре водородных связи, приходящихся на одну молекулу. Подтверждением данного представления является близость линии Видома и линии температуры гомогенной нуклеации (т. е. температуры, ниже которой жидкая вода не существует даже в метастабильном состоянии) в фазовом пространстве  $P - T$ , что отмечено в работах исследователей [11].

*Следствие гипотезы.* Если необычные свойства воды в области температур  $-70 \dots 4^\circ\text{C}$  определяются флуктуациями, то понятно возрастание коэффициентов изотермической сжимаемости и объёмного расширения при приближении к линии Видома. В случае, если бы она находилась в области более высоких температур, то это привело бы к существенному изменению физико-химических характеристик воды, в том числе сдвигу температуры фазового перехода «жидкая вода – лед», в область положительных температур.

Эта особенность известна для отрицательного давления, которое можно создать при гидростатическом растяжении воды, например, в капиллярах. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма воды в области отрицательных давлений по результатам интерпретации работ учёных [1; 11; 17]. Из диаграммы следует, что при отрицательном давлении, например  $P_x$  (рис. 2), температура образца воды на линии Видома ( $T_x$ ) может быть существенно выше  $-45^\circ\text{C}$ . При приближении к  $-100$  МПа она может достигать  $0^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма объёмной метастабильной воды в области линии Видома при положительных и отрицательных давлениях [1; 11; 17]

**Fig. 2.** Phase diagram of volumetric metastable water in the region of the Widoma line at positive and negative pressures [1; 11; 17]

Отрицательное давление в воде можно получить при помещении её в тонкие цилиндрические поры с гидрофильными поверхностями. Из-за образования вогнутых менисков в воде создаётся гидростатическое растяжение, то есть отрицательное давление. Оценим величину отрицательного давления, возникающего в цилиндрической поре по формуле Лапласа:  $P = 2\sigma/R$ , где  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $R$  – радиус поры;  $\sigma$  воды при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $0,0075\text{ Н/м}$ , тогда для поры с  $R = 2\text{ нм}$   $P \approx -100\text{ МПа}$ . Таким образом, высокое отрицательное давление, приводящее к значительному температурному сдвигу положения линии Видома, может быть достигнуто в порах сорбентов с цилиндрическими порами (например, SBA-15, MCM-41).

Однако низкая прочность на разрыв может приводить к образованию множества мелких фрагментов жидкости в поре, но давление в них будет оставаться отрицательным, так как поверхностное натяжение не исчезает, по крайней мере, при охлаждении воды до  $-22^\circ\text{C}$  [7].

Сдвиг линии Видома до положительных температур должен сопровождаться существенным изменением как физических свойств увлажнённых дисперсных сред, так и их химических особенностей.

**Выводы.** 1. Аномалии холодной воды определяются флуктуациями плотности и энтропии, которые проявляются при нормальном атмосферном давлении в виде нелинейных зависимостей характеристик воды в интервале температур  $-70 \dots +4^\circ\text{C}$ . В средней части этого интервала флуктуации достигают максимума (на линии Видома), где в случае идеальной переохлаждённой метастабильной воды, согласно теоретическим исследованиям, должна наблюдаться сингулярность. В сингулярной точке необходимо резкое возрастание ряда физических величин, что наблюдали экспериментально при приближении к ней для теплоёмкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, объёмном растяжении. Однако это условие не выполняется из-за кристаллизации объёмной воды.

2. Глубокое переохлаждение экспериментально получено для воды в порах нанометровых размеров. В некоторых случаях, например, для силикатных сорбентов только 1–2 поверхностных слоёв сильно связаны с поверхностью поры, остальные близки по структуре к объёмной метастабильной воде. В случае, если поры имеют цилиндрическую форму, в поровой воде будет возникать отрицательное давление, которое приводит к сдвигу линии Видома в область более высоких температур, вплоть до  $0^\circ\text{C}$ .

3. Сдвиг линии Видома приведёт к росту флуктуаций энтропии, плотности, энергии молекул воды и аномалиям термодинамических и электрофизических характеристик пористой увлажнённой среды в области температур заметно выше  $-45^\circ\text{C}$ . Эти эффекты будут зависеть от геометрических и адсорбирующих характеристик пор. То же относится к химическим процессам в порах с участием воды.

#### Список литературы

1. Анисимов М. А. Холодная и переохлаждённая вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7, № 2. С. 19–37.

2. Базарон У. Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000. 166 с.
3. Балханов В. К., Башкуев Ю. Б. О возникновении конвективного тороидального вихря в воде Байкала // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, вып. 11. С. 34–38.
4. Бордонский Г. С., Крылов С. Д. О природе кольцевых образований на спутниковых снимках ледяного покрова озера Байкал // Исследование Земли из космоса. 2014. № 4. С. 27–31.
5. Виноградов В. В. Исследование вскипания перегретых растянутых жидкостей: автореф. . . . д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. Екатеринбург, 2006. 43 с.
6. Родионова Н. В. Наблюдение кольцевых структур на льду озера Байкал с помощью спутников Sentinel-1 и Sentinel-2 весной 2016–2018 гг. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2019. Т. 16, № 4. С. 213–221.
7. Старостин Е. Г., Лебедев М. П. Свойства связанной воды в дисперсных породах. Часть 1. Вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, теплоёмкость // Криосфера Земли. 2014. Т. 18, № 3. С. 46–54.
8. Старр В. П. Физика явлений с отрицательной вязкостью. М.: Мир, 1971. 130 с.
9. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 405 с.
10. Хейурд А. Отрицательные давления в жидкостях: как заставить их служить человеку? // Успехи физических наук. 1972. Т. 108, вып. 2. С. 303–317.
11. Abascal J. L. F., Vega C. Widom Line and the liquid-liquid critical point for the TIP4P/2005 water model // Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 133. P. 234502-1/8.
12. Alvarenga A. D., Grimsditch M. Elastic properties of water under negative pressure // Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 98. No. 11. P. 8392–8396.
13. Angell C. A. Supercooled water – two phases? // Nature Materials. 2014. Vol. 13. P. 637–675.
14. Angell C. A., Ogumi M., Sichina W. J. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating // Journal of Physical Chemistry. 1982. Vol. 86. P. A998–1002.
15. Bridde J. W., Holten V., Anisimov M. A. Behavior of supercooled aqueous solution stemming from hidden liquid-liquid transition in water // Journal of Chemical Physics. 2014. Vol. 141. Is. 7. P. 074504-1/10.
16. Briggs L. J. Limiting negative pressure of water // Journal of Applied Physics. 1950. Vol. 21. P. 721–722.
17. Caupin F. Escaping the no man’s land: Recent experiments on metastable liquid water // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol. 407. P. 441–448.
18. Chaplin M. Water structure and science. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (дата обращения: 26.02.2020). Текст электронный.
19. Franzese G., Stanly H. E. The Widom line of supercooled water // Journal of Physics. Condensed Matter. 2007. Vol. 19. Is. 20. P. 205126 -1/16.
20. Gallo P., Amann-Winkel K., Angell C. A., Anisimov M. A., Caupin F., Chakravarty C., Lascaris E., Loerting T., Panagiotopoulos A. Z., Russo J., Sellberg J. A., Stanley H. E., Tanaka H., Vega C., Xu L., Pettersson L. G. M. Water: A tale of two liquids // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116. No. 13. P. 7463-7500.
21. Hundle P. H., Loerting T., Scortino F. Supercooled and glassy water: Metastable liquid(s), amorphous solid(s), and no-man’s land // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2017. Vol. 114. No 51. P. 13336-1/4.

22. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and liquid-liquid critical point // Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 133. No. 14. P. 144503-1/6.

23. Speedy R. J., Angell C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for thermodynamic singularity at -45 C // The Journal of Chemical Physics. 1976. Vol. 65. No. 3. P. 851–858.

24. Xu L.M., Kumar P., Buldyrev S. V., Chen S. H., Pool P. H., Scortino F., Stanley H. E. Relation between the Widom line and the dynamic crossover in system with liquid-liquid phase transition // Proceeding of the National Academy of Sciences USA. 2005. Vol. 102. No. 46. P. 16558-1/4.

*Статья поступила в редакцию 10.05.2020; принята к публикации 3.06.2020*

#### **Библиографическое описание статьи**

*Бордонский Г. С.* Особенности физических характеристик воды вблизи нуля градусов Цельсия // Учёные записки Забайкальского государственного университета. 2020. Т. 15, № 3. С. 85–93. DOI: 10.21209/2658-7114-2020-15-3-85-93.

*Georgy S. Bordonskiy,*

*Doctor of Physics and Mathematics,*

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology*

*Siberian Branch, Russian Academy of Sciences*

*(16a Nedorezova st., Chita, 672014, Russia),*

*e-mail: lgc255@mail.ru*

*ORCID 0000-0002-0009-0822*

### **Features of the Physical Characteristics of Water Near Zero Degrees Celsius<sup>1</sup>**

The article considers the physical characteristics of water near 0°C. This question is important because the characteristics of liquid water in the region of 0...4°C undergo sharp changes. It is assumed that this behavior of the physical properties of water is associated with the influence of its second critical point, located at a temperature of -53°C and a pressure of 100 MPa. From this point in the pressure-temperature phase diagram, the Widom line emanates, on which fluctuations in density and entropy increase sharply. It is assumed that fluctuations of thermodynamic quantities determine the anomalies in the physicochemical characteristics of water, including in the region of negative pressures. Negative pressures can exist in the pores of hydrophilic sorbents. The found Widom line at negative pressures in the limiting case can reach 0°C.

**Keywords:** cold water, the second critical point, Widom line, anomalies water characteristics

---

<sup>1</sup>This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-05-00085 "Influence of the second critical point of water on physicochemical properties of cryospheric formations".

*Translit*

1. Anisimov, M. A. Holodnaya i pereohlazhdyonnaya voda kak neobychnyj sverhkriticheskij flyuid // Sverhkriticheskie flyuidy: Teoriya i praktika. 2012. T. 7, № 2. S. 19–37.
2. Bazarov, U. B. Nizkochastotnaya sdvigovaya uprugost' zhidkostej. Ulan-Ude: Izd-vo BNC SO RAN, 2000. 166 s.
3. Balhanov, V. K., Bashkuev, Yu. B. O vozniknovenii konvektivnogo toroidal'nogo vihrya v vode Bajkala // ZHurnal tekhnicheskoy fiziki. 2013. T. 83, vyp. 11. S. 34–38.
4. Bordonskij, G. S., Krylov, S. D. O prirode kol'cevyyh obrazovaniy na sputnikovyyh snimkah ledyanogo pokrova ozera Bajkal // Issledovanie Zemli iz kosmosa. 2014. № 4. S. 27–31.
5. Vinogradov, V. V. Issledovanie vskipaniya peregretyh rastyanutyh zhidkostej: avtoref. ... d-ra fiz.-mat. nauk: 01.04.14. Ekaterinburg, 2006. 43 s.
6. Rodionova, N. V. Nablyudenie kol'cevyyh struktur na l'du ozera Bajkal s pomoshch'yu sputnikov Sentinel-1 i Sentinel-2 vesnoj 2016–2018 gg. // Sovremennye problemy distancionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa. 2019. T. 16, № 4. S. 213–221.
7. Starostin, E. G., Lebedev, M. P. Svoystva svyazannoy vody v dispersnyh porodah. Chast' 1. Vyazkost', dielektricheskaya pronicaemost', plotnost', teployomkost' // Kriosfera Zemli. 2014. T. 18, № 3. S. 46–54.
8. Starr, V. P. Fizika yavlenij s otricatel'noj vyazkost'yu. M.: Mir, 1971. 130 s.
9. Haken, G. Sinergetika. M.: Mir, 1980. 405 s. 10. Hejuord, A. Otricatel'nye davleniya v zhidkostyah: kak zastavit' ih sluzhit' cheloveku? // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1972. T. 108, vyp. 2. S. 303–317.
11. Abascal, J. L. F., Vega, C. Widom Line and the liquid-liquid critical point for the TIP4P/2005 water model // Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 133. P. 234502-1/8.
12. Alvarenga, A. D., Grimsditch, M. Elastic properties of water under negative pressure // Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 98. No. 11. P. 8392–8396.
13. Angell, C. A. Supercooled water – two phases? // Nature Materials. 2014. Vol. 13. P. 637–675.
14. Angell, C. A., Ogumi, M., Sichina, W. J. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating // Journal of Physical Chemistry. 1982. Vol. 86. P. A998–1002.
15. Bridde, J. W., Holten, V., Anisimov, M. A. Behavior of supercooled aqueous solution stemming from hidden liquid-liquid transition in water // Journal of Chemical Physics. 2014. Vol. 141. Is. 7. P. 074504-1/10.
16. Briggs, L. J. Limiting negative pressure of water // Journal of Applied Physics. 1950. Vol. 21. P. 721–722.
17. Caupin, F. Escaping the no man's land: Recent experiments on metastable liquid water // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol. 407. P. 441–448.



18. Chaplin, M. Water structure and science. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (data obrashcheniya: 26.02.2020). Tekst elektronnyj.
19. Franszese, G., Stanly, H. E. The Widom line of supercooled water // Journal of Physics. Condensed Matter. 2007. Vol. 19. Is. 20. P. 205126 -1/16.
20. Gallo, P., Amann-Winkel, K., Angell, C. A., Anisimov, M. A., Caupin, F., Chakravarty, C., Lascaris, E., Loerting, T., Panagiotopoulos, A. Z., Russo, J., Sellberg, J. A., Stanley, H. E., Tanaka, H., Vega, C., Xu, L., Pettersson, L. G. M. Water: A tale of two liquids // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116. No. 13. P. 7463-7500.
21. Hundle, P. H., Loerting, T., Scortino, F. Supercooled and glassy water: Metastable liquid(s), amorphous solid(s), and no-man's land // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2017. Vol. 114. No 51. P. 13336-1/4. (In Engl.)
22. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and liquid-liquid critical point // Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 133. No. 14. P. 144503-1/6. (In Engl.)
23. Speedy R. J., Angell C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for thermodynamic singularity at -45 C // The Journal of Chemical Physics. 1976. Vol. 65. No. 3. P. 851-858.
24. Xu, L.M., Kumar, P., Buldyrev, S. V., Chen, S. H., Pool, P. H., Scortino F., Stanley H. E. Relation between the Widom line and the dynamic crossover in system with liquid-liquid phase transition // Proceeding of the National Academy of Sciences USA. 2005. Vol. 102. No. 46. P. 16558-1/4.

*Received: May 10, 2020; accepted for publication June 13, 2020*

#### **Reference to article**

*Bordonskiy G. S.* Features of the Physical Characteristics of Water Near Zero Degrees Celsius // Scholarly Notes of Transbaikal State University. 2020. Vol. 15, No. 3. PP. 85-93. DOI: 10.21209/2658-7114-2020-15-3-85-93.