

Краткие сообщения

05

О предельном напряжении сдвига и монотонности свойств у жидкой воды

© А.И. Горшков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: A.gorshkov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 1 марта 2016 г.)

Последнее время участились публикации в научных журналах, в которых авторы пытаются экспериментально доказать, что вода, это наиболее распространенное вещество на земле, не является до конца классической жидкостью. При этом имеется в виду, во-первых, что вода при очень малых значениях сдвигового напряжения ведет себя как твердое тело, т.е. не течет, и во-вторых, что температурные зависимости различных ее свойств не монотонны, т.е. имеют особые точки. Автору известны несколько таких публикаций [1–5].

Цель настоящего письма состоит в том, чтобы показать, что по упомянутой тематике делались работы и раньше. В частности, имеется несколько публикаций автора настоящего письма, ссылки на которые отсутствуют в перечисленных выше статьях.

В работе [1] экспериментальная установка состояла из квадратного в сечении термостатируемого сосуда для исследуемой жидкости с прозрачными окнами. Внутри него на кронштейне закреплена пластинка, которая могла вращаться на расстоянии 10 mm от оси симметрии кюветы вокруг этой оси. Угловая скорость измерялась и могла варьировать в широких пределах. Оптическая неоднородность жидкости, возникающая в результате движения этой пластинки, регистрировалась с помощью теневой установки и видеокамеры. Измеряемой величиной является минимальное значение линейной скорости пластинки, при котором начинается формирование свилей, т.е. появляется оптическая неоднородность жидкости. Исследован диапазон температуры 0–20°C. Получено максимальное значение предельного напряжения сдвига $2 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Основной принципиальный недостаток описанных экспериментов — не учет выделения тепла при вращении пластинки. Ясно, что выделение тепла приводит к конвективным явлениям, что и фиксируется как появление оптической неоднородности. Последующая остановка вращения приводит к выравниванию температуры, прекращению конвекции, пропаданию оптической неоднородности, т.е. в терминах авторов к „залечиванию“ возникших изменений. К тому же, если в температурный интервал включена температура максимальной плотности, 4°C, характер конвекции выше и ниже нее будет различный, откуда и появление максимума на температурной кривой. Добавим небольшое, но принципиальное замечание по этой работе. Говорится, что используются образцы водопроводной, дистиллированной и талой воды. В физическом журнале можно было бы характеризовать объект исследования более определенно. Ведь

даже дистиллированная вода просто характеризуется ее удельной электропроводностью.

Те же претензии можно предъявить еще к одной работе того же автора [2]. В ней воздействие на воду осуществляется вибрацией горизонтальных пластинок вверх–вниз с переменной частотой и амплитудой. Наблюдение за возникшей оптической неоднородностью в жидкости осуществляется также с помощью теневой установки и по измерению интенсивности света, прошедшего через рабочий объем с жидкостью. В работе не описан способ термостатирования рабочего объема, поэтому невозможно представить себе картину конвективных течений, возникающих вследствие выделения тепла при вибрации пластин. Поэтому ясно только, что „неоднородности жидкости уносятся потоком в направлении свободной поверхности жидкого объема“. Причина пропадания этого динамооптического эффекта при температуре выше 19°C не понятна.

В работе [3], многозначительно озаглавленной „Об обнаружении неравновесных фазовых переходов в воде“, подробно разбирается работа [4] того же названия. Были повторены некоторые опыты, описанные в [4], но с дополнительным к работе [4] контролем характера течений жидкости. Использовали цилиндрические кварцевые кюветы диаметром 50–60 mm и высотой 20–80 mm. Кювета с водой охлаждалась до 0°C и затем устанавливалась на теплоизолированную поверхность. Исследовался процесс естественного нагревания воды в комнате с температурой 22°C через стенки кюветы и открытую поверхность воды хромель-алюмилевой термопарой из проволок диаметром 0.5 mm. Для этого измеряли температуру в разных точках кюветы и визуализировали конвективные течения жидкости, помещая в две точки поверхности порошок перманганата калия. Результаты свидетельствовали о том, что процесс целиком описывается конвективными течениями воды в кювете. „Никакой стабилизации температуры или плавления надмолекулярных структур не наблюдалось“.

В работе [5] авторы пытались обнаружить не только наличие предельного напряжения сдвига у жидкой воды, но и наличие следов упругости при малых напряжениях. Использовали круглый стеклянный сосуд диаметром около 0.5 м и высотой до 30 см. Исходное течение воды создавалось кратковременным вращением сосуда с водой. Регистрировалось последующее затухающее движение воды в точке на расстоянии 60 мм от стенки с помощью стеклянного поплавка. В конце этого затухающего движения через времена порядка 10 мин поплавок демонстрировал возвратное движение и несколько волн колебательного движения. Вторая модификация прибора содержала тот же сосуд с водой, в его центр помещали цилиндрический пенопластовый поплавок, на котором был укреплен металлический маховик. Поплавок был закреплен на центрирующем подшипнике с помощью стальной нити. Первоначальное вращение маховика с поплавком придавалось в течение нескольких секунд двумя направленными струями воздуха. Скорость затухающего вращения маховика измерялась по делениям, нанесенным на край неподвижного сосуда. Устанавливалось медленное затухание вращательного движения маховика, в конце которого он совершал несколько затухающих крутильных колебаний.

Для понимания происходящих процессов следует иметь в виду, что при первоначальной раскрутке воды и в дальнейшем затухании этих движений выделяется тепло, причем больше у стенки и меньше к центру сосуда. Значит, возникают конвективные движения воды, продолжающиеся и после остановки движения жидкости до полного выравнивания температуры. И точно определить, не являются ли эти конвективные движения причиной вращательных колебаний маховика, невозможно. К тому же во втором варианте прибора, где имеется металлический подвес и подшипник, не исключено, что причиной „отдачи“, т.е. обратного движения маховика, являются упругие напряжения в подшипнике и подвесе.

В связи с работами [1,2,5] неудобно даже напомнить, что они идентичны по своей постановке опыту Джоуля по доказательству эквивалентности теплоты и механической энергии начала XIX в.

Рассмотрим теперь недавно опубликованную работу [6], также посвященную поискам аномальных свойств воды. Интересно ее заглавие: „Квантовые отличия орто- и параизомеров H_2O как физическая основа аномальных свойств воды“. По части констатации аномальных свойств воды в ней имеется следующее. Утверждается, что вода имеет особые „критические“ температуры 4, 19, 36.6°C и др. На самом деле около 4°C находится температура максимальной плотности воды, ее плотность здесь и во всем интервале температур меняется плавно. 19 и 36.6°C автором [6] как особые температурные точки не объясняются. Последняя цифра, по видимому, связывается с минимумом на зависимости удельной теплоемкости воды при постоянном давлении от температуры. Эта зависимость имеет вид монотонной плавной кривой, тянущейся от 0 до 100°C, так же

как, скажем, коэффициент изотермической сжимаемости при давлении 0.1 МПа [7]. Общепринято аномальными свойствами воды именовать наличие немонотонностей (скачков или изломов) на температурных зависимостях различных свойств воды. Они свидетельствовали бы о наличии каких-то кооперативных процессов изменения взаимодействий в воде. Поиски таких аномальных свойств начались еще с 60-х гг. прошлого века, когда много разговоров было вокруг скачков в энергии активации вязкости жидкой воды. Поиски квантовых изомеров воды ведутся по крайней мере с 80-х гг. прошлого века [8]. Однако до сих пор не опубликовано никаких оценок возможного влияния спинового состояния двух ядер водорода, входящих в молекулу воды, на состояние электронов в этой молекуле. Из общих соображений такое влияние должно быть весьма малым. Значит малым должно быть и влияние орто-параспиновой изомерии на все те сложные молекулярные процессы, которые происходят в жидкой воде. К тому же самопроизвольная диссоциация молекул воды на ионы H^+ и OH^- и обратная рекомбинация должны приводить соотношение пара-ортоизомеров в воде к равновесному отношению очень быстро, если его удалось каким-то способом изменить. Поиск же спектральных отличий спиновых изомеров воды даже без всякой связи с „критическими“ температурами имеет самостоятельную ценность. Здесь приведем характерную цитату из [8]: „трудно, а лучше сказать, пока невозможно даже воспроизвести полученные данные в другой лаборатории“.

Перейдем теперь к главной цели настоящего письма. Она состоит в том, чтобы обратить внимание на две работы автора [9,10], опубликованные в Журнале технической физики, посвященные поиску тех же необычных свойств жидкой воды, которые пытаются обнаружить в рассмотренных выше работах. По непонятным причинам эти работы автора не цитируются в статьях [1–6]. Итак, в работе [9] экспериментально показано, что предельное напряжение сдвига у жидкой воды при температуре 6.5°C не может иметь величину, большую, чем $5 \cdot 10^{-4}$ dyne/cm² или $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Изучалось движение кварцевого поплавка диаметром около 1 мм длиной около 10 мм в окрестности температуры его безразличного равновесия в дистиллированной воде. Пробирка из плавленого кварца имела рабочую часть с внутренним диаметром 8 мм и высотой 50 мм. Она помещалась в термостат с прозрачными стенками, температура в котором поддерживалась и измерялась с точностью 0.001°C. Перемещение поплавка измеряли с помощью микроскопа с 30-кратным увеличением. Строили график зависимости скорости движения поплавка вверх и вниз в зависимости от отклонения температуры от температуры безразличного равновесия. Эта зависимость оказалась линейной с очень высокой точностью. Минимальные измеренные скорости движения поплавка составляли около 10^{-4} мм/с. Эта линейность графика скорости около температуры безразличного равновесия и свидетельствовала об указанном выше верхнем пределе напряжения сдвига у воды при исследуемой

температуре. Постановка опыта естественно исключала всякую возможность конвективных движений жидкости. В работе [10] измерена сдвиговая вязкость воды при напряжениях сдвига около 10^{-5} Па при температурах: 8.23, 8.35 и 14.25°С. Использовалась та же методика, что и в работе [9]. Изучалось движение кварцевых поплавков шарообразной формы диаметром около 1 мм в пробирке внутренним диаметром около 7 мм в окрестности температуры их безразличного равновесия в воде. Для вычисления коэффициента сдвиговой вязкости использовалось точное решение гидродинамической задачи. Коэффициент сопротивления был представлен в виде разложения по степеням отношения диаметра поплавка к диаметру пробирки. В результате найдено, что коэффициенты сдвиговой вязкости при указанных выше температурах совпадают в пределах экспериментальных ошибок с таковыми, измеренными классическими методами при больших напряжениях сдвига.

Таким образом, экспериментально подтверждены претензии к постановке опытов по поискам предельного напряжения сдвига у жидкой воды в рассмотренных выше работах [1–6].

Рассмотрим теперь второй аспект обсуждаемой работы [6] — наличие немонотонностей (изломов или скачков) на температурных зависимостях различных свойств воды. Наличие таких особенностей в первую очередь могло бы проявиться в зависимости плотности жидкой воды от температуры. Причина этого — большая точность таких данных. Однако табличные значения не подходят для суждения о наличии или отсутствии таких немонотонностей, так как они могли бы быть сглажены при обработке экспериментальных данных. Работа автора [11] посвящена прецизионному измерению коэффициента расширения жидкой воды флотационным методом двух поплавков с добавлением малых количеств изотопа H_2O^{18} . Показано, что с точностью $10^{-6} \text{ degree}^{-1}$ температурная зависимость коэффициента расширения воды монотонна в области 8–18°С.

Резюмируем сказанное выше. На данный момент в литературе отсутствуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что жидкая вода при очень малых напряжениях сдвига проявляет свойства твердого тела. Точно так же нет экспериментальных доказательств немонотонности температурных зависимостей каких-либо свойств воды.

Список литературы

- [1] *Стебновский С.В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 21–23.
- [2] *Стебновский С.В.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 24–27.
- [3] *Першин С.М., Крутянский Л.М., Лукьянченко В.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. Вып. 2. С. 125–129.
- [4] *Батуров Л.Н., Говор И.Н., Обухов А.С.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 93. С. 92.
- [5] *Апакшеев Р.А., Павлов В.* // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1997. № 1. С. 3–7.
- [6] *Першин С.М.* // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2012. Т. 7. № 2. С. 103–120.
- [7] *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
- [8] *Золотов Ю.А.* // Журн. аналитич. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 229.
- [9] *Горшков А.И.* // ЖТФ. 1972. Т. 42. С. 224–226.
- [10] *Горшков А.И.* // ЖТФ. 1973. Т. 43. С. 2005–2006.
- [11] *Горшков А.И.* // Журн. физ. хим. 1974. Т. 48. № 12. С. 2982–2985.