

УДК 536.73 (0.0620)

Аномальные свойства воды и возможность их использования для получения энергии

Д-р хим. наук Ю. А. МАКАШЕВ, д-р техн. наук В. В. КИРИЛЛОВ
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

The abnormal properties of water due to the peculiarities of its molecular structure and being very different from those of its molecular analogues, in particular, the negative enthalpy of freezing, the maximum density at 4 °C and others are offered to use for creation of power sources. Their work can be the most effective in the North-West of Russia, where the temperature drops at 0 °C occur 6–7 months a year, i. e. are normal weather.

Keywords: water, crystal lattice, thermal capacity, phase transition.

Ключевые слова: вода, кристаллическая решетка, теплоемкость, фазовый переход.

Вода обладает целым рядом уникальных физико-химических свойств. Известно, что из всех жидкостей вода единственная, которая аномально изменяет свою плотность при фазовых переходах из жидкого состояния в твердое. Вместо уплотнения затвердевающая вода (лед) становится менее плотной. Причины такой трансформации объясняются молекулярной и электронной структурой воды, которые вызывают образование водородных связей и особые, свойственные только воде кристаллические и жидкофазные решетки. Энергия водородных связей относительно невелика (25–40 кДж/моль), но ее достаточно для изменения теплоемкости, плотности в сторону увеличения, сжимаемости в сторону уменьшения по сравнению с ее молекулярными аналогами: H_2S , H_2Se , H_2Te . [1, 2]. На рис. 1 показано изменение плотности воды с изменением температуры.

Из графика видно, что наибольшая плотность воды достигается при 4 °C.

На рис. 2–4 показаны электронная структура и модели молекулы воды, которые реализуются вследствие sp^3 -гибридизации атомных орбиталей кислорода. Пространственная структура молекулы — тетраэдр (рис. 2) в вершинах которого располагаются два атома водорода и две неподеленные электронные пары. Все узлы «водного» тетраэдра сохраняют способность к образо-

ванию связи: электроположительные водороды с кислородом и электронные пары — с водородом.

Электронное строение связывающих орбиталей обуславливает наличие пространственной сетки водородных связей, которые в массе создают разнообразные формы как в кристаллическом состоянии (снежинки, лед), так и в жидкой воде [3].

На рис. 5 изображены структуры обыкновенного льда (а), обозначаемого по свойствам симметрии как I_h . Структура (а) образует тетраэдрические ячейки с четверной координацией у каждой молекулы воды и объемные гексагональные кольца в соединениях шести молекул воды.

На рис. 6 [3] показана проекция структуры льда на плоскости и протонные дефекты кристаллической решетки, в результате которых лед I_h приобретает одномерную проводимость. Лед III (б) образуется при повышенном давлении и содержит искаженные водородные связи. Его строение приближается к строению жидкой воды.

При замерзании льда вода из довольно хаотичной и относительно малоупорядоченной превращается в высокоорганизованную структуру. Энтальпия замерзания воды ($\Delta H_{\text{зам}}$) — величина отрицательная (происходит выделение тепла) и составляет величину $-5,99$ кДж/моль. Изменение энтропии составляет $-5,99 \times 1000 / 273 = -21,9$ Дж/моль·град.

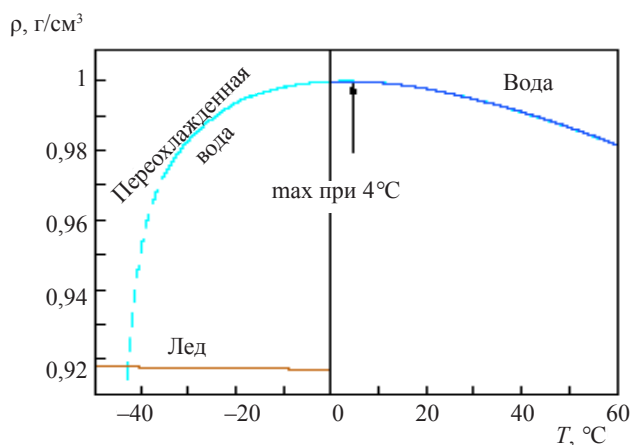


Рис. 1. Зависимость плотности воды от температуры

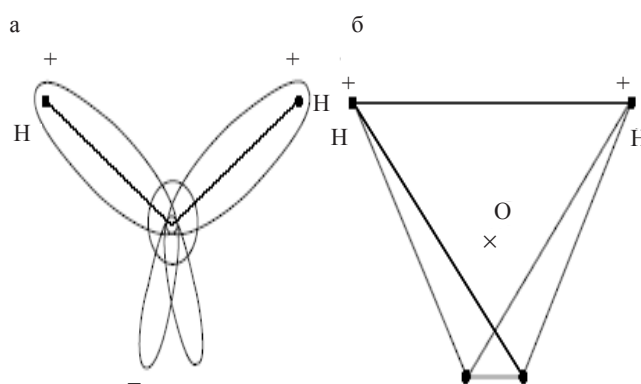


Рис. 2. Модели молекулы воды:

а — положение облаков положительного и отрицательного заряда; б — тетраэдрическая модель

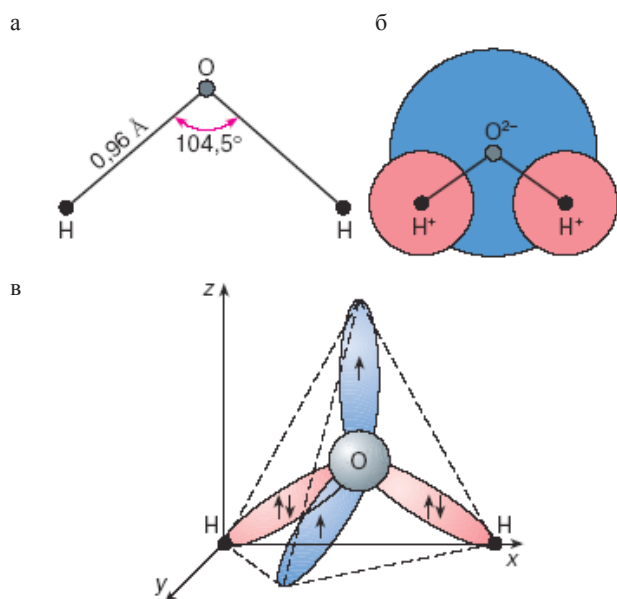


Рис. 3. Модели молекулы воды:
а, б — плоские; в — пространственная

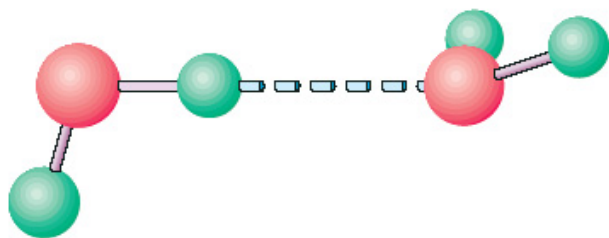


Рис. 4. Димерное строение воды [3]

Таким образом, процесс проходит вследствие уменьшения внутренней энергии и система становится более упорядоченной и приобретает совершенно новую водородносвязанную кристаллическую структуру.

Итак, плотность воды при 4 °С (см. рис. 1) максимальна. Ниже 0 °С кривая показывает плотность переохлажденной воды. Изменение плотности на 4% приводит к значительно большему изменению объема, примерно на 10%. В результате, выделяется энергия увеличения объема, равная энергии вновь образовавшихся связей молекул в кристалле льда.

Подсчитаем энергию замерзания (плавления) воды. При постоянных температуре и давлении вся теплота замерзания воды (ΔU_3) равна изменению внутренней энергии и может быть превращена в работу [2, 4]:

$$\begin{aligned}\Delta U_3 &= \Delta H_3 = 79,4 \text{ кал/г или } 79,4 \times 4,18 \times 1000 = \\ &= 332 \text{ Дж/кг, или } 3,32 \cdot 10^5 \text{ кДж/т.}\end{aligned}$$

Устройство, в котором замерзает одна тонна воды в течение 15 мин обладает мощностью

$$3,32 \cdot 10^5 / 900 = 3,7 \text{ кВт.}$$

Это вполне приемлемый источник энергии в районах Северо-Запада, где перепады температур через 0 °С — обычный режим погоды в течение 6–7 мес в году.

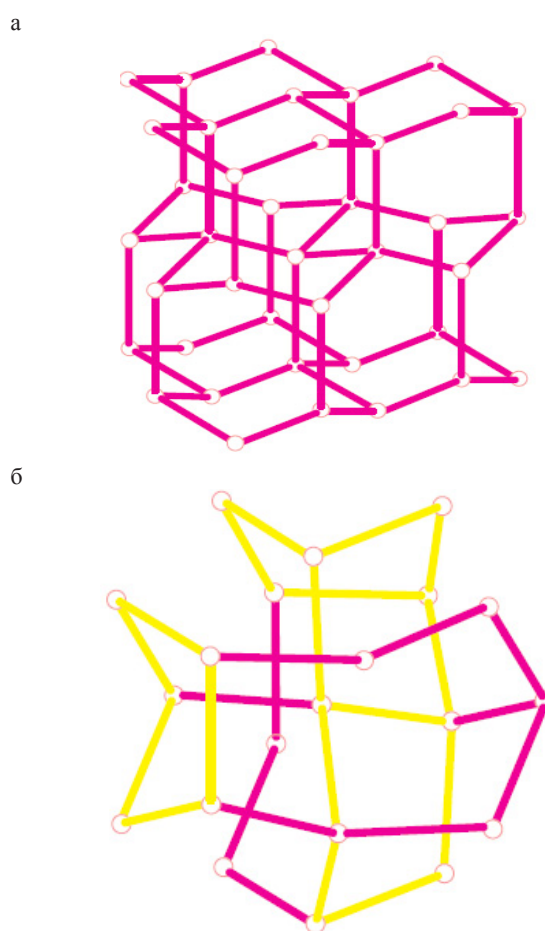


Рис. 5. Модели структуры льда:
а — фрагмент структуры льда I_h , кружки — молекулы воды, соединенные водородными связями (по 4), тетраэдры и шестичленные кольца; б — лед III, также по 4 водородные связи, искаженные 5-, 7-, 8-членные кольца

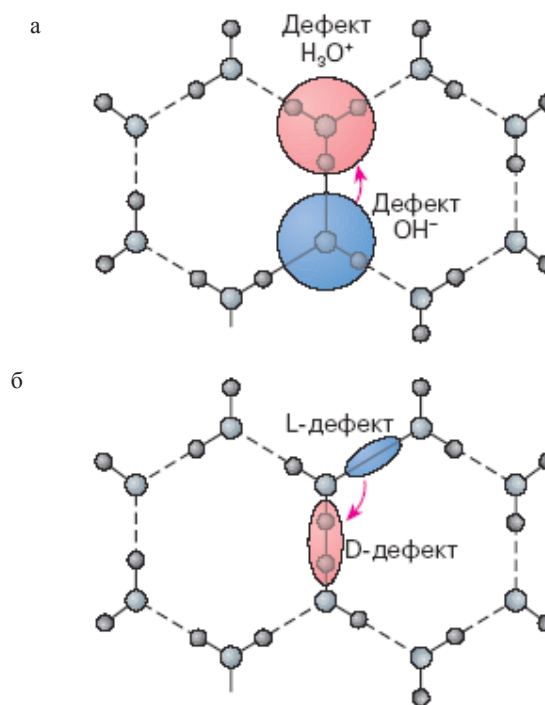


Рис. 6. Шестичленное строение водородносвязанных молекул воды в кристаллах льда; ионные (L) и ориентационные (D) дефекты Бьеррума

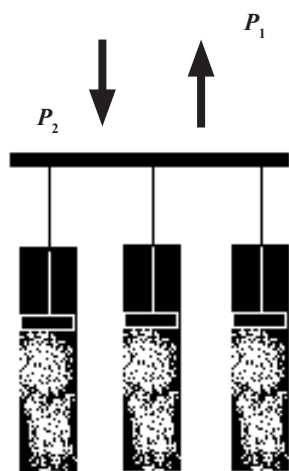


Рис. 7. Принципиальная схема работы источника на фазовом переходе

Техническое решение может быть разнообразным. Принципиальная схема состоит, например, из набора труб, заполненных водой и герметично закрытых поршнями (рис. 7). Давление, создаваемое в трубах (P_2) утилизируется передаточным механизмом (P_1). Для поддержания непрерывной работы устройство может иметь две группы цилиндров, одна из которых находится в воде подо льдом. По-видимому, будет необходимость в аккумуляции энергии.

Диапазон работы устройств по температуре может быть расширен до $-(30-40)^\circ\text{C}$, если применить хорошо известные хладоносители на основе водных растворов солей и спиртов. В дальнейшем предстоит исследовать диаграммы «состав–свойство» растворов в точках замерзания и в близких к ним температурах, а также соотношения объемов в системах «вода–лед» при низких температурах. Стоимость энергетических устройств будет значительно ниже ветряков и более дешевых в обслуживании. Для создания опытной установки на первом этапе внедрения исследований в практику необходима финансовая поддержка.

Список литературы

1. Крестовников А. Н., Вигдорovich В. Н. Химическая термодинамика. — М.: Металлургия, 1973.
2. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. — М.: МГУ, 1974.
3. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. Отв. ред. академик РАН А. М. Кутепов. — М.: Наука, 2003.
4. Головин Ю. Н. Вода и лед — знаем ли мы о них достаточно? // Соровский обр. журнал. 2000. № 9.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Изд-во «Химия», 1975.

С 20-летием Международной академии холода

Уважаемый Александр Владимирович!



Примите поздравления с 20-летием Международной академии холода от коллектива ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнёва!

Сегодня МАХ — это организация, объединяющая единомышленников нескольких десятков государств ближнего и дальнего зарубежья. Достижения ученых, являющихся ее членами, используются в самых разных областях промышленности.

Решение фундаментальных и прикладных проблем холодильной и криогенной техники имеет большую актуальность для нас, создателей космических аппаратов. Оно играет существенную роль как в разработке и изготовлении жизнеобеспечивающих систем самих спутников, так и в производстве различных испытательных установок для их наземной экспериментальной отработки.

Желаю членам Международной академии холода творческих успехов, интересных проектов и нестандартных научных решений. Пусть все больше Ваших разработок применяется в составе перспективной техники, принося пользу человечеству!

С уважением,
Генеральный конструктор
и генеральный директор ОАО «ИСС»,
д-р техн. наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Н.А. Тестоедов