

УДК 539.2

## ПОЛОЖЕНИЕ ДЕЛ В ПОНИМАНИИ СВОЙСТВ ЖИДКОЙ ВОДЫ: ВОЗМОЖНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА

© 2021 г. А.А. Васин, А.А. Волков

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 38*

*E-mail: aavol@bk.ru*

Поступила в редакцию 30.11.2019 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 15.04.2021 г.

На основе литературных данных анализируется состояние дел в понимании свойств жидкой воды. Отмечается несоответствие затраченных усилий и достигнутых результатов, отсутствие модели, обладающей общностью, и неопределенность перспектив. Для выхода из кризиса предлагается газотвердотельная модель Френкеля, дополненная протонным обменом, радикально отличающаяся от существующих взаимопревращением молекул и ионов. Демонстрируется пример единообразного и последовательного описания моделью важнейших параметров жидкой воды – диэлектрической проницаемости, энтальпии испарения, коэффициента самодиффузии, вязкости и теплопроводности.

*Ключевые слова: вода, водородные связи, протонный обмен, спектр поглощения, рН.*

DOI: 10.31857/S000630292105001X

Вода является базовым веществом в биологии. На ее основе формируются жизненно важные водонаполненные среды, свойства которых интенсивно исследуются [1–3]. По собственным свойствам вода обычно рассматривается как нейтральный буфер [4]. Пренебрежение химической активностью воды в биологических средах находится в явном противоречии с признанным постулатом, что без воды жизни нет [5]. При том что важность воды не оспаривается, не существует обоснования этого убеждения на молекулярном уровне [6].

По мере привлечения все новых экспериментальных и расчетных методов проблема понимания свойств воды не снимается, количество неясных и спорных вопросов непрерывно растет: «Чем больше смотрим, тем больше проблем; новые методы, проникая все глубже в молекулярную архитектуру воды, подбрасывают все новые головоломки» [5]. Стало привычным, что предлагаемые модели общих выводов не дают. Они всегда специфичны и объясняют связанные с водой явления «по месту»: «подобно слепым со слонем, разные модели описывают разные аспекты поведения воды» [7].

В современном описании воды противоречий так много, что они составляют норму, а сама вода как жидкость считается аномальной [8, 9]. Непонятности коллекционируются, и коллекция с го-

дами растет [10]. В работах последних лет высказывается догадка, что базовая парадигма воды выстроена неправильно, потому и дела «идут криво» [11].

### О СЕТКЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Около ста авторов от водного сообщества в тематическом сборнике «Water – The Most Anomalous Liquid» оценили современное состояние дел, провели инвентаризацию существующих знаний и пришли к выводу, что центральным из нерешенных является вопрос о водородных связях: «Какова структура и динамика сетки водородных связей в воде, ответственной за уникальные свойства? Этот вопрос дискутируется более 100 лет и все еще не решен» [8]. По современным представлениям, все богатство свойств воды обязано динамическим процессам в структуре водородных связей – их непрекращающимся разрывам и восстановлением [12–14]. Проблема понимания свойств воды таким образом сводится к пониманию свойств сетки водородных связей.

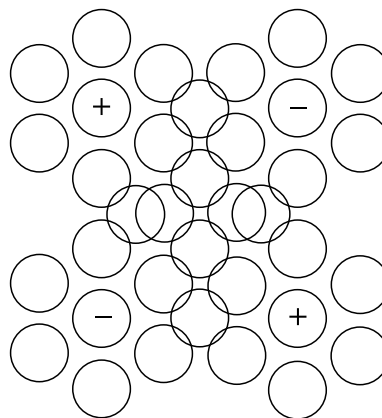
Идея о сетке водородных связей для воды была высказана в 1933 г. Дж. Берналом и Р. Фаулером: «Чистая вода, за исключением небольшой естественной ионизации, состоит из молекул  $H_2O$ . Нет оснований полагать, что эти молекулы, отличаются от молекул  $H_2O$  в паре. При  $100^\circ C$  одна

связь из четырех будет разорвана, а при 250°C – половина связей» [15]. Это представление неизменно по сей день, на нем базируются все современные исследования [16, 17]. Находящиеся в сетке водородных связей молекулы «непрерывно меняют своих соседей, среднее время жизни водородной связи составляет несколько пикосекунд» [18]. В принятой картине вода бурлит с образованием молекулярных сгустков, пустот, кластеров, ламелей, цепочек, дырок и т.п. (см., например, рис. 1 в работе [19]). Молекулы поворачиваются и перемещаются при случайно возникающих удобных условиях. Картина выглядит сверхсложной, для ее описания часто исходят из «разумных соображений». Предложено несметное количество моделей, но ни одна не стала общеупотребимой. Много ссылок по теме приведено в работе [20].

Проблему мы видим в том, что водородная связь как важный атрибут воды и центральный объект исследований не имеет четкого определения: «Нет возможности прямого физического наблюдения водородных связей и есть произвол в интерпретации того, что фактически измеряется» [21]. Только в общем понятно, что «водородная связь» случается при расположении атома водорода между двумя атомами кислорода: «Когда это происходит, говорят, что образовалась водородная связь» [22]. Уточнения сразу же требуют договоренностей [12]. Критериев множество – геометрических, энергетических, смешанных. По воле исследователей водородные связи могут быть длинными и короткими, сильными и слабыми, прямыми и изогнутыми, натянутыми и провисшими, целыми и разорванными, подлинными и случайными, относящимися к первой, второй и т.д. координационным сферам, непрерывно существующими и мерцающими, долго- и короткоживущими. Произвол в выборе начальных условий ведет к разбросу результатов [23]. Еще в 70-х годах прошлого века высказывалось предостережение, что описание свойств воды количеством разорванных водородных связей нельзя считать подходящим параметром [24]. И 40 лет спустя сомнения остались: «Нет согласия в том, как должна быть определена структура и как должна быть измерена или рассчитана сетка водородных связей» [25].

Суммируя, заключаем, что концепция сетки водородных связей противоречива, и соглашаемся с тем, что ее следует пересмотреть [26]. По всем признакам решение проблемы лежит на базовом уровне [11]. Для выработки правильного понимания требуется новый нестандартный подход [27]. В рамках существующих представлений задача выглядит неподъемной [28, 29].

В работах [30–32] мы опробовали обход существующих трудностей, обратившись к газотвердотельной модели Френкеля, в которой понятие



**Рис. 1.** Ион-молекулярная газотвердотельная модель жидкой воды. Пустые кружки – нейтральные дипольные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , кружки с плюсами и минусами – ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Для простоты и наглядности протоны не показаны; концентрация ионов увеличена вдвое. Наслоение кружков в центре рисунка символизирует трехмерность среды.

водородных связей не используется [33]. Отказаться от водородных связей позволяет тот факт, что они устанавливаются на очень короткие (пикосекундные) времена [34]. В этих условиях взаимодействия молекул можно представить как столкновения. Жидкая вода выглядит тогда плотным газом частиц, находящихся в тепловом столкновительном движении, при котором каждая частица диффундирует и одновременно колеблется в клетке из окружающих ее соседей. Дополнительно мы отказались от постулата о неделимости молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ввели в модель условие, что при столкновениях между частицами происходит протонный обмен [35, 36], в результате которого молекулы и ионы взаимопревращаются.

## ПРЕДЛАГАЕМАЯ МОДЕЛЬ

В литературе обращает на себя внимание серия работ 60-х годов прошлого века по квазиупругому рассеянию нейтронов в жидкой воде [37, 38]. Масштаб этих исследований на общем фоне мал, но они важны для нас подходом к интерпретации экспериментальных данных. Авторами использовалась газотвердотельная модель Френкеля, в рамках которой молекулы в воде движутся в режиме «прыжок–ожидание» с коэффициентом диффузии при комнатной температуре  $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и временем пребывания в локализованном колебательном состоянии  $t_0 \sim 3 \text{ пс}$ . Была сделана попытка согласовать модель с представлением о вращении молекул в сетке водородных связей, но успехом она не увенчалась, а именно, выделить ожидавшуюся вращательную составляющую движения не удалось [37]. Этим мы объясняем факт, что отмеченные ис-

следования забыты и в современных публикациях практически не цитируются. Однако именно это полузабытое представление о диффузно-колебательном движении молекул позволяет отказаться от использования для жидкой воды понятия сетки водородных связей.

В работах [30–32] с целью описания панорамных диэлектрических спектров жидкой воды мы сформулировали постулаты, которые высветили картину отвечающей им среды. Эта молекулярная среда с диэлектрическими свойствами жидкой воды представлена на рис. 1. В последующих работах мы исследовали ее за пределами электродинамики для описания тепловых и транспортных свойств воды [39, 40].

**Описание модельной среды.** Среда состоит из атомов кислорода с закрепленными на них протонами в количестве одного, двух и/или трех (на рисунке не показаны). Полыми кружками представлены молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , а кружками со значками «+» и «-» – ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  (молекулы с нечетным числом протонов, с лишним и/или недостающим протоном по отношению к нейтральной молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ). Кружки диаметром  $d = 2.8 \text{ \AA}$  разделены зазором в четверть диаметра,  $\delta = 0.7 \text{ \AA}$ , что соответствует реальному расположению молекул в жидкой воде [24]. На мгновенном снимке всегда есть группы поляризованных молекул, центрированных ионами (ионы в гидратной оболочке, показаны в углах рис. 1). Совокупность гидратированных ионов представляет собой надмолекулярную структуру, имеющую собственную степень свободы движения. Для сравнения заметим, что в традиционной картине воды кружки зарядов «+» и «-» не имеют (считается, что их пренебрежимо мало), и они связаны палочками водородных связей, исходящими из каждого кружка в количестве от нуля до четырех.

**Когезия модельной среды.** Изображенная на рис. 1 среда состоит из нейтральных дипольных частиц массой  $m = 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$  с дипольным моментом  $p = 1.84 \text{ Д}$  и ионов с зарядом величиной  $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ . Частицы удерживаются силами ион-ионного, диполь-ионного и слабого диполь-дипольного взаимодействий. Нейтральные молекулы притягиваются к ионам диполь-ионным притяжением, а ионы разного знака друг к другу – ион-ионным притяжением. Из сказанного следует, что связующим фактором молекул является кулоновское поле лишних протонов и протонных дырок, броуновским способом блуждающих по молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ . Характер связи – динамический. В силу обобщественности протонов она сродни металлической – с обобщественными электронами. И только на временах, меньших пикосекунд, связь можно считать направленной (водородной или ковалентной).

**Тепловая динамика модельной среды.** Частицы находятся в тепловом столкновительном движении. При комнатной температуре средняя скорость молекул составляет  $640 \text{ м/с}$  и время пролета зазора –  $0.1 \text{ пс}$ . При столкновениях лишние протоны и дырки могут переходить с кислорода на кислород, «менять хозяина». Межкислородный переход протонов есть фундаментально присущий жидкой воде протонный обмен [35, 36]. Его следствием в нашей модели является то, что нейтральные молекулы и ионы с определенным темпом взаимопревращаются: каждая молекула (пустой кружок на рис.1) становится ионом (кружком с «+» или «-»), а каждый ион – молекулой. Процесс ион-молекулярных взаимопревращений определяет времена жизни молекул и ионов. В среде с указанными выше параметрами они составляют нано- и пикосекунды. При фиксированной температуре поддерживается ион-молекулярный концентрационно-временной баланс [32]:

$$N_w/\tau_w = N_i/\tau_i, \quad (1)$$

где  $N$  и  $\tau$  с индексами  $w$  и  $i$  – концентрации и времена жизни соответственно молекул и ионов.

Лишний протон или дырка на молекуле воды придает частице заряд, который благодаря соударениям и протонному обмену случайно блуждает в объеме, совершает диффузионное движение. В физике ионных проводников, где изучается такое движение, частица в зависимости от того, движется она неэкранированной или экранированной, называется голый или одетой [41]. В одетом режиме резко увеличивается эффективная масса частицы и падает ее подвижность. При электромагнитном зондировании голые и одетые частицы дают отклик на разных участках спектра. Соответственно при спектральных измерениях на разных участках спектра зондируются разные частицы – с одинаковым зарядом  $q$ , но разными эффективной массой  $m$  и подвижностью  $\mu$ .

**Электродинамика модельной среды.** Избранный нами френкелевский подход предполагает для частиц диффузно-колебательный режим движения, а именно: на коротких временах – колебания частицы внутри клетки из ближайших соседей (со смещением, меньшим межатомного расстояния), а на длинных временах – перемещение частицы на расстояния, большие межатомного. Поскольку молекулы помечены зарядами «+» или «-», их перемещения активны в спектрах электромагнитного поглощения. Вид этого спектра, в силу электромагнитной природы вещества, напрямую отражает молекулярное строение зондируемой среды.

Движение частиц в среде реализуется поэтапно. Самый быстрый процесс – межкислородный перескок протона, происходящий при столкновении иона и молекулы. Он происходит

за времена порядка долей пикосекунды и наблюдается в спектре поглощения в виде широкого пика на частотах  $\sim 10^{13}$  Гц. За перескоком протона следует на порядок более медленное перемещение гидратной клетки (поляризационной конфигурации окружающих молекул). Оно проявляется в спектре поглощения в форме плоского плато на частотах  $10^{12} - 10^9$  Гц. За смещениями протона и гидратной клетки с наибольшим запаздыванием следует перемещение ионного облака, первоначально равновесно окружавшего выделенный ион. Последнее движение дважды экранированного протона (или дырки) регистрируется на частотах ниже  $10^7$  Гц.

Жидкая вода, на которую ориентирована наша модель, имеет выразительный сверхвысокочастотный инфракрасный спектр поглощения, состоящий из нескольких мощных полос [32, 42]. Согласно модели их интерпретация следующая: пик в районе 5 ТГц есть колебания голого иона, а спадающие от него в сторону низких частот ступеньки – диффузия иона, одетого сначала в гидратную оболочку (до частот  $\sim 10^9$  Гц), а затем дополнительно в ионную оболочку (ниже  $\sim 10^7$  Гц). Низкочастотная часть спектра в двойном логарифмическом масштабе выглядит как сильно наклоненная вправо буква S с двумя полками – нижней и верхней [31, 42]. Проводимость на полках передается формулой для проводимости свободных независимых частиц:

$$\sigma_i = N_i q \mu_i, \quad (2)$$

где  $N_i$  – концентрация заряженных частиц,  $q$  – элементарный заряд и  $\mu_i$  – подвижность частицы. Индексы  $i = 2$  и  $3$  относятся к гидратированному иону и ему же, дополнительно одетому в ионную шубу.

Каждая ступенька дает вклад  $\Delta\epsilon_i$  в статическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon(0)$ . Последняя является интегральной характеристикой динамики и суммарно представляет всю палитру микроскопических движений, связанных с разделением зарядов. Наибольший вклад  $\Delta\epsilon_D$  (более 90%) исходит от ступеньки 2, от присущей воде так называемой дебаевской релаксации, производящей широко известный сверхвысокочастотный нагрев воды. Высокое значение  $\Delta\epsilon_D$  (74 при комнатной температуре) ведет к высокому значению всей статической проницаемости  $\epsilon(0) = 80$  и придает воде высокую растворяющую способность. И растворяющая способность, и сверхвысокочастотный нагрев воды таким образом происходят из  $\Delta\epsilon_D$  и являются двумя сторонами одной медали.

Происхождение  $\Delta\epsilon_D$  обычно связывают с динамикой дефектов сетки водородных связей. Молекулярные модели на этом поле продолжают

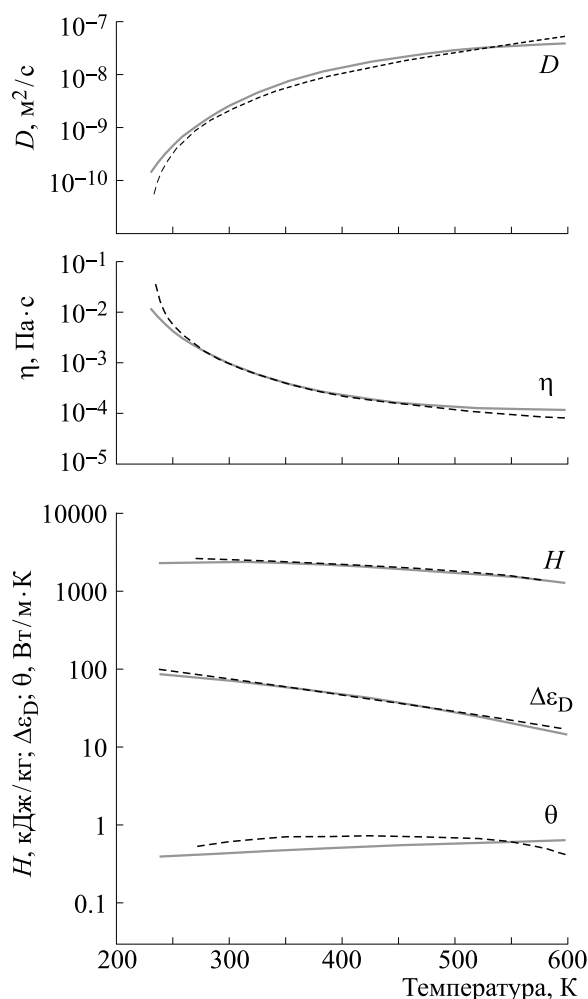
множиться [43]. В нашей газотвердотельной модели  $\Delta\epsilon_D$  отражает пространственную ограниченность движения гидратированного иона внутри ионного облака (стадия 2) [32]. В аналитическом выражении она выглядит как температурная гиперболола [44]:

$$\Delta\epsilon_D = (2N_i)^{1/3} q^2 / [12\pi\epsilon_0(1 + \tau_s/\tau_i)k_B T], \quad (3)$$

где  $\tau_i$  – время жизни иона (из формулы (1)),  $\tau_s$  – время релаксации гидратной клетки,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура. Формула наглядно демонстрирует отличие предлагаемого подхода от принятого: в ней отсутствует всегда присутствующий в других моделях источник поляризации – дипольный момент отдельной молекулы воды. В нашей модели поляризация среды определяется не упорядочением молекулярных диполей, а токами зарядов, их концентрацией и подвижностью. Подвижность задается временами  $\tau_i$  и  $\tau_s$ , которые извлекаются из диэлектрических спектров. Формула содержит единственный свободный параметр  $N_i$ . Она удовлетворительно передает величину и температурный ход диэлектрической проницаемости воды в широком интервале температур (будет графически представлена ниже в пакете с тепловыми и транспортными параметрами воды).

На низких частотах, в области нижней ступеньки (при долгих временах однонаправленности поля), перемещения всех частиц (голых и одетых) усредняются. В пределе бесконечно больших времен (на нулевой частоте зондирования) молекулярные диполи  $H_2O$ , по нашей модели, постоянно пребывают в стягивающем кулоновском поле однозарядного иона  $H_3O^+$  или  $OH^-$ .

**Тепловые и транспортные свойства среды.** В работах [39, 40] нами было найдено, что помимо электродинамических среда обладает еще рядом параметров, совпадающих с присущими воде. На рис. 2 представлено сравнение в широком интервале температур экспериментальных и рассчитанных по модели температурных зависимостей коэффициента самодиффузии  $D$ , вязкости  $\eta$ , энтальпии испарения  $H$ , диэлектрического вклада дебаевской релаксации  $\Delta\epsilon$  и теплопроводности  $\theta$ . Расчетные кривые ложатся на экспериментальные подбором единственного и общего для всех кривых параметра – концентрации ионов  $N_i = 2.3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ . Принципиально важно, что в формировании перечисленных свойств наравне с молекулами участвуют протоны, наделенные в нашей модели собственной (быстрой) степенью свободы. Количество параметров, охваченных единым описанием, беспрецедентно велико. Этим модель отвечает важнейшему требованию



**Рис. 2.** Пример описания моделью коэффициентов диффузии  $D$ , вязкости  $\eta$ , энтальпии испарения  $H$ , диэлектрического вклада  $\Delta\epsilon_D$  и теплопроводности  $\theta$  жидкой воды [40]. Пунктирные черные кривые — эксперимент [45], сплошные серые кривые — модельный расчет с общим для всех кривых параметром (концентрацией ионов)  $N_i = 2.3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ .

последних лет — передавать свойства воды с максимальной полнотой [46].

## ДИСКУССИЯ

Несмотря на успешность в описании свойств воды, модель встречает возражения. Главная — за пределами высокая, с точки зрения принятых представлений, концентрация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  («+» и «-» на рис. 1): «Модель требует концентрации ионов, на семь порядков превышающей реальную концентрацию  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ , так что выглядит неправдоподобной» [47] (курсив наш).

Корень конфликта — в словосочетании «реальная концентрация». Обращаем внимание, что ме-

тогда прямого измерения такой концентрации  $N_i$  не существует. Величина  $N_i = 10^{-7} \text{ моль/л}$  принята по соглашению на основе результатов косвенных измерений, интерпретированных с использованием целого набора предположений. Для расчета концентрации  $N_i$  используют уже упомянутую выше формулу (2) в предположении, что ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  мало и они друг с другом не взаимодействуют [48, 49]. Собственную проводимость воды принимают равной  $5.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (удельное сопротивление  $18 \text{ МОм} \cdot \text{м}$  для чистой воды при комнатной температуре), а величину  $\mu$  для ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  получают путем проведения серии процедур с водными растворами электролитов [48, 49]. Сначала из перекрестного сравнения параметров ионного разделения в растворах электролитов разного химического состава по теории Аррениуса определяют подвижности ионов электролита, а далее экстраполируют эти значения на случай бесконечного разбавления, когда ионов электролита в растворе не остается совсем, но проводимость не пропадает. Таким путем по остаточному принципу рассчитывают подвижности ионов воды  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  (получают соответственно  $349.8$  и  $198.5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  при комнатной температуре) и, суммируя аддитивно по закону Кольрауша (с результатом  $548.3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), из приведенной формулы (2) для проводимости получают величину  $10^{-7} \text{ моль/л}$ . Ее и принимают за концентрацию  $N_i$  собственных ионов воды и работают с водой в предположении, что концентрация ионов мала. Полученная описанным способом концентрация  $N_i = 10^{-7} \text{ моль/л}$  есть не экспериментальный факт, а лишь интерпретация кондуктометрических экспериментов с водными растворами электролитов.

В схеме не учитывается факт, что между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и нейтральными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  происходит быстрый протонный обмен, отчего молекулы и ионы долго не живут. Проблему хорошо понимали классики: « $\text{H}_2\text{O}$  present in pure water occurs in less than  $10^{-4} \text{ s}$ » (с. 509 в работе [50]). В свете современных знаний неучет протонного обмена неприемлем [51]. Уже и компьютерные симуляции, хотя и редко, предлагают сценарии генерации в воде высокой концентрации короткоживущих ионов [36].

Учет взаимодействий требует радикального пересмотра принятой интерпретации спектра проводимости воды [30, 31]. Сто лет назад, когда освоенными для диэлектрических измерений были только отдельные участки спектра, рост проводимости в районе  $10^7 \text{ Гц}$  назывался эффектом Дебая—Фалькенхагена, а сильное поглощение в

районе  $10^9$  Гц — эффектом Дебая—Хюккеля [48]. Нижнюю полку (проводимость «на постоянном токе»,  $dc$ -проводимость, нашу  $\sigma_3$ ) связали и до сих пор связывают с перемещением протонов, а верхнюю (проводимость «на переменном токе»,  $ac$ -проводимость, нашу  $\sigma_2$ ) — с переориентацией молекулярных диполей. Первая, по принятому соглашению, считается отражающей концентрацию свободных протонов ( $pH = 7$  при комнатной температуре), а вторая — концентрацию вращающихся диполей (дебаевская релаксация, сверхвысокочастотный нагрев). Вплоть до настоящего времени  $dc$ - и  $ac$ -проводимости изучаются как самостоятельные явления, ничего общего друг с другом не имеющие. Низкое значение  $dc$ -проводимости принимается как свидетельство низкой концентрации  $N_i$  свободных зарядов (протонов и дырок).

С позиций нашей модели принятая концентрация  $N_i$  относится не к свободным (голым) ионам, а к дважды экранированным, одетым гидратной и ионной оболочками. Мы исходим из того, что истинная концентрация зарядов в среде («реальная концентрация») может быть корректно определена только из измерений на высоких частотах, когда за время однонаправленного действия поля взаимодействие не успевает включаться, т. е. когда заряженные частицы являются голыми. На низких частотах, как уже говорилось, они одеваются разными видами взаимодействий. В соответствии с этим мы интерпретируем малость величины  $dc$ -проводимости воды не малостью концентрации  $N_i$  независимых ионов, а, наоборот, высокой концентрацией  $N_i$  сильно взаимодействующих ионов, имеющих низкую подвижность [30–32]. Концентрацию  $N_i$  свободных ионов в таких условиях представляет не нижняя полка спектра проводимости, как принято,  $\sigma_{dc} = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , а верхняя,  $\sigma_{ac} = 79 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , которая лежит на семь порядков выше. Из этого следует и на семь порядков более высокая концентрация носителей тока.

Интерпретация спектра проводимости напрямую связана с понятием водородного показателя  $pH$ . Считается, что он определяет концентрацию ионов водорода ( $pH$  есть «логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком» [52]). При кондуктометрическом определении  $pH$  концентрацию  $N_i$  рассчитывают, как говорилось, по формуле (2) делением значения  $dc$ -проводимости водного раствора на подвижность  $\mu$  ионов гидроксония  $H_3O^+$ . В этой процедуре проводимость экранированной (одетой) частицы  $\sigma_3$  делится на подвижность свободной (голой) части-

цы  $\mu_2$ . Частицам с большой эффективной массой приписывается подвижность частиц с массой, на семь порядков меньшей. Так определяемый  $pH$  формируется из параметров частиц, откликающихся в диэлектрическом спектре на разных его участках. В рамках нашей модели, таким образом,  $pH$  отражает отношение скоростей диффузии свободных и экранированных частиц (протонов и протонных дырок). Тема  $pH$  подробно обсуждается нами в работе [53].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По литературным данным проанализировано положение дел в понимании свойств жидкой воды. Оно найдено неудовлетворительным из-за отсутствия сколько-нибудь общей модели для описания присущих воде свойств и отсутствия перспектив изменения ситуации. Предложен путь выхода из кризиса с опорой на данные спектральных диэлектрических измерений и использование для их описания газо-динамической модели Френкеля. Схематично представлена предлагаемая модель и приведено свидетельство успешности описания ею таких свойств воды, как диэлектрическая проницаемость, коэффициент самодиффузии, вязкость, теплопроводность и энтальпия испарения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00446).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит описания исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ph. Ball, Proc. Natl. Acad. Sci USA **114**, 13327 (2017). DOI: 10.1073/pnas.1703781114
2. V. C. Nibali and M. Havenith, J. Am. Chem. Soc. **136**, 12800 (2014). DOI: 10.1021/ja504441h
3. C. Messori, Open Access Library J. **6**, e5435 (2019). DOI: 10.4236/oalib.1105435
4. M. Gerstein and M. Levitt, Sci. Amer. **279**, 101 (1998). DOI: 10.1038/scientificamerican1198-100
5. Ph. Ball, Chem. Rev. **108**, 74 (2008). DOI: 10.1021/cr068037a
6. S. L. Meadley and C. A. Angell, in *Water and its relatives: The stable, supercooled and particularly the*

- stretched regimes*, Ed. by P. G. Debenedetti, M. A. Ricci, and F. Bruni (Varenna, Italy, 2013), pp. 19–23. DOI: 10.3254/978-1-61499-507-4-19
7. K. A. Dill, T. M. Truskett, V. Vlachy, and B. Hribar-Lee, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Structure* **34**, 173 (2005). DOI: 10.1146/annurev.biophys.34.040204.144517
  8. L. G. M. Pettersson, R. H. Henchman, and A. Nilsson, *Chem. Rev.* **116**, 7459 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00363
  9. V. Raicu and Yu. Feldman, *Dielectric Relaxation in Biological Systems: Physical Principles, Methods, and Applications* (Oxford Scholarship, 2015). DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199686513.001.0001
  10. M. Chaplin, *Water Structure and Science*, [https://www.lsbu.ac.uk/water/water\\_anomalies.html](https://www.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html).
  11. V. P. Sokhan, A. P. Jones, F. S. Cipcigan, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **112**, 6341 (2015). DOI: 10.1073/pnas.1418982112
  12. M. J. Gillan, D. Alfè, and A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **144**, 130901 (2016). DOI: 10.1063/1.4944633
  13. F. N. Keutsch, R. S. Fellers, M. G. Brown, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5938 (2001). DOI: 10.1073/pnas.191266498
  14. B. Ruscic, *J. Phys. Chem. A* **117**, 11940 (2013). DOI: 10.1021/jp403197t
  15. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933). DOI: 10.1063/1.1749327
  16. N. A. Chumaevskii and M. N. Rodnikova, *J. Mol. Liquids* **106**, 167 (2003). DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199686513.001.0001
  17. V. Petkov, Y. Ren, and M. Suichomel, *J. Phys.: Cond. Matter* **24**, 155102 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/15/155102
  18. Г. Г. Маленков, *Журн. структур. химии* **47**, 5 (2006).
  19. J. C. Del Valle, C. Arago, M. I. Marques, and J. A. Gonzalo, *Ferroelectrics* **46**, 166 (2014). DOI: 10.1080/00150193.2014.895217
  20. R. H. Henchman, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 384001 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/38/384001
  21. M. V. Fernández-Serra and E. Artacho, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016404 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.016404
  22. P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1669 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/45/R01
  23. J.-J. Max and C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **134**, 164502 (2011). DOI: 10.1063/1.3581035
  24. Д. Эйзенберг и В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Л., 1975).
  25. Y. Marcus, *Ions in Water and Biophysical Implications* (Springer, 2012). DOI: 10.1007/978-94-007-4647-3
  26. J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **102**, 13019 (2005). DOI: 10.1073/pnas.0505125102
  27. C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **107**, 7979 (1997), DOI: 10.1063/1.475060
  28. K. Amann-Winkel, R. Böhmer, F. Fujara, et al., *Rev. Modern Phys.* **88**, 011002 (2016). DOI: 10.1103/RevModPhys.88.011002
  29. J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005). DOI: 10.1063/1.2121687
  30. A. A. Volkov, V. G. Artemov, and A. V. Pronin, *Eur. Phys. Lett.* **106**, 46004 (2014). DOI: 10.1209/0295-5075/106/46004
  31. V. G. Artemov, A. A. Volkov, A. V. Pronin, and A. A. Volkov, *Biophysics* **59**, 520 (2014). DOI: 10.1134/S0006350914040022
  32. A. A. Volkov, V. G. Artemov, A. A. Volkov Jr, and N. N. Sysoev, *J. Mol. Liquids* **248**, 564 (2017). DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.071
  33. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, М., 1975).
  34. J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **102**, 13019 (2005). DOI: 10.1073/pnas.0505125102
  35. D. Marx, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1849 (2006). DOI: 10.1002/cphc.200600128
  36. P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, et al., *Science* **291**, 2121 (2001). DOI: 10.1126/science.1056991
  37. K. S. Singwi and A. Sjolander, *Phys. Rev.* **119**, 863 (1960). DOI: 10.1103/PhysRev.119.863
  38. В. С. Оскотский, *Физика твердого тела* **5**, 1082 (1963).
  39. A. A. Volkov, A. A. Vasin, and A. A. Volkov Jr., *Ferroelectrics* **561**, 57 (2020). DOI: 10.1080/00150193.2020.1736915
  40. A. A. Vasin and A. A. Volkov, *Tech. Physics* **65**, 1411 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220090285
  41. М. Б. Саламон, *Физика суперионных проводников* (Зинатне, Рига, 1982).
  42. А. А. Волков, А. А. Васин А. А. Волков (мл), *Изв. РАН, сер. физ.* **84**, 1241 (2020). DOI: 10.31857/S0367676520090392
  43. I. Popov, P. B. Ishai, A. Khamzin, and Y. Feldman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13941 (2016). DOI: 10.1039/C6CP02195F
  44. A. A. Volkov, A. A. Vasin, and A. A. Volkov Jr., *Ferroelectrics* **538**, 83 (2019). DOI: 10.1080/00150193.2019.1569989
  45. IAPWS-Releases, <http://www.iapws.org/release.html>.
  46. J. L. Aragones, L. G. MacDowell, and C. Vega, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5745 (2011). DOI: 10.1021/jp105975c
  47. U. Kaatz, *J. Mol. Liquids* **259**, 304 (2018). DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.038
  48. С. Глестон, *Введение в электрохимию* (ИЛ, М., 1951).
  49. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Kluwer Acad. Publ., NY, 2002).
  50. M. Eigen and L. de Maeyer, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A247** (1251), 505 (1958). DOI: 10.1098/rspa.1958.0208
  51. M. Chaplin, *Science in Society* **58**, 41 (2013).
  52. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий и Г. А. Цирлина, *Электрохимия* (Химия, М., 2006).
  53. V. G. Artemov, A. A. Volkov, N. N. Sysoev, and A. A. Volkov Jr, *Doklady Physics* **61**, 1 (2016). DOI: 10.1134/S1028335816010043

## **Current Understanding of the Properties of Liquid Water: Possible Alternative Solution**

**A.A. Vasin and A.A. Volkov**

*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, Moscow, 119991 Russia*

Based on information extracted from the published literature, we have analyzed the current state of knowledge linking to the properties of liquid water. There is a discrepancy between the efforts made and the results achieved, there is no model of commonality and the certainty in prospects. While searching for optimal solution to the problem, we propose to use the gas-solid state Frenkel approach which takes into account the interconversion of molecules and ions. It has been demonstrated that this model can be used to provide a uniform and consistent description of the most important parameters of liquid water such as dielectric constant, evaporation enthalpy, self-diffusion coefficient, viscosity and thermal conductivity.

*Keywords: water, hydrogen bonds, proton exchange, absorption spectrum, pH*