

УДК [536.7:544.351]:546.212

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-2>

В'ячеслав ВОЛОШИН

доктор технічних наук, професор, професор кафедри промислової теплоенергетики,
Державний вищий навчальний заклад «Приазовський державний технічний університет»,
вул. Гоголя 29, м. Дніпро, Україна, 49044

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-6809-6779>

Олег КЛЕНІН

доктор економічних наук, професор, професор кафедри економічної інженерії,
Державний вищий навчальний заклад «Приазовський державний технічний університет»,
вул. Гоголя 29, м. Дніпро, Україна, 49044

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3146-4847>

Бібліографічний опис статті: Волошин, В., Кленін, О. (2025). Термодинамічна впорядкованість як одна з сутностей міжмолекулярної структури води. *Фізика та освітні технології*, 2, 8–16, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-2>

ТЕРМОДИНАМІЧНА ВПОРЯДКОВАНІСТЬ ЯК ОДНА З СУТНОСТЕЙ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ВОДИ

В роботі розглянуті можливі оцінки структурованості води з позицій її ентропійних показників, розуміючи під їх зростанням стан розупорядкованості системи та її дезорганізованість. Враховані можливі співвідношення окремих молекул води та їх структурних накопичень у вигляді організованих кластерів. Основний посыл складається з того, що завжди структурована та впорядкована система має нижчу ентропії, ніж неупорядкована і менш організована система. Надана методика розрахунку ентропії води в залежності від її структурованості та умовного співвідношення окремих молекул і їх кластерів. В основі методики комбінаторний метод «склеювання» n молекул в нерозрізнені кластери і виявлення ентропії змішування з урахуванням динамічної факторизації (часовий фактор), а також тонкої динаміки зв'язків між молекулами H_2O всередині кластера. Показана висока розрахункова чутливість ентропії до розміру кластера. Чисто комбінаторна стратифікація за вказаних умов і при житті кластера у $1 \cdot 10^{-12}$ с здатна надавати зниження ентропії рідини на 14,7 % до стандартного її значення. А у дуже короткі проміжки життєвого циклу кластера (10^{-13} – 10^{-14} с) ефект термодинамічного впорядкування практично зникає. За аргументацією відносно таких розрахункових кластерів у складі води в роботі звернено увагу до публікацій з експериментальними даними щодо структури води, отриманими методами квантово-хімічного аналізу можливих конфігурацій водневих мереж в кластері $(H_2O)_{20}$, в тому числі, в інтерфейсному режимі орієнтованості молекул води на границі міжфазного поля, та відповідної орієнтаційної ентропії, зниження якої підтверджується тільки в приповерхневому впорядкованому шарі води. Показано, що структурована вода на межі з біологічними системами являє собою більш термодинамічно впорядковане середовище, для якого існують короткоживучі молекулярні кластери, які безумовно стабільні поблизу біомолекул і впливають на біохімію, електричні процеси та механіку органічних взаємодій. Такі та інші опосередковані залежності, незважаючи на їх локальність, мають претендувати на критеріальні здібності на користь аргументації до кластерної структурованості водних систем за термодинамічними показниками.

Ключові слова: термодинамічно впорядковане середовище, вода, міжмолекулярні з'єднання, кластери, ентропія, біохімічні процеси.

Vyacheslav VOLOSHYN

Doctor of Technical Science, Professor, Professor at the Department of Industry Thermal Power Engineering,
Priazovsky State Technical University, 29 Gogol str., Dnipro, Ukraine, 49044

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-6809-6779>

Oleg KLENIN*Doctor of Economics, Professor, Professor at the Department of Economic Engineering,
Pryazovsky State Technical University, 29 Gogol str., Dnipro, Ukraine, 49044***ORCID ID:** <https://orcid.org/0000-0003-3146-4847>

To cite this article: Voloshyn V., Klenin O. (2025). Termodynamichna vporyadkovanist yak odna z sutnostey mizhmoleculiarnoi struktury vody [Thermodynamic orderliness as one of the essences of the intermolecular structure of water]. *Physics and Educational Technology*, 2, 8–16, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-2-2>

THERMODYNAMIC ORDERLINESS AS ONE OF THE ESSENCES OF THE INTERMOLECULAR STRUCTURE OF WATER

The paper considers possible estimates of the structure of water from the standpoint of its entropy indicators, understanding their growth as the state of disorder of the system and its disorganization. The possible ratios of individual water molecules and their structural accumulations in the form of organized clusters are taken into account. The main message consists in the fact that an always structured and ordered system has a lower entropy than an unordered and less organized system. dependence on its structuring and conditional ratio of individual molecules and their clusters. The technique is based on the combinatorial method of “gluing” n molecules into indistinguishable clusters and detecting mixing entropy taking into account dynamic factorization (time factor), as well as fine dynamics of bonds between molecules within the cluster. H_2O $1 \cdot 10^{-12}$ It is capable of reducing the entropy of the liquid by 14.7 % to its standard value. And in very short intervals of the cluster life cycle (10^{-13} – 10^{-14} s), the effect of thermodynamic ordering practically disappears. For arguments regarding such calculated clusters in the composition of water; publications with experimental data on the structure of water obtained by methods of quantum-chemical analysis of possible configurations of hydrogen networks in the cluster are referred to $(H_2O)_{20}$, including in the interface mode of the orientation of water molecules at the boundary of the interfacial field and the corresponding orientation entropy, the decrease of which is confirmed only in the near-surface ordered layer of water. It is shown that structured water at the boundary with biological systems represents a more thermodynamically ordered medium, for which there are short-lived molecular clusters that are unconditionally stable near biomolecules and affect biochemistry, electrical processes and mechanics of organic interactions. Such and other indirect dependencies, despite their locality, should claim criterion abilities in favor of argumentation for cluster structuring of water systems.

Key words: thermodynamically ordered environment, water, intermolecular compounds, clusters, entropy, biochemical processes.

Актуальність проблеми. Багато полеміки навколо терміну «структура води» так чи інакше пов’язані з абсурдною проблемою так званої «пам’яті води». Якщо виключити цей нав’язливий і ненауковий термін, то можна звернути увагу на те, що в останні роки наука зробила крок вперед у бік розуміння питань структурованості води. Актуальність таких досліджень пов’язана, насамперед із неспівставністю простої хімічної формули води, з одного боку, та різноманітністю її унікальних та «аномальних» властивостей – з іншого. Останнє, як результат сучасних квантово-механічних досліджень, пов’язане саме зі структурами молекул води, що змінюються, і підживлюється постійними новими результатами досліджень в цьому напрямку.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз останніх досліджень в області інтерпретації орієнтаційного порядку води (Israelachvili, 2011, pp. 15–16), наприклад, на гідрофільних поверхнях (Jurema, 1993, p. 1326),

всередині білкових порожнин (Kononov, 2014, pp. 1209–1213), та ін. дозволяє розглядати кластерну структуровану воду як предмет наших досліджень на предмет підтвердження або спростування наявності або спростування мобільних, але локально обмежених асоціацій молекул води іншими методами дослідження. Як впливає з досліджень (Laage, 2006, Montagnier, 2009, Xu, 2005), на кордонах власної межі розділу вода здатна організувати орієнтовані впорядковані шари, про що свідчить, наприклад, зміна провідності русла або деякі інші якості, що дозволяють стверджувати про існування локальної структури води.

Мета дослідження. Аргументувати існування короткоживучих молекулярних кластерів у структурі води термодинамічними методами.

Виклад основного матеріалу дослідження. Незважаючи на скептичну аргументацію щодо предмета дослідження, в даній роботі ми будемо оцінювати кластерну структуру води з позицій її ентропії, розуміючи зростання

цього показника, як стан неупорядкованості системи і її дезорганізації.

Прийmemo за відправну точку наступне. Вода складається з окремих молекул H_2O і численних скупчень подібних комбінованих молекул. Розрахунку підлягають системи, в яких послідовно та умовно: 100 % води складається з окремих молекул; 50 % води складається з окремих молекул, а решта – структуровані молекулярні системи; вода на 100 % складається зі структурованих молекулярних систем. Тривалість життя кластерів становить $10^{-12} \div 10^{-14}$ с. Тобто кластери здатні миттєво розпадатися, але в той же час молекули, що розпалися, готові відразу ж перейти до іншої конфігурації об'єднання в нові кластери. І так до нескінченності. Такі кластери не можуть не брати участь у формуванні унікальних властивостей води, яка при дуже простій власній формулі проявляє різноманітні вкрай аномальні та інші цікаві властивості. За деякими даними, у зв'язаному стані в кластері можуть перебувати до кількох сотень молекул води. Якщо прийняти цю гіпотезу, то звідси випливає висновок: ступінь структуровання води можна оцінити по її ентропії. Ентропія однієї молекули H_2O може значно відрізнятись від ентропії молекулярного кластера об'єднаних молекул.

Ми звернемося до загального правила термодинаміки, згідно з яким завжди структурована і впорядкована система має нижчу ентропію, ніж неупорядкована і менш організована система. Це правило повинно поширюватися як на воду, що складається з окремих і не пов'язаних між собою молекул H_2O , так і на кластери, що складаються з об'єднаних молекул води і миттєво виникають і розпадаються.

Методи та результати розрахунку термодинамічних параметрів структури води

За базову точку відліку візьмемо стандартну молярну ентропію молекули реальної рідкої води $S_{H_2O,l}^0 = 69.95 \pm 0.03$ Дж/(моль · К) з її миттєво виникаючими і такими, що розпадаються, H -пов'язаними агрегатами при 298 К і 1 бар.

Розглянемо умовні «типи» стану води: мономери (з одних молекул) і кластери фіксованих розмірів n молекул. Доля молекул, що входить до складу кластера означимо, як $f \in [0,1]$. Тоді число кластерів на 1 моль молекул: $N_m = (1 - f)$

N_A/n . Число мономерів: $N_m = (1 - f)N_A$. Кластери будуть розглядатися як взаємно нерозрізнені комплекси з внутрішнім коливним/обертальним внеском у модель.

Використовуючи в розрахунках комбінаторний (перестановочний) метод «склеювання» n молекул в нерозрізнені кластери, ми дещо «втрачаємо» в змісті від незнання характеру перестановок всередині кожного кластера. Але, в той же час, по Стірлінгу, ми отримуємо дуже просту оцінку втрати ентропії на кожен 1 моль впорядкованих молекул

$$\Delta S_{perm} \approx -R \cdot f \cdot [\ln(n) - 1]$$

з урахуванням ділення числа мікро станів на $n!$ на кожний кластер. Тут R – постійна газу. Параметр ΔS_{perm} лінійний по f і зростає по модулю з розміром кластеру n (згідно правилам статистичної механіки $\ln(n!) \approx n \ln(n)$).

Розглядаючи ентропію змішування «видів» (мономерів $\leftrightarrow$ кластерів), звернемо увагу на невеликий позитивний внесок, який виникає при змішуванні двох «видів» незалежних рухомих сутностей – мономерів і кластерів. Кількість «сутностей» (entities) на 1 моль молекул в даному випадку:

$$e_c = (1 - f) + f/n..$$

Мольні частки «сутностей» серед entities:

$$x_m = \frac{1-f}{e_c}, \quad x_c = \frac{f/n}{e_c}.$$

Тоді ідеальна ентропія змішування на 1 моль entities:

$$S_{mix, entities} = -R \cdot [x_m \ln(x_m) + x_c \ln(x_c)],$$

а в перерахунку на 1 моль молекул:

$$\Delta_{mix} = e_c \cdot S_{mix, entities}.$$

Цей внесок дуже малий, при великому n число «сутностей» майже не змінюється (тут кластери зустрічаються рідко), а при $f \rightarrow 1$ суміш стає «консультентною» (тут тільки кластери), і змішування зникає. Остаточна оцінка молярної ентропії (при 298 К, 1 бар):

$$S(f, n) \approx S_{H_2O,l}^0 + \Delta S_{perm}(f, n) + \Delta S_{mix}(f, n).$$

Слід зазначити, що це ідеалізована верхнєрівнева оцінка впливу кластеризації. Результати розрахунків наведені в таблиці 1.

Припускаючи базовий розмір одного умовного кластера $n = 200$ і показуючи

чутливість при $n = 100$ и $n = 300$ з вихідними константами $R = 8.3144626$ Дж/(моль · К), $S_{\text{H}_2\text{O},l}^0 = 69,91$ Дж/(моль · К), (NIST), ускладнено задачу і розглянемо її з урахуванням тонкої динаміки структурних з'єднань.

1. Динамічна факторизація (фактор часу) забезпечується введенням коефіцієнта $\phi(\tau)$ (частка «ефективного» впорядкування в межах кластера), який показує, яку частку часу насправді проводять молекули в кластерному стані відносно релевантної до ентропії/кореляції шкали $\phi(\tau) = \frac{\tau}{\tau + \tau_{\text{rel}}}$. Тут τ – термін існування кластера (10^{-14} – 10^{-12} с); τ_{rel} – характерний час релаксації/переорієнтації водної зв'язки (оцінково приймаємо $\tau_{\text{rel}} = 1 \cdot 10^{-12}$ с у відповідності до понять динаміки H -зв'язків і «jump» механізму). Ця форма дає $\phi \rightarrow 0$ для дуже швидких розпадів і $\phi \rightarrow 1$ для стабільних кластерів. Функціональна форма, це розумний приблизний вибір, і, як показує аналіз, інші гладкі ваги дадуть аналогічні якісні висновки.

2. Оскільки умови створення кластерів пов'язують з низькочастотними колективними модами, коли втрачається частина незалежності локальних librational/rotational ступенів стану молекули, то молярну «внутрішню» корекцію ми апроксимуємо у вигляді

$$\Delta S_{\text{int}}(f, n) = f \cdot s_{cl}.$$

Тут: s_{cl} – ентропія (Дж/(моль · К)), що відноситься до «молекули», пов'язаної зі створенням кластеру (модельно прийнята, як пропорційна $(-R \cdot \gamma \cdot \ln(n))$). У цій додатковій частині параметр $\gamma \ll 1$ кодує невеликий відносний ефект зміни локальної динаміки на одну молекулу. При розрахунках беремо умовно $\gamma = 0.02$, $\tau_{\text{rel}} = 1 \cdot 10^{-12}$ с., розрахунковий час існування кластера: $1 \cdot 10^{-12}$, $1 \cdot 10^{-13}$, $1 \cdot 10^{-14}$ с. Внутрішня динаміка кластерів (корекція моделі через $\gamma = 0.02$), як показали подальші розрахунки, дає невеликий додатковий внесок у зміну ентропії (0.4–0.9 Дж/(моль · К), при $f = 0.5$ – 1.0), тобто базисна величина визначається домінуючою комбінаторною перестановкою, а внутрішня «м'яка» динаміка – коригує порядок одиниць Дж/(моль · К).

3. Загальна скоригована молярна ентропія (див. табл. 1):

$$S(f, n, t) = S^0 + \phi(\tau)[\Delta S_{\text{perm}}(f, n) + \Delta S_{\text{int}}(f, n) + \Delta S_{\text{mix}}(f, n)].$$

Початкові суми (без ваги ϕ) для $n = 200$:

– при $f = 0.5$: $\Delta S_{\text{perm}} + \Delta S_{\text{mix}} + \Delta S_{\text{int}} \approx -18,1786$ Дж/(моль · К);

– при $f = 1.0$: сумарно ≈ -36.6191 Дж/(моль · К).

Наступний розрахунок проводиться з уточненням розподілу розмірів кластерів $P(n)$, щоб сума з сумою n з ваговими коефіцієнтами $\phi(\tau(n))$ і $f(n)$ дала більш точні результати для зміни загальної ентропії води (табл. 1). Відзначимо досить високу чутливість ентропії до розмірів кластера:

– при $n = 100$: $S_{f=0.5} \approx 55,16$; $S_{f=1} \approx 39,93$ Дж/(моль · К);

– при $n = 300$: $S_{f=0.5} \approx 50,45$; $S_{f=1} \approx 30,80$ Дж/(моль · К) – до 30 %.

Тобто, чим більше n , тим сильніше «штраф» $-R \cdot f \cdot [\ln(n) - 1]$ і тим нижче кінцева ентропія.

Наприклад, для гіпотетичного і невизначеного 912-молекулярного кластера S . Зеніна, розрахункове значення ентропії мало б бути в діапазоні від $S_{912,f=0.5} = 31,85$ Дж/(моль · К) до $S_{912,f=0.8} = 24,33$ Дж/(моль · К), тобто майже в три рази менше, ніж стандартна ентропія води.

Таким чином, навіть чисто комбінаторна стратифікація (що включає динаміку тонких зв'язків і з урахуванням розподілу розмірів кластерів) може дати певне зниження S при збільшенні f і n . Це узгоджується з основним принципом термодинаміки «більш впорядкована система пов'язана з меншою ентропією». Вклад від ідеального змішування ΔS_{mix} – десятичні частки Дж/(моль · К) і вона не компенсує комбінаторну втрату за рахунок «склеювання». В реальній воді кластери живуть піко секунди, а «структура» є сильно динамічною завдяки миттєвим перезборкам H -зв'язків і «jump-reorientation», що відповідає саме миттєву впорядкованість.

При тривалості життя кластерів порядку $1 \cdot 10^{-12}$ с, що можна порівняти з часом релаксації локальної сітки водних з'єднань (Ху, 2019, рр. 6), динамічна поправка для внутрішньо кластерних з'єднань залишається значною: при $f = 0.5$ сумарна молярна ентропія знижується до $\approx 60,9$ Дж/(моль · К) (14,7 %), а при повній «склеїці» ($f = 1$) – до $\approx 51,6$ Дж/(моль · К) (35 %). Це помітне зниження в порівнянні зі стандартним $S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = 69,91$ Дж/(моль · К). При дуже коротких інтервалах життєвого циклу кластера (10^{-13} – 10^{-14} с) ефект термодинамічного впорядкування практично зникає. Системи швидко

Таблиця 1

Варіанти розрахунку термодинамічного стану води при різних комбінаціях молекул мономерів і кластерних угруповань

Варіант		Доля в кластерах, f		$\Delta S_{perm}(f, n)$, Дж/моль · К	$\Delta S_{mix}(f, n)$, Дж/моль · К	$S(f, n)$, Дж/моль · К		
100 % мономер		0,0		0,000	0,000	69,91		
50 % молекул у кластерах		0,5		-17,869	+0,131	52,17		
100 % молекул у кластерах		1,0		-35,738	0,000	34,17		
З урахуванням тонкої динаміки всередині кластерів								
Доля в кластерах, f		$\tau(c)$	$\varphi(\tau)$	Сума (без φ) ΔS , Дж/моль · К	Скорегований $\Delta S_{eff} = \varphi \cdot \Delta S$, Дж/(моль · К)	$S(f, n, \tau) = S^0 + \Delta S_{eff}$, Дж/моль · К		
0,5		$1 \cdot 10^{-12}$	0,50	-18,1786	-9,08	60,86		
0,5		$1 \cdot 10^{-13}$	0,0909	-18,1786	-1,65	68,30		
0,5		$1 \cdot 10^{-14}$	0,00990	-18,1786	-0,17	69,77		
1,0		$1 \cdot 10^{-12}$	0,50	-36,6191	-18,3	51,64		
1,0		$1 \cdot 10^{-13}$	0,0909	-36,6191	-3,32	66,62		
1,0		$1 \cdot 10^{-14}$	0,00990	-36,6191	-0,36	69,59		
З урахуванням розподілу по розмірам кластерів								
Total f	Моном. $f_{\text{моном}}$, с	E , с/моль	φ_{mix}	$\Delta S_{perm_{eff}}$, Дж/(моль · К)	$\Delta S_{int_{eff}}$, Дж/(моль · К)	$\Delta S_{mix_{eff}}$, Дж/(моль · К)	$\Delta S_{total_{eff}}$, Дж/моль · К	S_{final} , Дж/моль · К
0,0	1,0	1,000	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	69,91
0,5	0,5	0,504	0,04	-1,5721	-0,2544	-0,1140	-1,9405	68,01
1,0	0,0	0,005	0,1	-16,4444	-1,4534	-0,8745	-18,7722	51,18

перемішуються, впорядкованість «усереднюється», а ентропія близька до $S_{H_2O(l)}^0$.

Тому прийнято, що для зниження ентропії необхідно: або а) – кластери з тривалістю $\geq 10^{-12}$ с, або б) – велика частка молекул у кластерах ($f \approx 0,5-1$) (Pollack, 2013, pp. 77–85). Якщо кластери надзвичайно флюктуаційні ($\tau \ll 10^{-13}$ с), термодинамічна різниця з неізолюваними молекулами буде невеликою і важко реалізованою для вимірювань стандартними методами.

При обраній моделі розподілу молекул в кластері (лонг нормальне $P(n)$ з медіаною 200 і $\sigma_{ln=0,5}$) і вибраними динамічними параметрами ($\tau(n) = 10^{-12}(n/200)^{0,5}$, $\tau_{rel} \geq 10^{-12}$, $\gamma = 0,02$) підсумкова молярна ентропія (див. таблицю 1) для:

– $f = 0.0$ (всі молекули – мономерні) залишається на рівні $S_0 = 69.91$ Дж/(моль · К);

– $f = 0.5$ (половина молекул приймає участь у кластерах що розподілені по $P(n)$) – $S \approx 68.01$ Дж/(моль · К) із зменшенням ≈ 1.90 Дж/(моль · К) відносно $S_{H_2O(l)}^0$). Більша частина маси кластерів припадає на великі n (близько сотень), але при $f = 0,5$ ефективна φ_{mix} (зважена за внеском entities) виявилася малою ($\sim 0,039$), тому внески $\Delta S_{perm,eff}$ і $\Delta S_{int,eff}$ сильно редуцировані в порівнянні з «загальним» (статичним) випадком, який ми раніше розглядали без розподілу в динаміці;

– $f = 1.0$ (всі молекули в кластерах за розподілом) – $S \approx 51.18$ Дж/(моль · К) (велика знижка ≈ -18.73 Дж/(моль · К)). Доля entities сильно падає ($e_c \approx 0.005$), φ_{mix} вище (~ 0.098) і сумарний ефект стає крупнішим ($S_{final} \approx 51.2$ Дж/(моль · К)), аналогічно попередній оцінці для повного склеювання, але з відмінностями через розподіл розмірів і $\varphi(n)$.

Бенчмаркінг. Доказом відомих молекулярних і квантово-механічних експериментальних досліджень варіантів стану води, в яких передбачається існування кластерів, можуть бути розрахункові значення ентропії різних кластерних структур у складі води, які не збігаються зі стандартними значеннями. Це може стати аргументом для актуалізації гіпотези про кластеризацію води як об'єктивної форми її існування. У якості такої роботи розглянемо статтю А. Токмачева, А. Хонгрева та Р. Дронковського (Tokmachev, 2010, 385–386), де на основі квантово-хімічного аналізу можливих конфігурацій водневих мереж у кластері $(H_2O)_{20}$ були отримані статистичні дані щодо квантово-механічних та термодинамічних властивостей просторової та електронної структури молекулярних кластерів, виходячи з характеру кооперативності водневих зв'язків та співвідношення структура-властивість. Крім

того, будемо посилалися на експериментальні роботи авторів (Israelachvili, 2011, Jurema, 1993, Kononov, 2014, Laage, 2006), в яких, в тій чи іншій мірі, будуть наводитися непрямі аргументи на користь термодинамічних параметрів як критеріїв структурування і кластеризації води в самих різних системах. Тим більш, як показує практика, що пограничні режими в будь-яких системах завжди дають цікаві і завжди обґрунтовані результати.

Звернемося до граничного режиму інтерфейсу стану води на межі розділу між фазного поля з орієнтацією молекул води (Kononov, 2014, pp. 1210–1213) (див. таблицю 1). За основу взяті авторські параметри, що вказують на наявність сильного такого між фазного поля ($0,1-1 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$), що спостерігається через фазовий кут $\chi^{(2)}$ і C_{dl} (табл. 2). Оцінка ступеня зниження орієнтаційної ентропії води в при поверхневому впорядкованому шарі води, яка пов'язана зі зміною електропровідності каналу, може бути підтвердженням існування локального структурування води. Але цей ефект обмежений тільки експериментальним інтерфейсом і не поширюється на весь обсяг.

Індекс впорядкованості гідратації білків ($w\text{NOE}/w\text{ROE}$, T_1/T_2), визначений за допомогою NMR-спектроскопії, також підтверджує існування структурних доменів води, пов'язаних з макромолекулами (табл. 3). В основу

покладено різний поздовжній (T_1) і поперечний (T_2) час релаксації доменів H_2O і кореляції в гідратних оболонках білків в порівнянні з водою за об'ємом. При цьому структурованість носить динамічний характер, а структурована, таким чином, вода в гідратному шарі швидко обмінюється молекулами з «вільною» водою.

Спостережувані авторами, і такі, що відрізняються у часі релаксації і кореляції, в гідратних оболонках білків в порівнянні з водою в об'ємі, підтверджують існування структурних доменів води, пов'язаних із макромолекулярними об'єднаннями. Засвоюване розрахункове значення ентропії для таких структурних доменів в прикордонному шарі $S(f, n, t) \approx 64,3 \div 68,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, яке не значно відрізняється від стандартного значення ($2,8 \div 8,7 \%$).

Мезоскопічну впорядкованість молекул води в проміжних масштабах, коли передбачувані стійкі молекулярні кластери з розмірами більшими за випадкові флуктуації, але не вищими за розмір кристала, підтверджують дослідження з робіт (He, 2018, Shen, 2006). Тим не менш, структурована вода – це далеко не «четвертий стан речовини», а сукупність коротко існуючих локальних скупчень і доменів з підвищеною впорядкованістю мережі водневих зв'язків, що виникають в конкретних умовах, а саме, на межах розділу, в гідратних шарах, в сильних полях, на що натікає спектроскопія (NMR, FTIR, фемтосекундна

Таблиця 2

**Дані спектроскопії та термодинаміки на межі розділу PS-SFG $\leftrightarrow$ провідність
(з урахуванням даних (Kononov, 2014, pp. 1211–1218))**

Параметр	Контроль $\chi^{(2)}$	Контроль $\chi^{(2)}$	Очікуваний зсув, 0V	Ефект розміру (d)	$S(f, n, t)$ Дж/(моль)	Примітка
Фазовий кут, $\chi^{(2)}$	0 V	0 V	5–15 %	0,6–1,0	$S_{\xi^{(2)}} = 66,87$	Зв'язок із зарядом інтерфейсу
Провідність каналу	pH 7,4	pH 7,4	+10–40 %	0,7–1,1	$S_p = 60,11$	Зі збереженням іонної сили
EIS C_{dl}	0 V	$\pm 0,4 \text{ V}$	+10–30 %	0,6–0,9	$S_{c_{dl}} = 64,55$	Ємність подвійного шару

Таблиця 3

**Систематизація результатів експерименту з NMR гідратацією $\leftrightarrow$ каталітичного агента
(за даними робіт (Israelachvili, 2011, Jurema, 1993, Kononov, 2014))**

Параметр	WT	Варіант	Очікуваний зсув, %	D	Примітка
Локальна метрика $w\text{NOE}(\text{ROI})$	–	Гідрофільність	+10–30	0,6–1,0	Уповільнення гідратації
Число оборотів ферменту, k_{cat}	–	Гідрофільність	+5–20	0,5–0,8	Спрямована кореляція
Константа Міхаеліса, K_M	–	Гідрофільність	–5–15	0,4–0,7	Зі збереженням структури білка
Каталітична ефективність ферменту, k_{cat}/K_M	–	Гідрофільність	+10–40	0,7–1,1	Цільова функціональна метрика

динаміка), у поверхні білків, мембран, нуклеїнових кислот. Далеко неточні вихідні дані, представлені в паліативних дослідженнях EZ-зон Поллака (Exclusion Zone) (Pollack, 2013, pp. 117–131) дають декілька перебільшені результати про зміну ентропії для води $S(f) \approx 39,8 \div 49,1$ Дж/(моль · К). Тим не менш, тенденцію до зниження ентропії для структурних об'єднань в таких EZ-зонах можна вважати обґрунтованою, тому що навіть при n_{var} і τ_{var} , значення розрахункової ентропії такої суміші $S(f, n, t) \leq 66,8 \cdot (4,3 \% \text{ від } S^0)$.

Таким чином, систематизація лише таких окремих досліджень може надати можливості для більш ґрунтовного аналізу ефекта кластерного структурування води.

Для цього розглянемо модель, на основі закономірностей, що описані в роботі (Pathria, 2011, pp. 72–77, р. 421) де вода представлена у вигляді жорсткого диполя з фазовим кутом і моментом μ в електричному полі E .

Орієнтаційний статистичний інтеграл тут обчислюється як

$$Z_{\Omega} = 4\pi \frac{\sin \xi}{\xi}, \text{ де } \xi = \mu E / (kT).$$

Вільна енергія:

$$F_{\Omega} = -kT \ln(Z_{\Omega}),$$

ентропія:

$$S_{\Omega} = -\partial F_{\Omega} / \partial T.$$

Зменшення орієнтаційної ентропії щодо ізотропного випадку:

$$\Delta S_{\Omega}(\xi) = k \cdot N_A \cdot \left[\ln \left(\frac{\sinh \xi}{\xi} \right) - \xi \frac{d}{d\xi} \ln \left(\frac{\sinh \xi}{\xi} \right) \right],$$

Дж/(моль · К).

Змішана (системна) молярна ентропія при цьому:

$$S_{mix} = f \cdot (S_{bulk} + \Delta S_{\Omega}) + (1 - f) \cdot S_{bulk},$$

Дж/(моль · К)

Ефективний диполь води в моделі розглядається в конденсованій фазі $\mu = 2,9D$ (типіві оцінки 2,6–3,1D) і міжфазному електричному полі, що відповідає зсуву потенціала $\pm 0,4$ V приблизно на нанометр (такі значення характерні для міжфазної ЕДС). Товщина при поверхневого впорядкованого шару приймається $h_{int} = 1$ nm. Розрахунковим чином отримуємо

- при полі $E = 0,4$ V nm⁻¹; і $\mu = 2.9$: $\xi \approx 0,94$; $\Delta S_{\Omega} \approx -1.13$ Дж/(моль · К);
- чутливість до μ : $2.6\text{--}3.1 D \rightarrow \Delta S_{\Omega} \approx -0.92 \div -1.27$ Дж/(моль · К);
- для довідника по полю: $E = 1,0$ V nm⁻¹ дає $\Delta S_{\Omega} \approx -3.7$ Дж/(моль · К); $E = 2,0$ V nm⁻¹ дає $\Delta S_{\Omega} \approx -10,3$ Дж/(моль · К).

І далі:

- при $E = 0,0145$ V nm⁻¹ – $S_{\Omega} \approx -0,00161$ Дж/(моль · К);
- при $E = 0,08$ V nm⁻¹ – $S_{\Omega} \approx -0,04885$ Дж/(моль · К);

Результати розрахунків наведені в таблиці 4.

Порівняння зі стандартною молярною ентропією рідкої води при 298 К:

Таблиця 4

Розрахункові дані для оцінки структурних властивостей молекулярних асоціацій води в електричному полі з урахуванням експериментальних даних (Israelachvili, 2011, Wang, 2024)

$E, \text{ V nm}^{-1}$	$w, \text{ nm}$	S_{mix} Дж/(моль · К)	Нотатки, Аргументація
0,4	2,0	68,7735	1. Локальна знижена ентропія води є істотним аргументом на користь кластерної/орієнтаційної структури в інтерфейсі, навіть, якщо сумарний системний S змінюється слабо. 2. Для «помірних» полів, які впливають з типових ємностей і малих ξ , ефект упорядкування практично нульовий. Тому наявність помітного зниження ентропії вимагає або великих поверхневих потенціалів (від десятків до сотень мВ) при малій дебаївській довжині (малі λ , D), або безпосереднього прикладання великих потенціалів через нанорозмірну щілину
	10,0	69,6747	
	100,0	69,8775	
$\approx 0,0145$	2,0	69,89839	3. При реалістичних параметрах поля, отриманих з типових C_{dl} і ζ , втрати орієнтаційної ентропії поверхні розділу води малі (мілі- і соті частки Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹), і системний ефект дуже малий. Однак при сильних локальних полях (порядку 0,1–1 В · нм ⁻¹ , які можливі на гостро заряджених/наноструктурованих поверхнях) орієнтаційна ентропія інтерфейсної води падає на $\sim 5\text{--}10$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹ – цього достатньо, щоб локально стверджувати, що вода впорядкована, і підтримувати аргумент про кластерну структуру на межі розділу
	10,0	69,89968	
	100,0	69,899968	
0,08	2,0	69,85115	
	10,0	69,89023	
	100,0	69,89902	

$S_{\text{H}_2\text{O}(l),298}^0 = 69,91 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ показує що в при поверхневому шарі, де діє міжфазне поле порядку $0,4 \text{ V nm}^{-1}$, орієнтаційна ентропія води нижча за стандартну приблизно на $1 \div 1,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (тобто $\sim 1,5 \div 2 \%$ відносно 69,91). Це відповідає аргументу про локальне впорядкування (кластероподібність) на межі розділу і узгоджується зі спостережуваною чутливою полярною орієнтацією молекул води ($\chi^{(2)}/SFG$) (Wang, 2024, PDF: pp. 4–6). У сильному електричному полі відношення такої ентропії до стандартного значення для води може досягати 14,7 %, що об'єктивно вказує на наявність у такій воді складних молекулярних структур.

Для полів, ближчих до $1\text{--}2 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ (що можливо у вузьких наноканалах на заряджених поверхнях), зниження ентропії може досягати $3 \div 10 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, що вже значно (на $5 \div 17 \%$ від $S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0$). Але змішана ентропія води в системі буде зменшуватися пропорційно частці приповерхневої фази; якщо такої води буде небагато, то системний ефект буде невеликим. Оцінка величини поля $10^8 \div 10^9 \text{ Vm}^{-1}$ і величини орієнтаційної ентропії в межах $68,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ в міжфазіях і в ЕДС підтверджено в сучасній літературі (Bard, 2001, Damon, 2011).

Висновки і перспективи подальших досліджень.

1. У сучасних наукових дослідженнях структурована вода представлена мікросередовищем, в якій молекули води в сукупності своїх взаємодій демонструють короткочасний

і нестійкий просторовий порядок, який відрізняється від статистично ізотропного розподілу молекул H_2O у звичайній рідкій фазі. Ця впорядкованість може проявлятися спрямовано, поступально і динамічно.

2. Термодинамічна інтерпретація якостей структурованої води показує, як в розрахунковому, так і в експериментальному варіантах здатність до її кластерної самоорганізації, але це явище виражено дуже слабо і може претендувати на критеріальні якості по відношенню до цієї властивості, як це обґрунтовано, тільки в граничних областях окремих біологічних систем.

3. При часі життя кластера більше $1 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ динамічна поправка на внутрішньо кластерні зв'язки залишається значною: при 50 % агрегації кластерів сумарна молярна ентропія знижується до $\approx 60,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (14,7 %), а при гіпотетично повній агрегації – до $\approx 51,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (35 %). Це помітне зниження в порівнянні з $S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0$. З дуже короткими інтервалами життєвого циклу кластера ($\leq 10^{-13} \div 10^{-14} \text{ с.}$) ефект термодинамічного впорядкування практично зникає. Системи швидко переміщуються, впорядкованість «осереднюється», а ентропія близька до $S_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0$.

4. Показано, що структурована вода на межі з біологічними системами являє собою більш термодинамічно впорядковане середовище, для якого існують короткоживучі молекулярні кластери, які є стабільними поблизу біомолекул і впливають на біохімію, електричні процеси та механіку органічних взаємодій.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed. Academic Press, London, 2011. 674 p.
2. Jurema M. J., Kirschner K. N., Shields G. C. Modeling of magic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ with the PM3 quantum-mechanical method. Journal of Computational Chemistry. New-Work, 1993. pp. 1326–1332.
3. Konovalov A. I., Ryzhkina I. S. Highly diluted aqueous solutions: formation of nanoassociates and their properties. Journal of Solution Chemistry. New-Work, 2014. Vol. 43, No. 3. pp. 1207–1226.
4. Laage D., Hynes J. T. A molecular jump mechanism of water reorientation. Science. Washington, 2006. Vol. 311. pp. 832–835.
5. Montagnier L., Aïssa J., Ferris S., Montagnier J.-L., Lavallée C. Electromagnetic signals are produced by aqueous nanostructures derived from bacterial DNA sequences. Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences. Beijing, 2009. Vol. 1, No. 2. pp. 81–90.
6. Xu X., Shen Y. R., Tian C. Phase-sensitive sum frequency vibrational spectroscopic study of air/water interfaces: H_2O , D_2O , and diluted isotopic mixtures. The Journal of Chemical Physics, Vol. 150, New York, 2019. PDF: 12 p.
7. Pollack G. H. The Fourth Phase of Water: Beyond Solid, Liquid, and Vapor. Olympia Publishing, Seattle, 2013. pp. 1–256.
8. Tokmachev A. M., Tchougréeff A. L., Dronskowski R. Hydrogen-bond networks in water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{20}$: an exhaustive quantum-chemical analysis. ChemPhysChem. Weinheim, 2010. Vol. 11. pp. 384–388.

9. He X., Zhou Y., Wen X., Shpilman A.A., Ren Q. Effect of Spin Polarization on the Exclusion Zone of Water. *J. Phys. Chem. B*, Washington, 122, 2018. pp. 8493–8502.
10. Shen Y. R., Ostroverkhov V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces. *Chemical Reviews. Washington*, 2006. Vol. 106, No. 4. pp. 1140–1154.
11. Pathria R. K., Beale P. D. *Statistical Mechanics*, 3rd edn., Elsevier, Amsterdam, 2011. 745 p.
12. Wang A., Pollack G. H. Exclusion-zone water inside and outside of plant xylem vessels. *Scientific Reports. London*, 2024. 14. 12071. (PDF: pp. 1–8).
13. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Wiley, New York, 2001. pp. 29–33.
14. Damon B. M., Buck A. K., Ding Z. Diffusion-tensor MRI-based skeletal muscle fiber tracking. *Imaging in Medicine. London*, 2011. Vol. 3. pp. 675–687.

REFERENCES:

1. Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed.* London : Academic Press, 647.
2. Jurema, M. J., Kirschner, K. N., & Shields, G. C. (1993). Modeling of magic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ with the PM3 quantum-mechanical method. *Journal of Computational Chemistry*. 1326–1332.
3. Kononov, A. I. & Ryzhkina, I. S. (2014). Highly diluted aqueous solutions: formation of nanoassociates and their properties. *Journal of Solution Chemistry*. 43(3). 1207–1226.
4. Laage, D. & Hynes, J. T. (2006). A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*. 311. 832–835.
5. Montagnier, L., Aïssa, J., Ferris, S., Montagnier, J.-L. & Lavallée, C. (2009). Electromagnetic signals are produced by aqueous nanostructures derived from bacterial DNA sequences. *Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences*. 1(2). 81–90.
6. Xu, X., Shen, Y. R. & Tian, C. (2019). Phase-sensitive sum frequency vibrational spectroscopic study of air/water interfaces: H_2O , D_2O , and diluted isotopic mixtures // *The Journal of Chemical Physics*. 150, 12.
7. Pollack, G. H. (2013). *The Fourth Phase of Water: Beyond Solid, Liquid, and Vapor. Olympia Publishing*, 1–256.
8. Tokmachev, A. M., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. (2010). Hydrogen-bond networks in water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{20}$: an exhaustive quantum-chemical analysis. *ChemPhysChem*, 11, 384–388.
9. He, X., Zhou, Y., Wen, X., Shpilman, A. A. & Ren, Q. (2018). Effect of Spin Polarization on the Exclusion Zone of Water. *J. Phys. Chem. B*, 122, 8493–8502.
10. Shen, Y. R. & Ostroverkhov, V. (2006). Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces. *Chemical Reviews*. 106(4), 1140–1154.
11. Pathria, R. K. & Beale P. D. *Statistical Mechanics*, 3rd edn., Amsterdam: Elsevier, 2011. 745 p.
12. Wang, A. & Pollack, G. H. (2024). Exclusion-zone water inside and outside of plant xylem vessels. *Scientific Reports*. 14:12071, 1–8.
13. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Wiley, 29–33.
14. Damon, B. M. & Buck, A. K., Ding Z. (2011). Diffusion-tensor MRI-based skeletal muscle fiber tracking. *Imaging in Medicine*. 3, 675–687.

Дата надходження статті: 30.09.2025

Дата прийняття статті: 22.10.2025

Опубліковано: 30.12.2025