



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Ústav fyzikální chemie

Struktura a neobvyklé vlastnosti vody

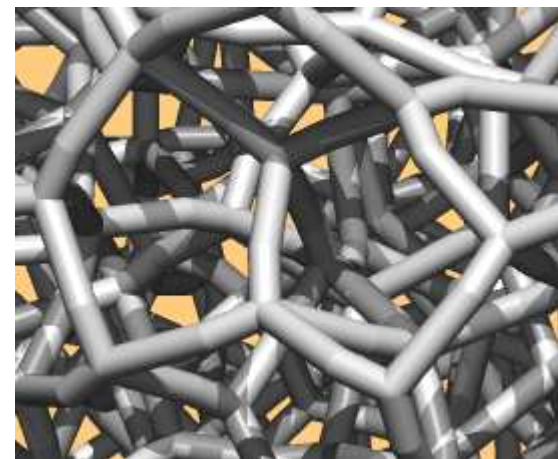
Jiří Kolafa

jiri.kolafa@vscht.cz

www.vscht.cz/fch/cz/lide/Jiri.Kolafa.html

Plán

- Anomálie vody
- Co je a jak se stanovuje struktura
- Vsuvka: molekulární simulace
- Vysvětlené anomálie



Voda vykazuje překvapující řadu fyzikálních vlastností, některé zjevně jedinečné, které slouží k definici její neobvyklé „osobnosti“.

F. H. Stillinger
Adv. Chem. Phys. 31, 1 (1975)

Voda vykazuje překvapující řadu fyzikálních vlastností, některé zjevně jedinečné, které slouží k definici její neobvyklé „osobnosti“.

F. H. Stillinger

Adv. Chem. Phys. 31, 1 (1975)

Stalo se populárním zdůrazňovat „anomální“ aspekt vlastností vody. Tato móda směřuje k zakrytí faktu, že tyto „anomálie“ jsou většinou pouze malými odchylkami od normálních vlastností asociujících kapalin.

C. M. Davis & J. Jarzynski

ve sborníku Water and Aqueous Solutions

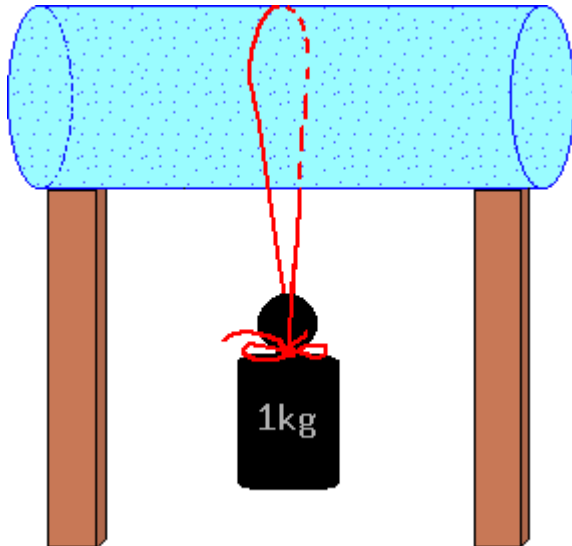
(red. R. A. Horne), Wiley, NY (1972)

Pozn.: asociující kapalina = mající vodíkové vazby

Anomálie: led plave na vodě

4/44
voda

- hustota ledu : hustota vody = 11 : 12
- poměrně vzácné (prvky: Ge, Bi, Ga, Pu, Ce)
- při zvýšení tlaku teplota tání klesá (do $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ při 210 MPa)
- tlak 25 MPa po zmrznutí vody v uzavřené nádobě (ledová bomba)
- „regelace“ ledu



Anomálie: těžký led neplave na lehké vodě

5/44
voda

Obyčejný led při teplotě tání (0 °C): 0.9167 g cm⁻³

Těžký led při teplotě tání (3.8 °C): 1.0177 g cm⁻³

$$0.9167 \text{ g cm}^{-3} \times \frac{16 + 2 \times 2}{16 + 2 \times 1} = 1.0186 \text{ g cm}^{-3}$$

Mean Ocean Water: 0.015% D

$$t = \frac{(adQ_{\text{tání}})^2 \rho_{\text{led}}}{\lambda mgT_{\text{tání}} \left(\frac{1}{\rho_{\text{led}}} - \frac{1}{\rho_{\text{voda}}} \right)}$$

t = čas

λ = tepelná vodivost drátu

m = hmotnost závaží

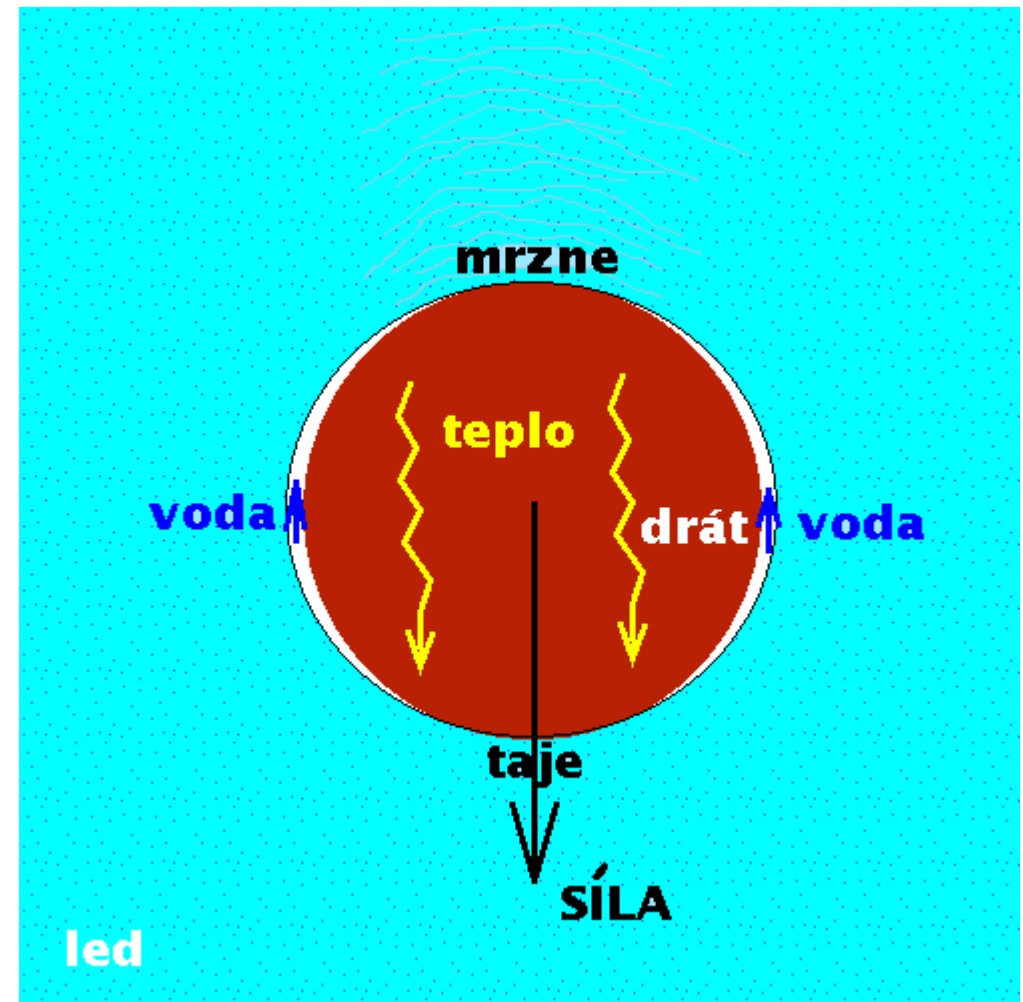
$Q_{\text{tání}}$ = skup. teplo tání
(na 1 hmotnosti)

a = průměr ledu

d = průměr drátu

ρ = hustota

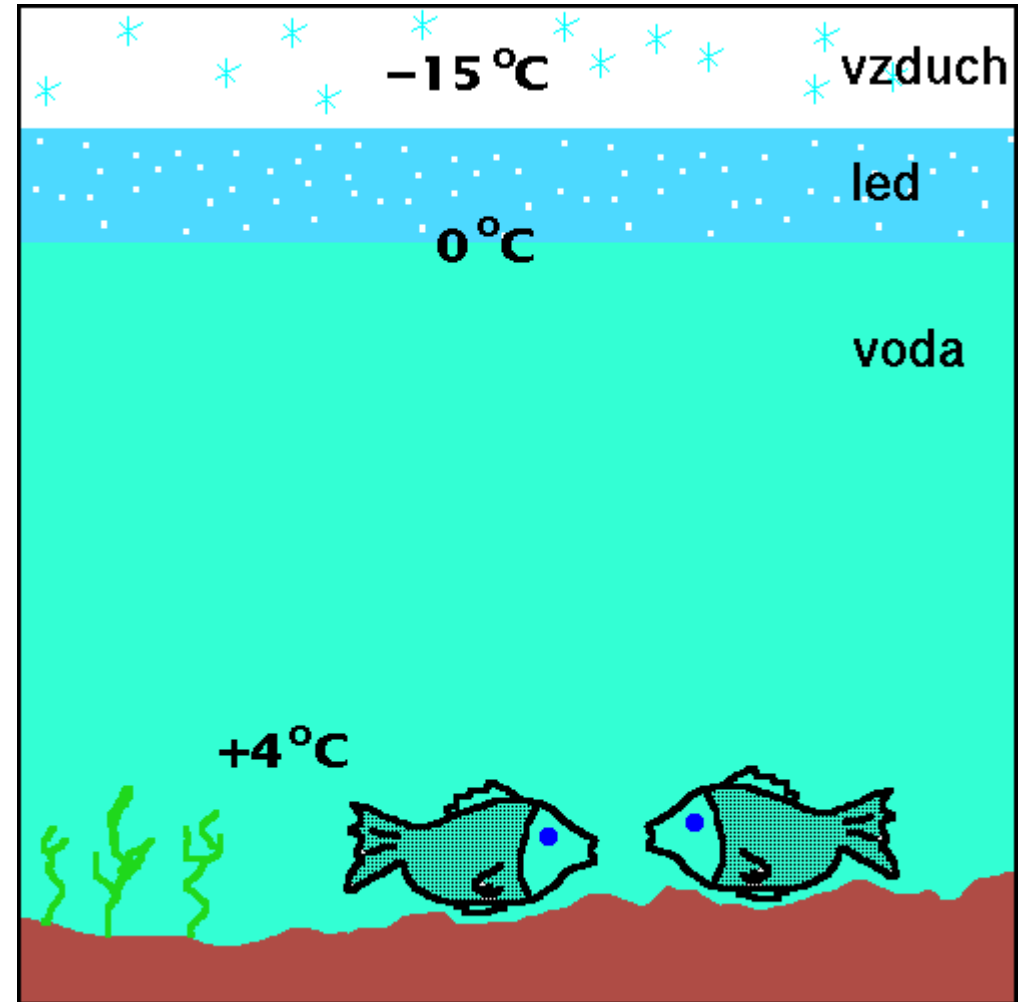
g = tíhové zrychlení



Anomálie: Studená voda ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) plave na teplejší ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

7/44
voda

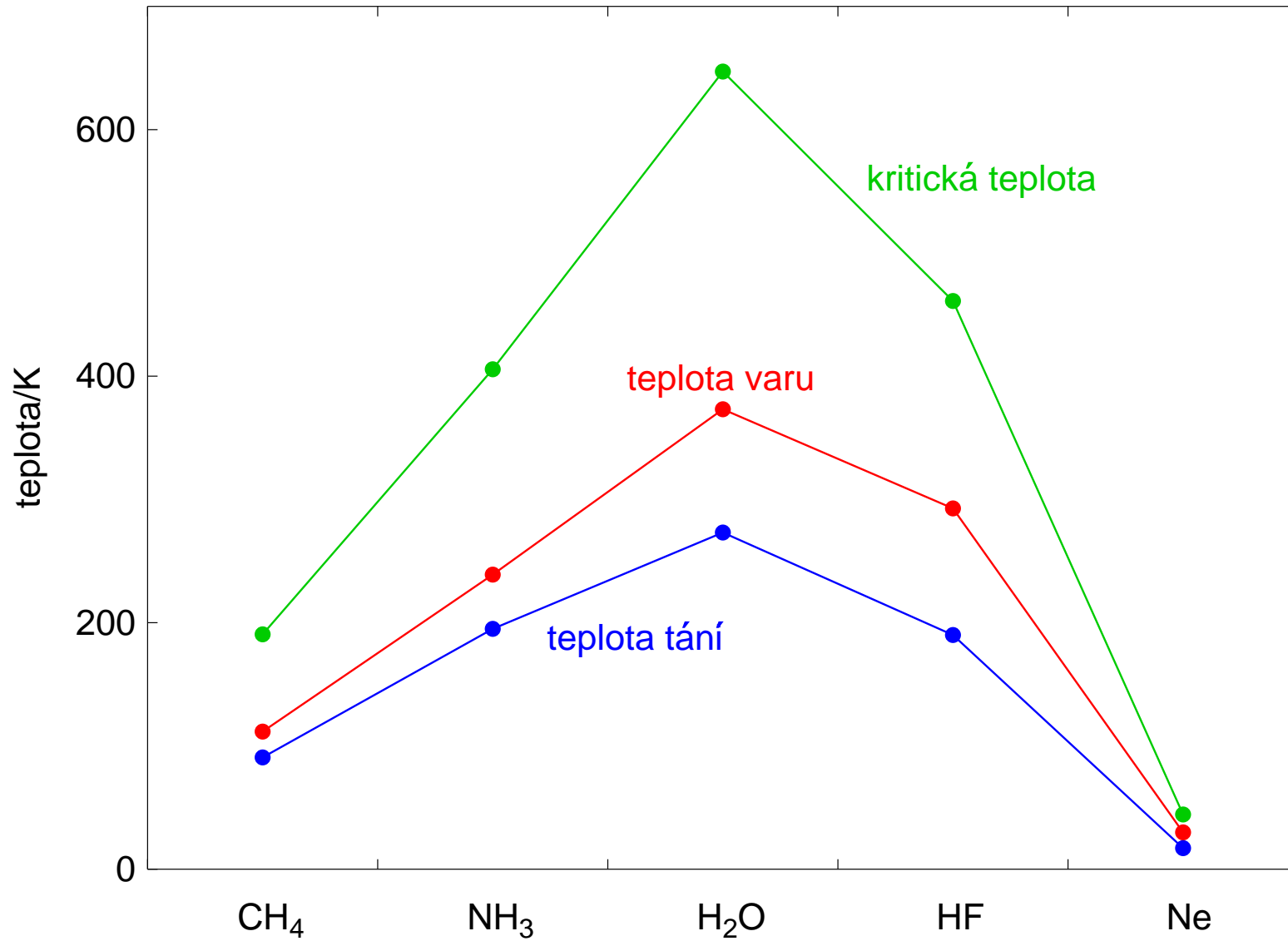
- maximum hustoty při $3.98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (těžká voda: $11.19\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- zcela unikátní chování
- mizí za vysokých tlaků
- rybníky zamrzají odshora



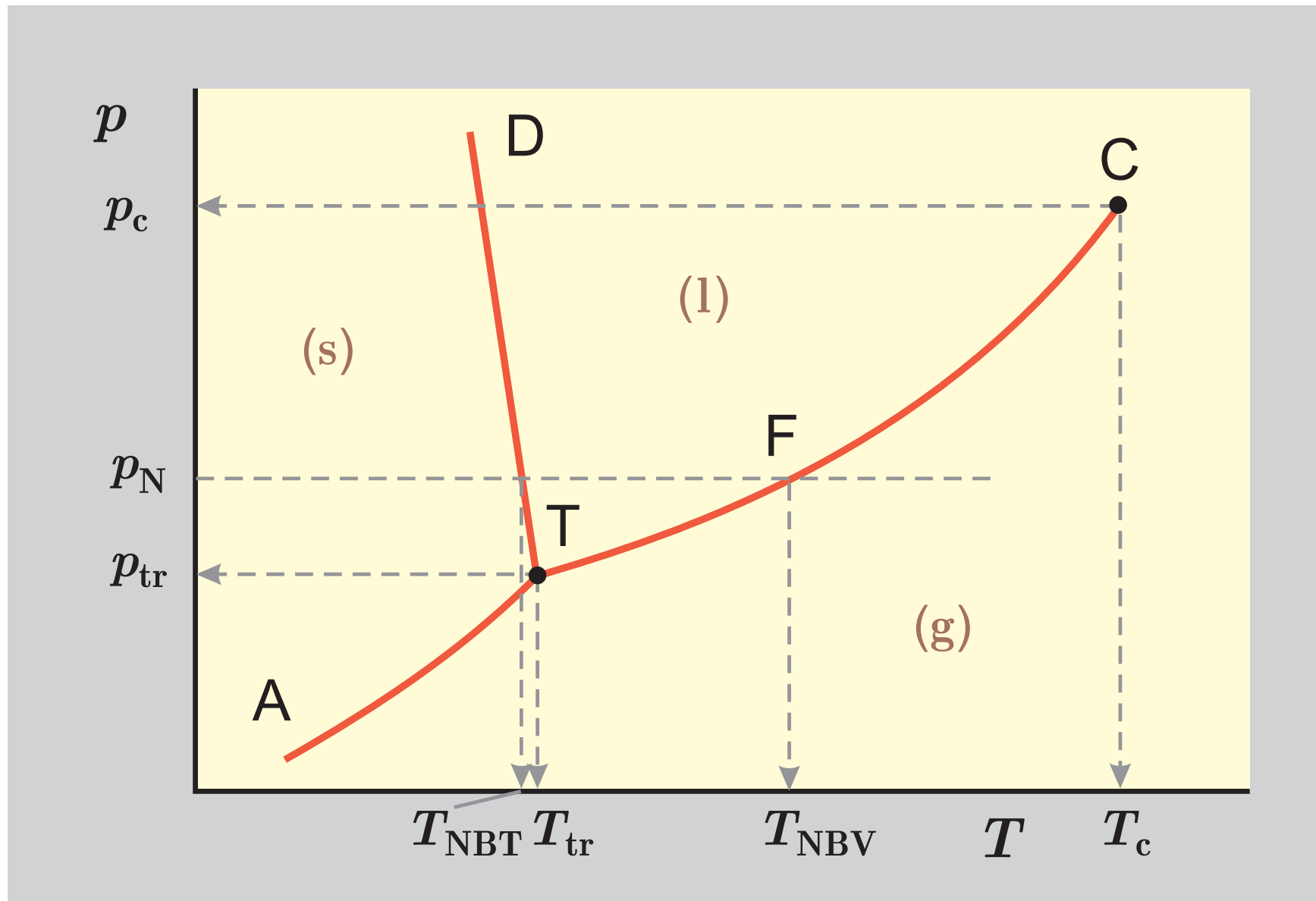
- vysoké body tání a varu
podobné látky jsou plyny (H_2S , NH_3 , HF : $t_{\text{varu}} = 19^\circ\text{C}$)
- velká tepelná kapacita v porovnání s ostatními látkami (ale NH_3 , aj.)
- velká tepelná kapacita v porovnání s ledem a párou

Porovnání teplot tání a varu – el. struktura

9/44
voda

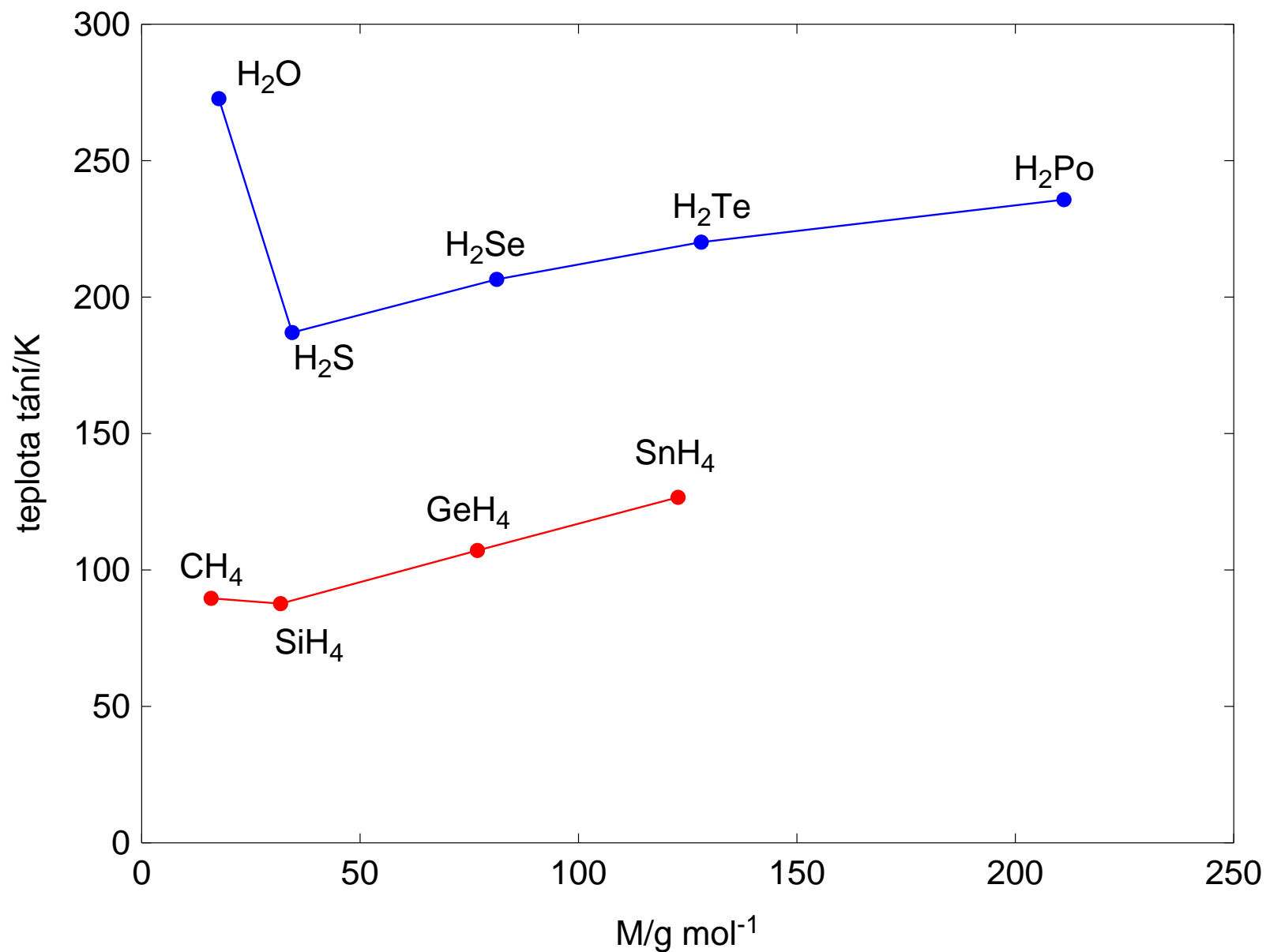


Vsuvka: kritický bod



Porovnání teplot tání – homology

11/44
voda



Tepelné vlastnosti

12/44
voda

Kolik tepla pohltí 1 kg
látky při ohřátí o 1 °C:

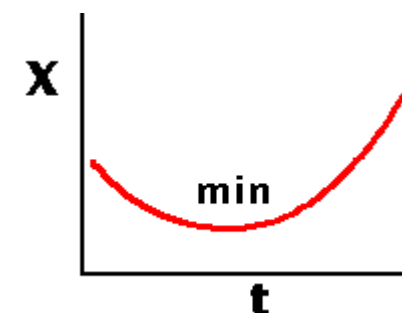
látka	$C_p / (\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$
voda	4.2
vodní pára	1.95
led	2.1
amoniak (stlač.)	4.7
sulfan (−63 °C)	2.0
ethylalkohol	2.4
pentan	2.3
kys. octová	2.0
benzen	1.7
chlorid uhličitý	0.8
rtuť	0.14
sulfan	1.05
amoniak	2.2

Anomálie: Další rekordy

- velká viskozita (pomalu teče)
0.89 mPa s, cf. pentan 0.22 mPa s (25 °C)
- malá stlačitelnost (malá změna objemu s tlakem)
0.46 GPa⁻¹, cf. CCl₄ 1.05 GPa⁻¹ (25 °C)
- velká permitivita
- malý index lomu, zvl. ledu
- velké povrchové napětí
- velká el. vodivost (než odpovídá H⁺/H₃O⁺ + OH⁻)

Anomálie: Teplotní závislosti

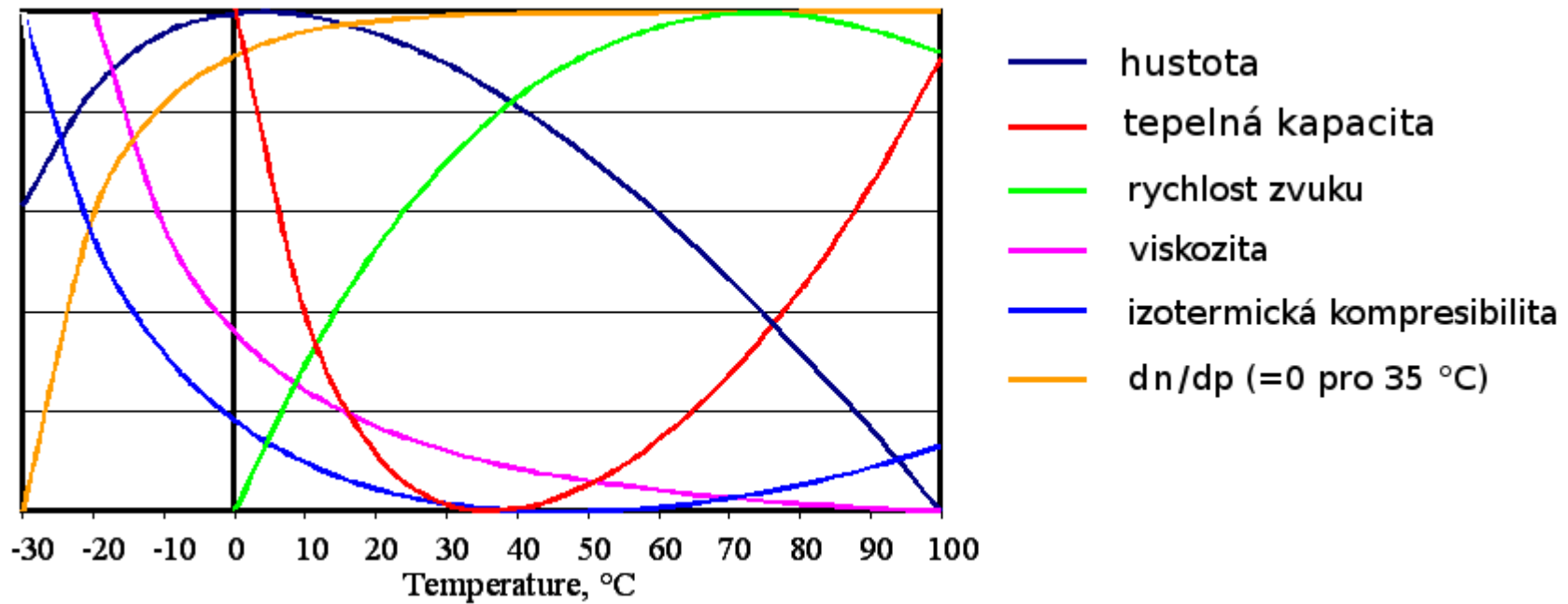
- hustota
- izotermická stlačitelnost: min. při 46 °C
- adiabatická stlačitelnost \Rightarrow rychlost zvuku: max. při 73 °C
- tepelná kapacita (při konst. tlaku): min. při 35 °C
- rozpustnosti plynů (He, Ne, ...) mají teplotní minimum
- viskozita klesne (pro $t < 30$ °C) při zvýšení tlaku
- neobvyklá závislost viskozity na teplotě, pod. autodifúze
- index lomu max. ≈ 0 °C, tepelná vodivost max. 130 °C



podivnosti při malých teplotách
obvyklé chování při vyšších

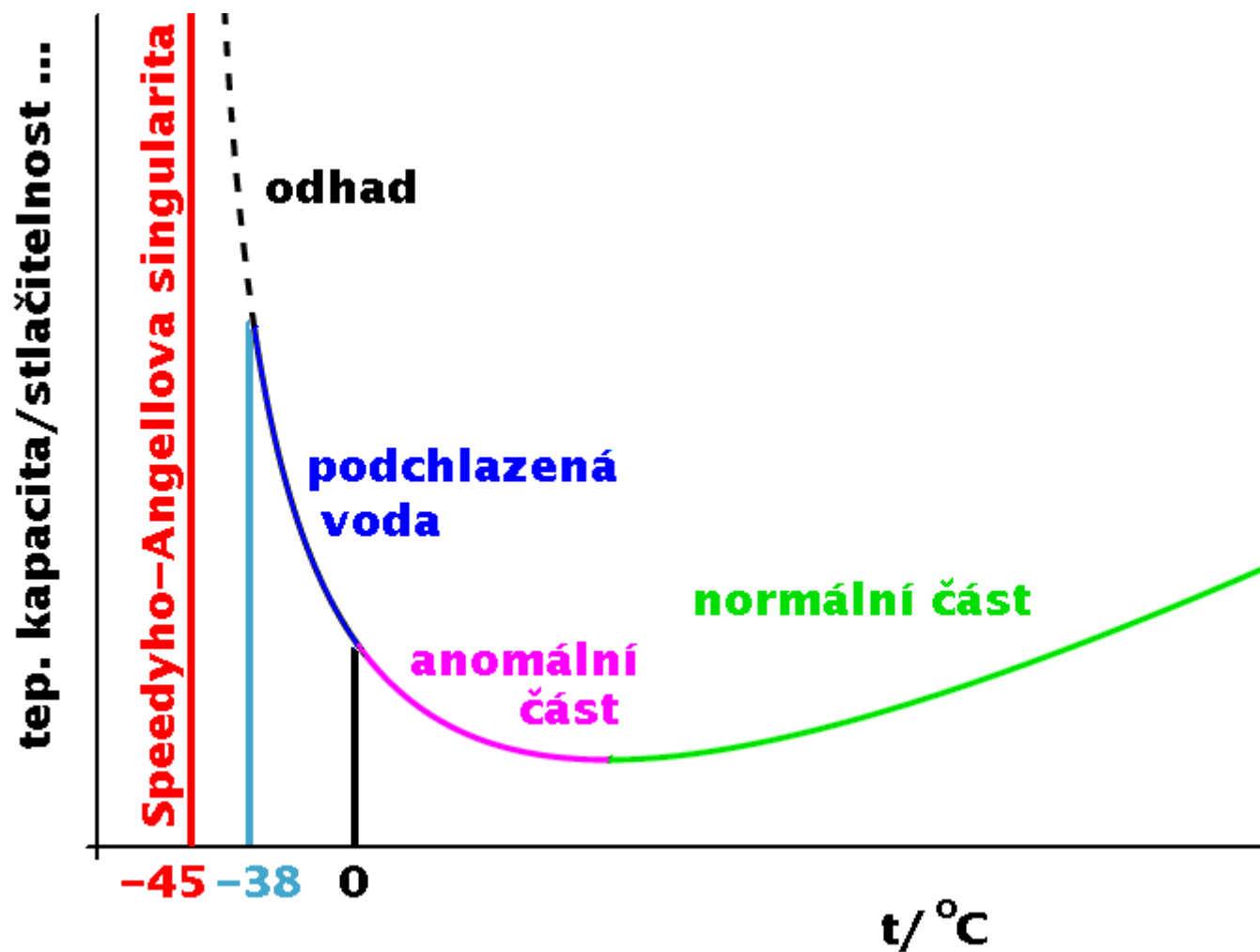
Anomálie: Teplotní závislosti

15/44
voda



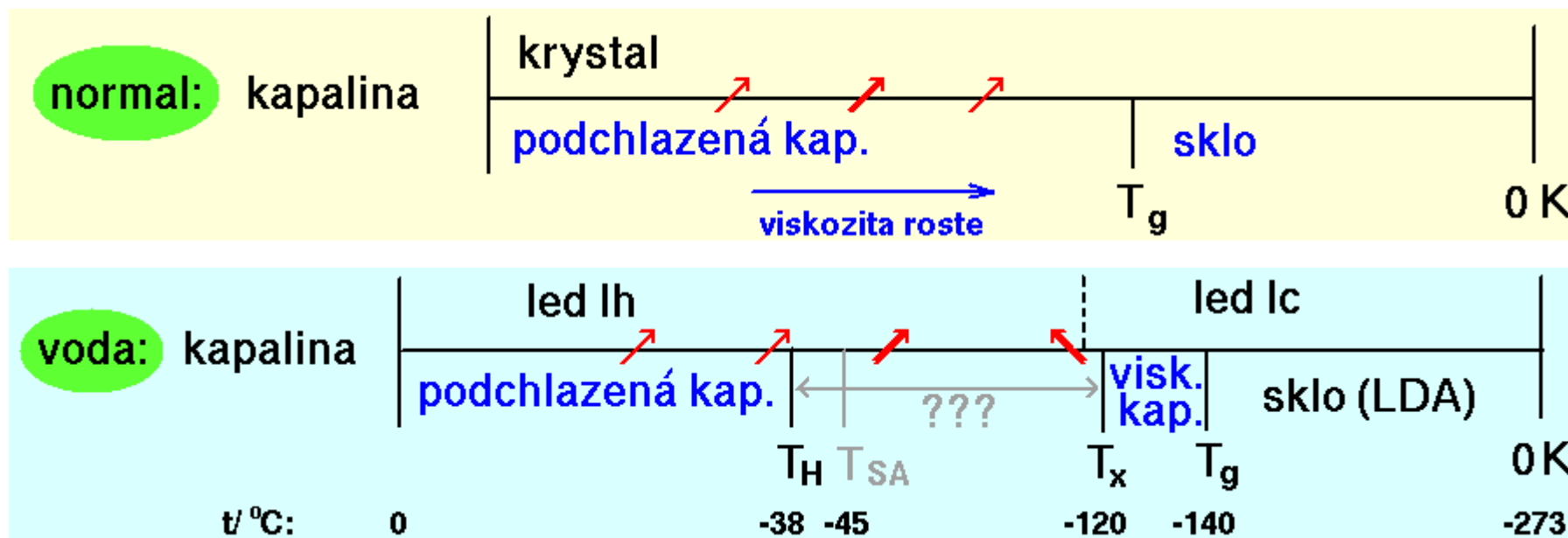
credit: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>

Podchlazená voda



Amorfní ledy (skla)

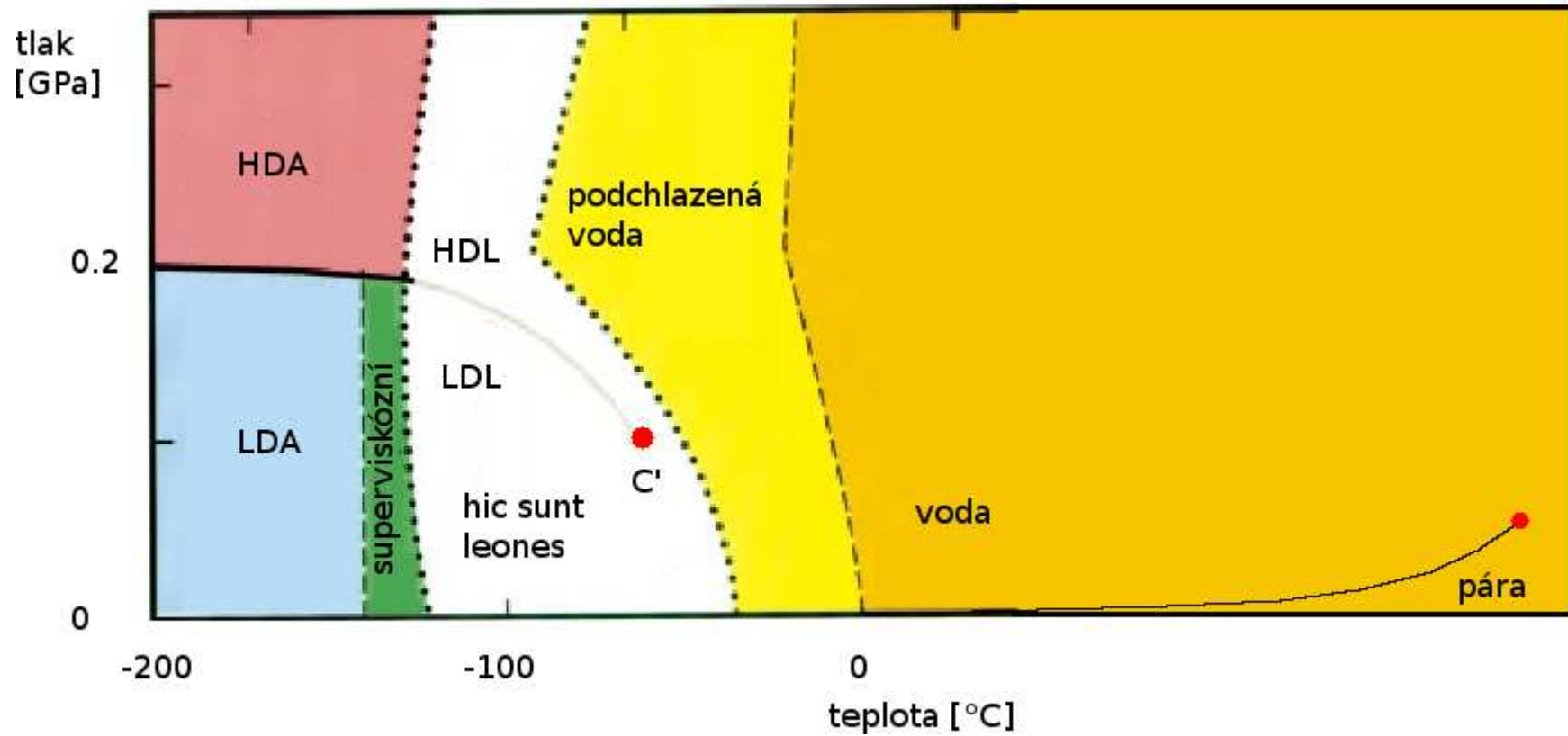
17/44
voda



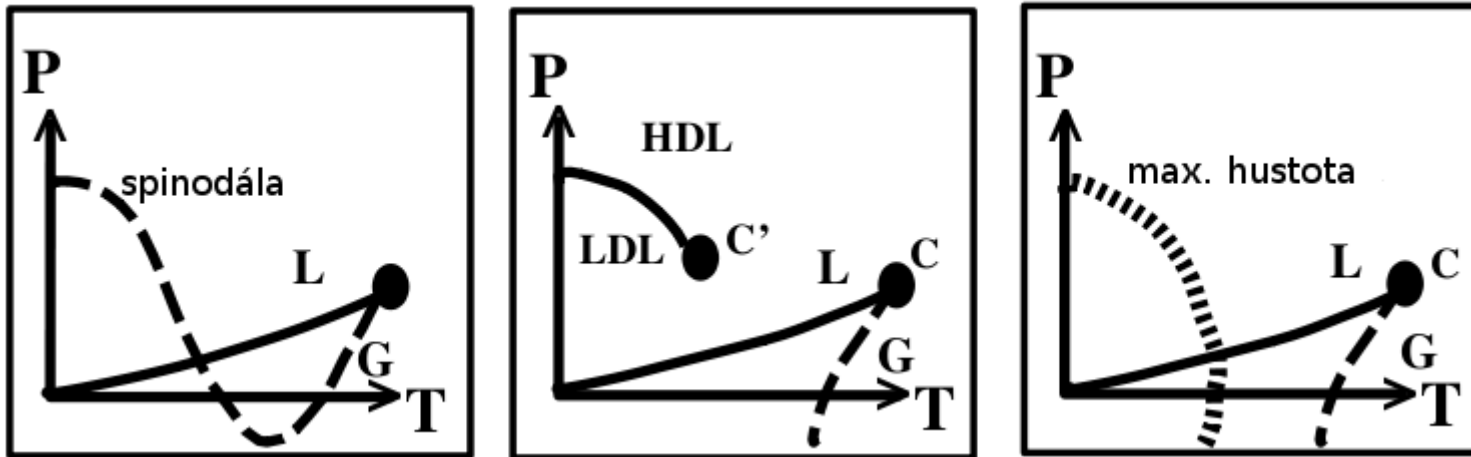
- nízkohustotní amorfní led (LDA):
napařování
extrémně rychlé ochlazení
- vysokohustotní amorfní led (HDA):
stlačení ledu Ih
(?) ochlazení stlačené vody

Scénář dvou kritických bodů

18/44
voda



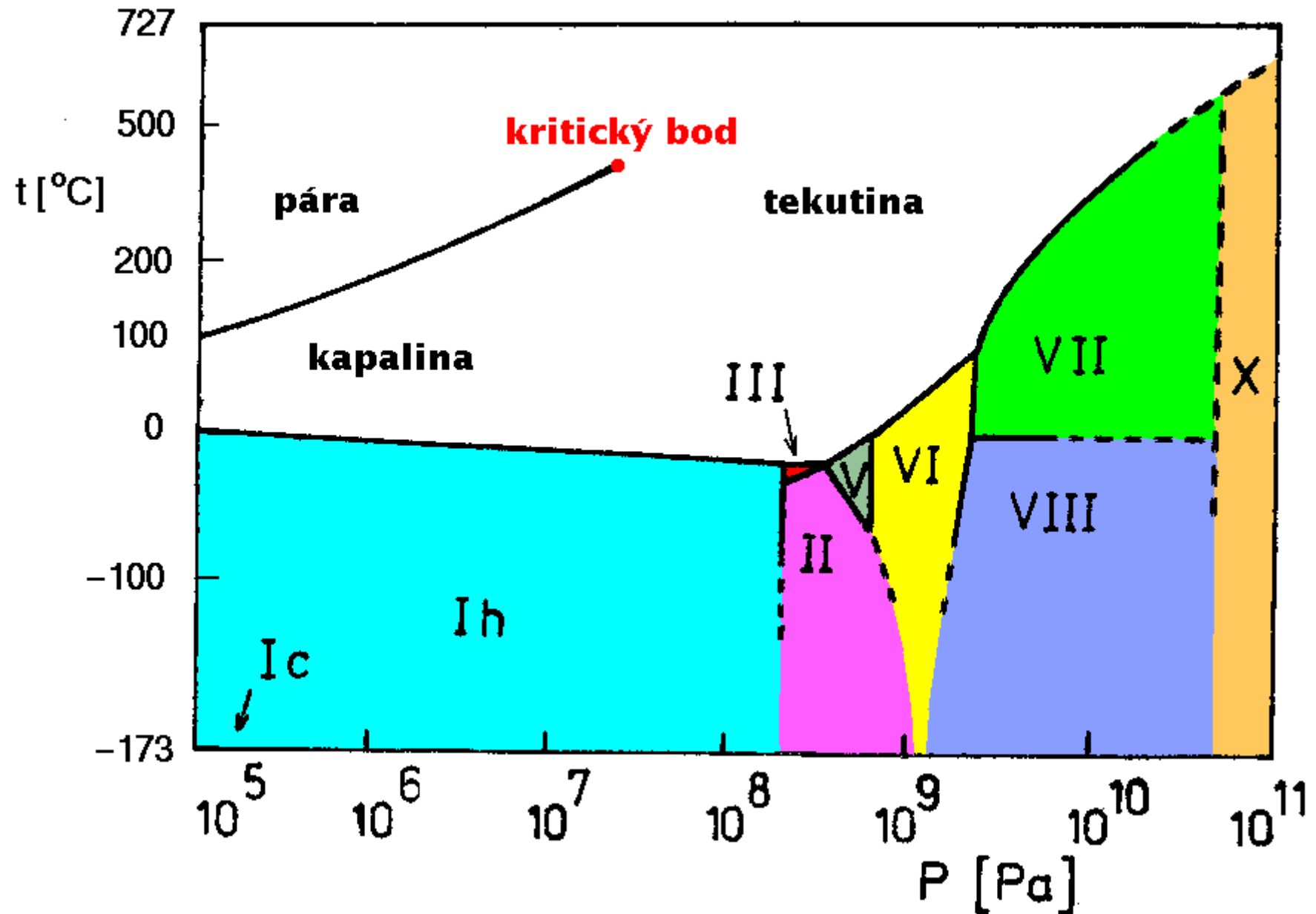
credit: O. Mishima, H.E. Stanley



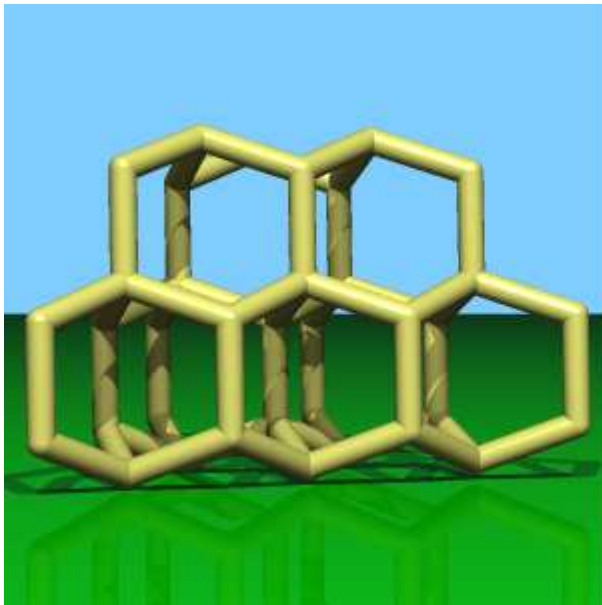
credit: H.E. Stanley

Pozn.: spinodála = čára, kde metastabilní kapalina zcela ztrácí stabilitu

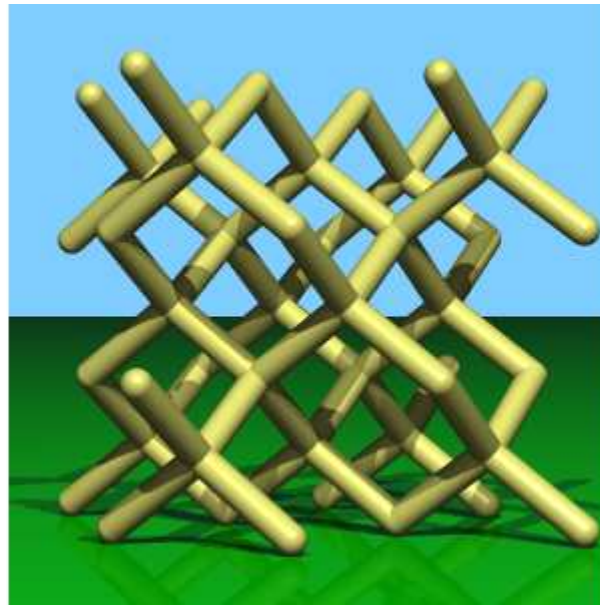
Anomálie: Mnoho ledů



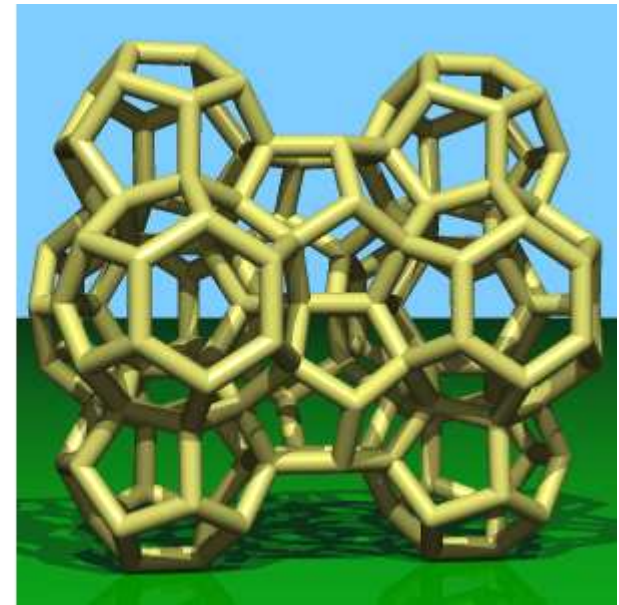
Anomálie: Mnoho ledů aj. struktur



obyčejný led Ih



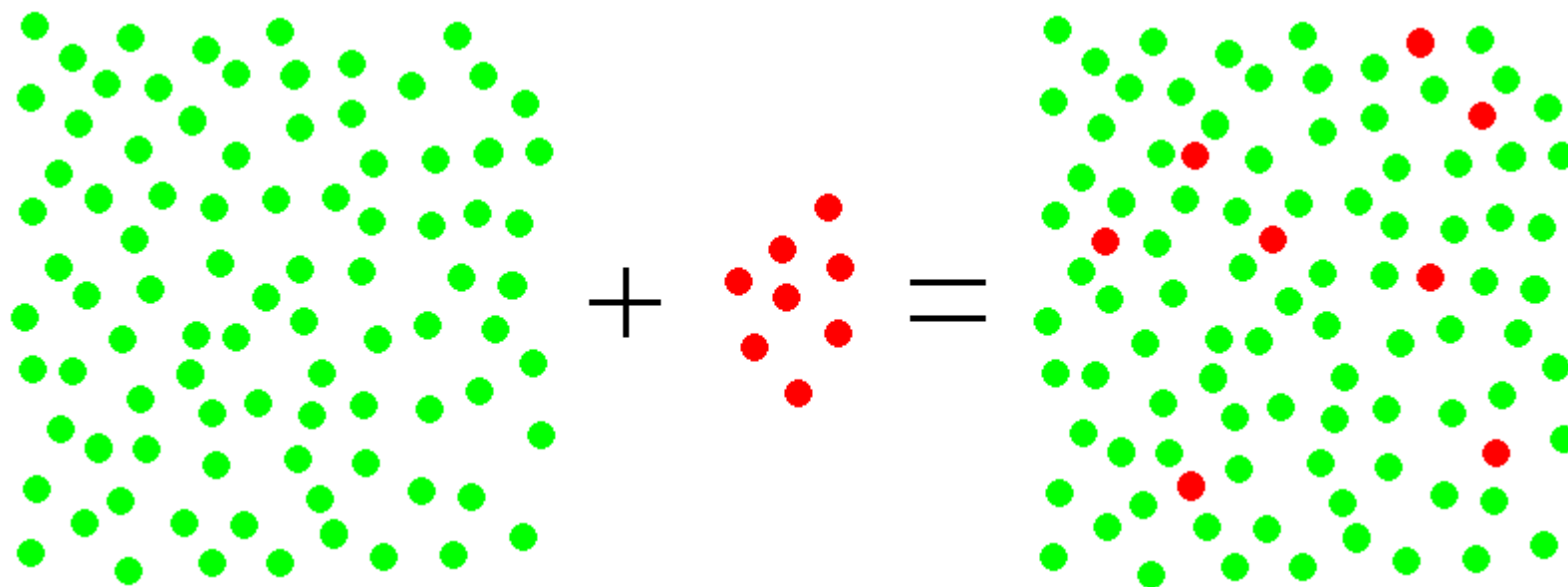
led Ic



klatrát typu I

Entropie je míra chaosu v systému

- entropie neobvykle klesne po přidání inertních látek (uhlovodíky, plyny)



- i při velmi nízkých teplotách obsahuje led velkou neuspořádanost (podobně N_2O , CO)
- hydrofobní jevy

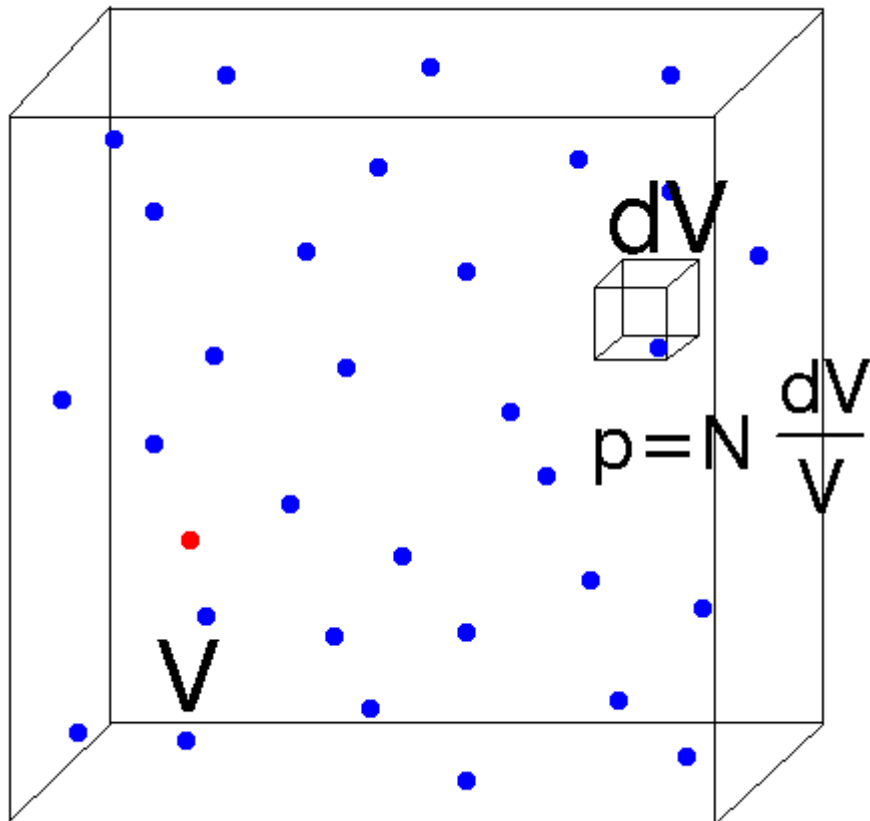
Mpembův jev

„horká voda zmrzne rychleji než studená“

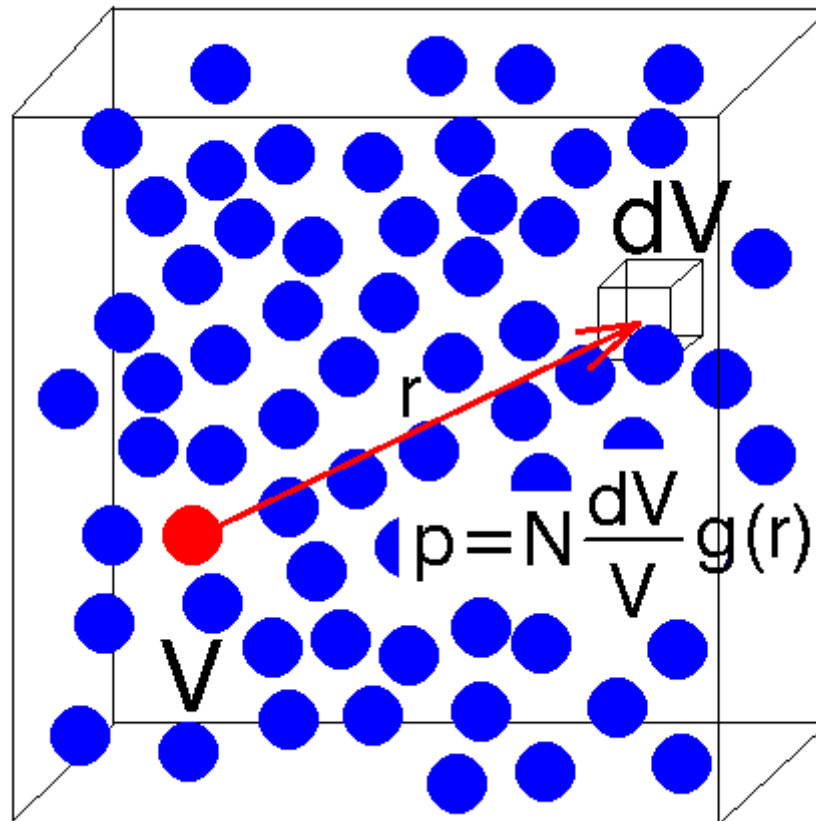
- modrá – studená voda
- zelená – vlažná voda
- žlutá – horká voda

Mpembův jev

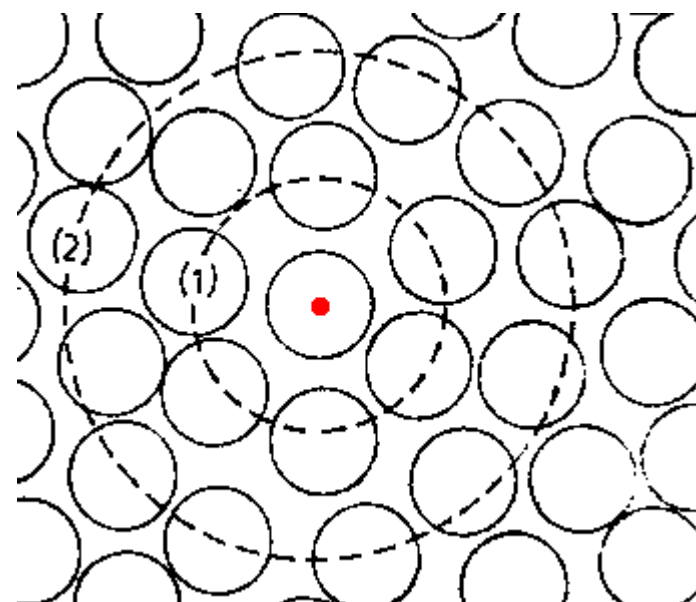
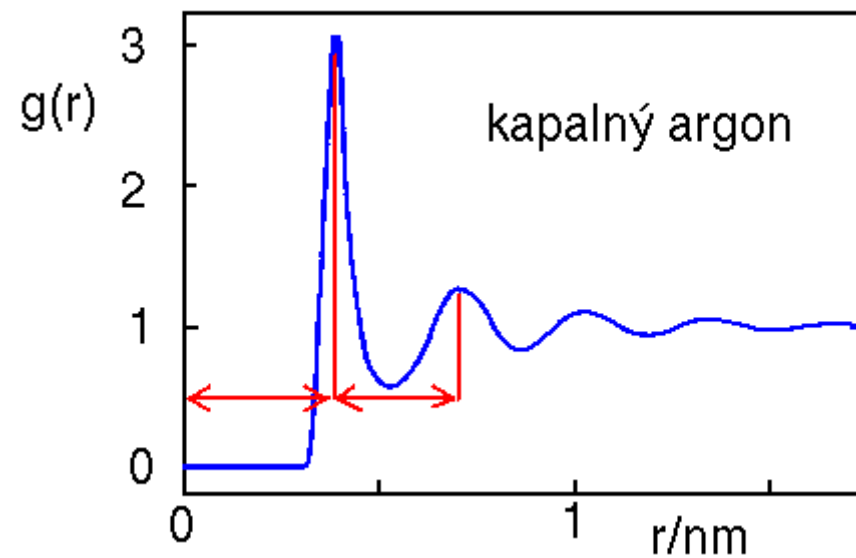
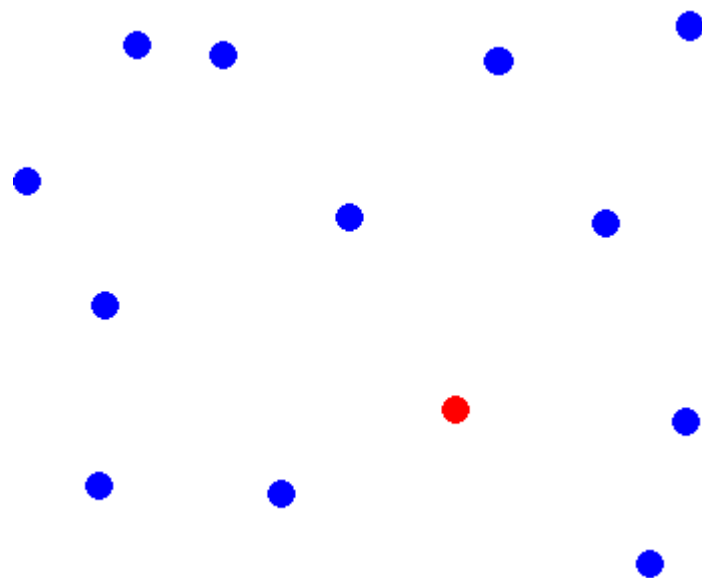
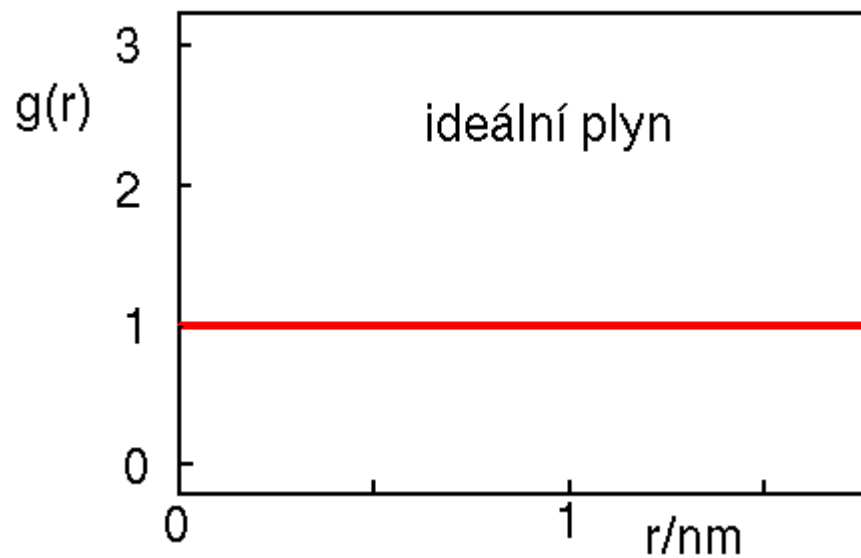
- kelímek s horkou vodou přimrzne k námraze, čímž se zvýší odvod tepla – může být
- část vody se vypaří – samo nestačí
- (původně) studenou vodu lze víc podchladiť – za určitých podmínek
- rozpuštěné plyny snižují bod mrazu – nepatrně
- zahřátím se rozbijí „klastry“ / „struktury“ – nesmysl

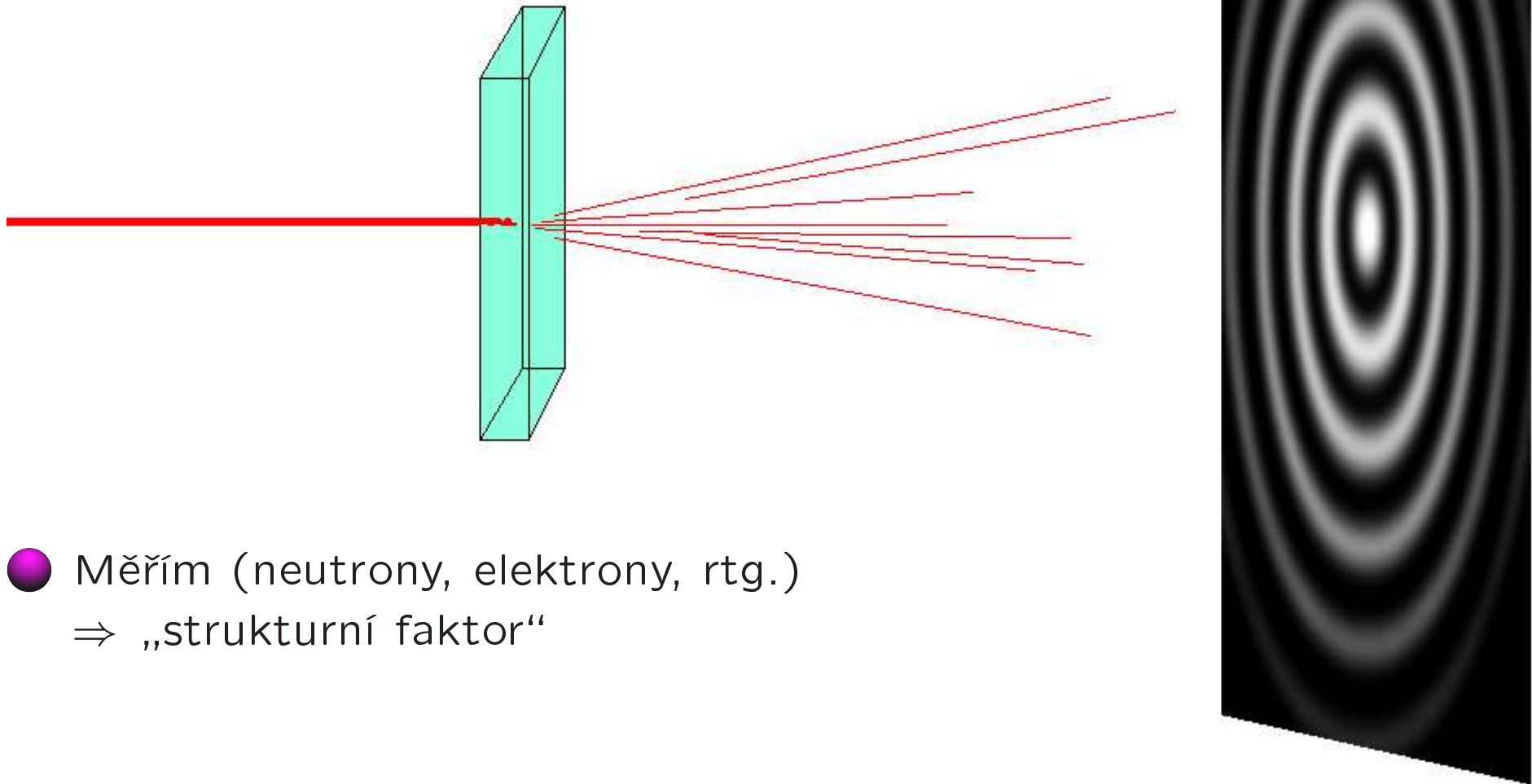


náhodně rozmístěné molekuly
(ideální plyn)



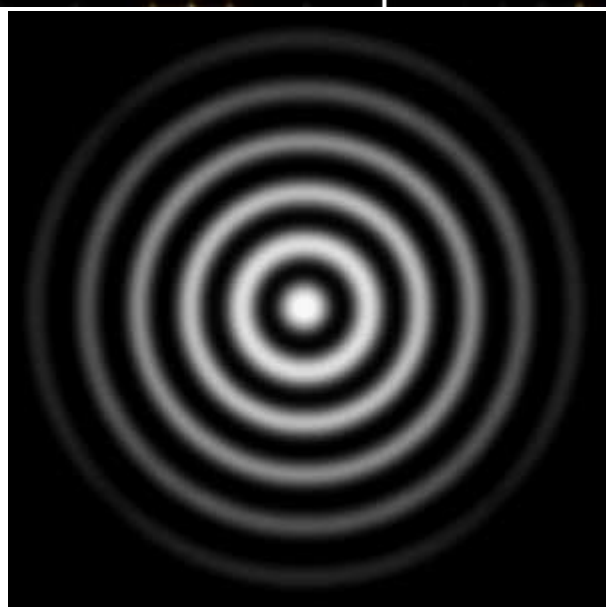
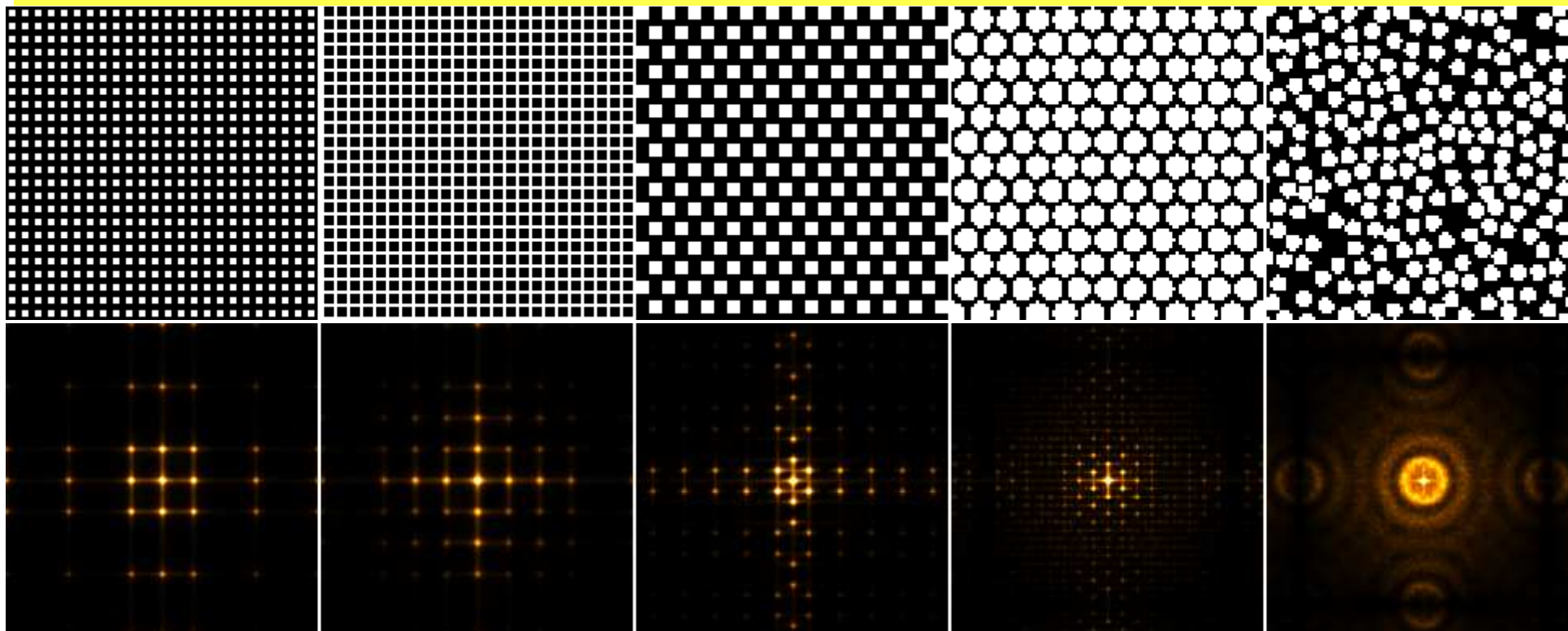
kapalina



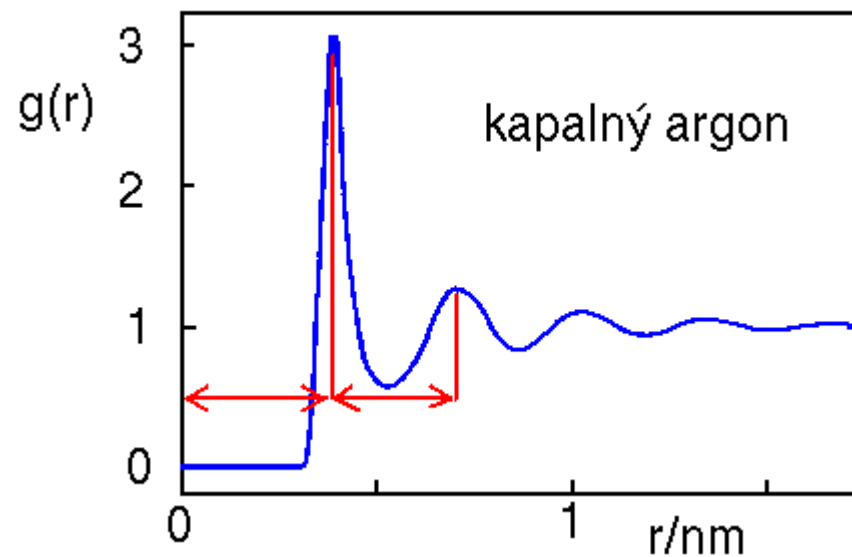


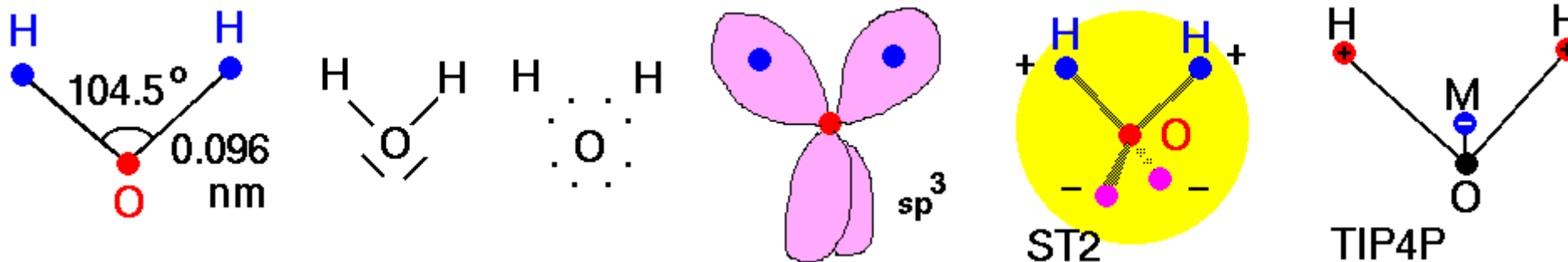
- Měřím (neutrony, elektrony, rtg.)
⇒ „strukturní faktor“

Jak získám strukturu?



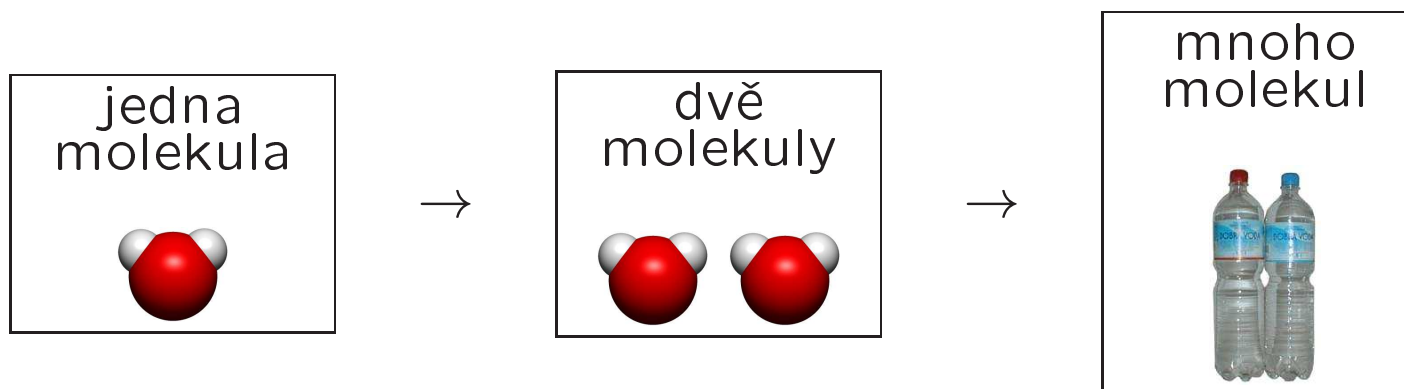
inverzní
Fourierova
transformace





Energie páru molekul vyjádřena vzorcem, např.:

$$U(1,2) = 4E_{\min} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{O_1, O_2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{O_1, O_2}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{dvojice nábojů}} \frac{q_1 q_2}{r_{q_1, q_2}}$$



Vsuvka: molekulární simulace

Monte Carlo

- náhodně hýbnu jednou molekulou
- změnu přijmu:
 - pokud se energie sníží: vždy
 - pokud se energie zvýší: jen někdy
(s pravděpodobností $e^{-(\text{změna energie})/kT}$)
- opakuji mnohokrát

Molekulární dynamika

- řeší Newtonovy rovnice v čase, $t = 0, h, 2h, 3h, \dots$

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2 \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}$$

Pozn.: typicky $h = 1 \text{ fs} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$

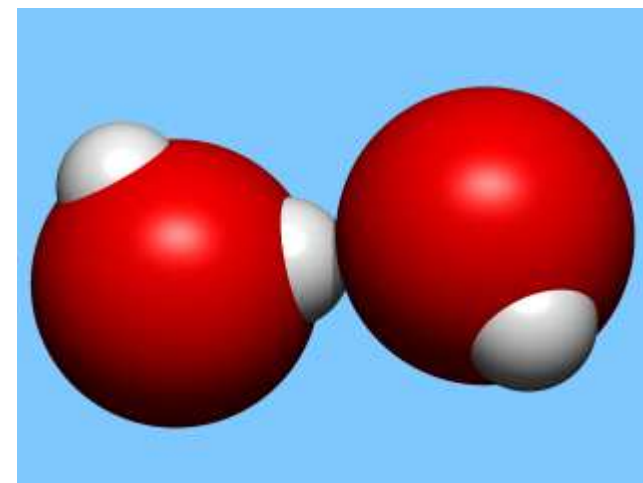
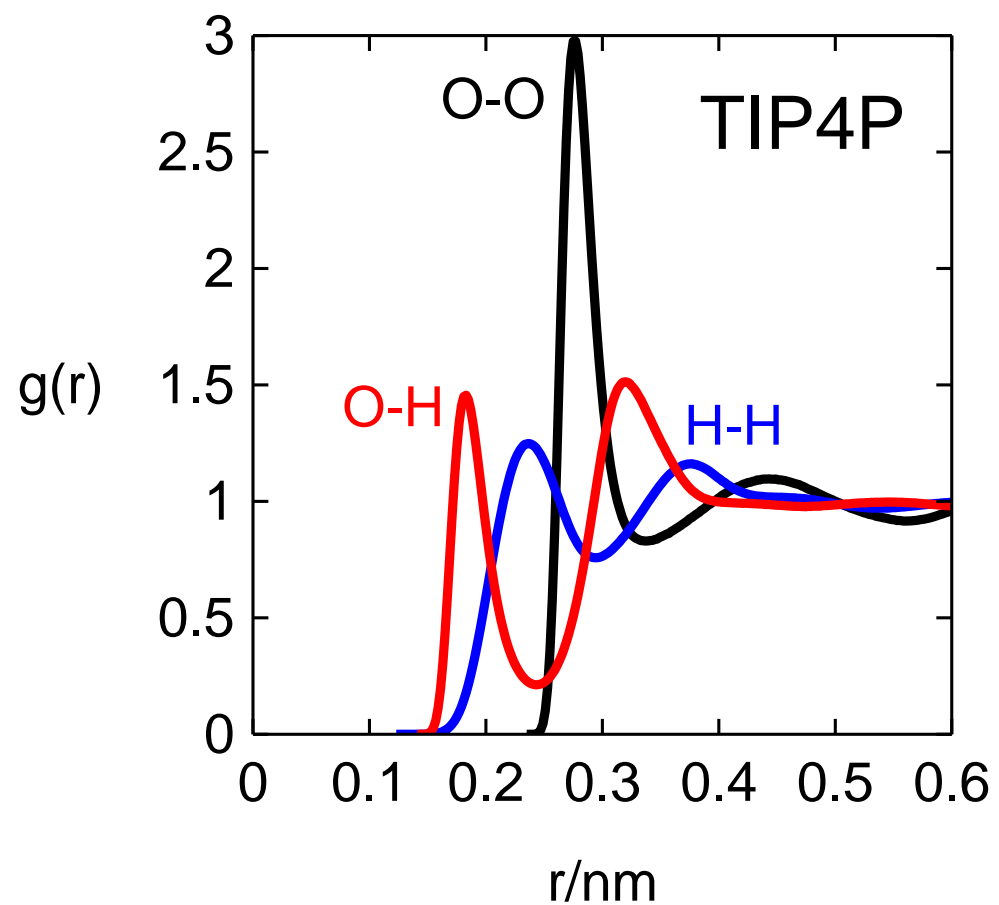
Vodíková vazba (můstek)

- slabší než kovalentní vazba: C–C
- silnější než disperzní (van der Waalsova) síla: CH₄···CH₄
- směrová závislost
- typická doba života = pikosekundy (1 ps = 1 · 10⁻¹² s)
- kromě vody: NH₃, organické kyseliny, alkoholy (**asociující kapaliny**);
bílkoviny, DNA, . . .

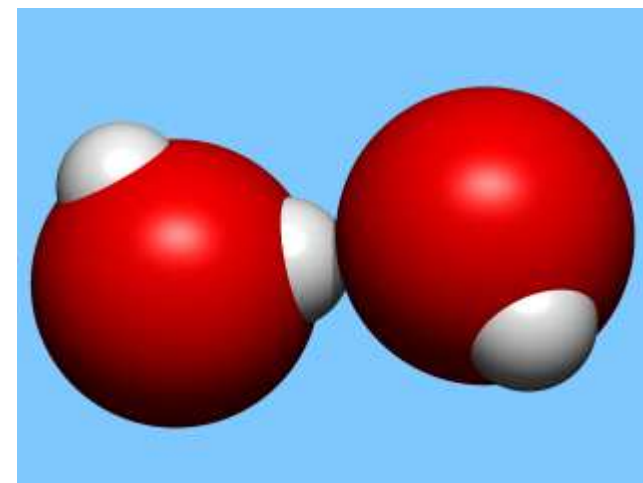
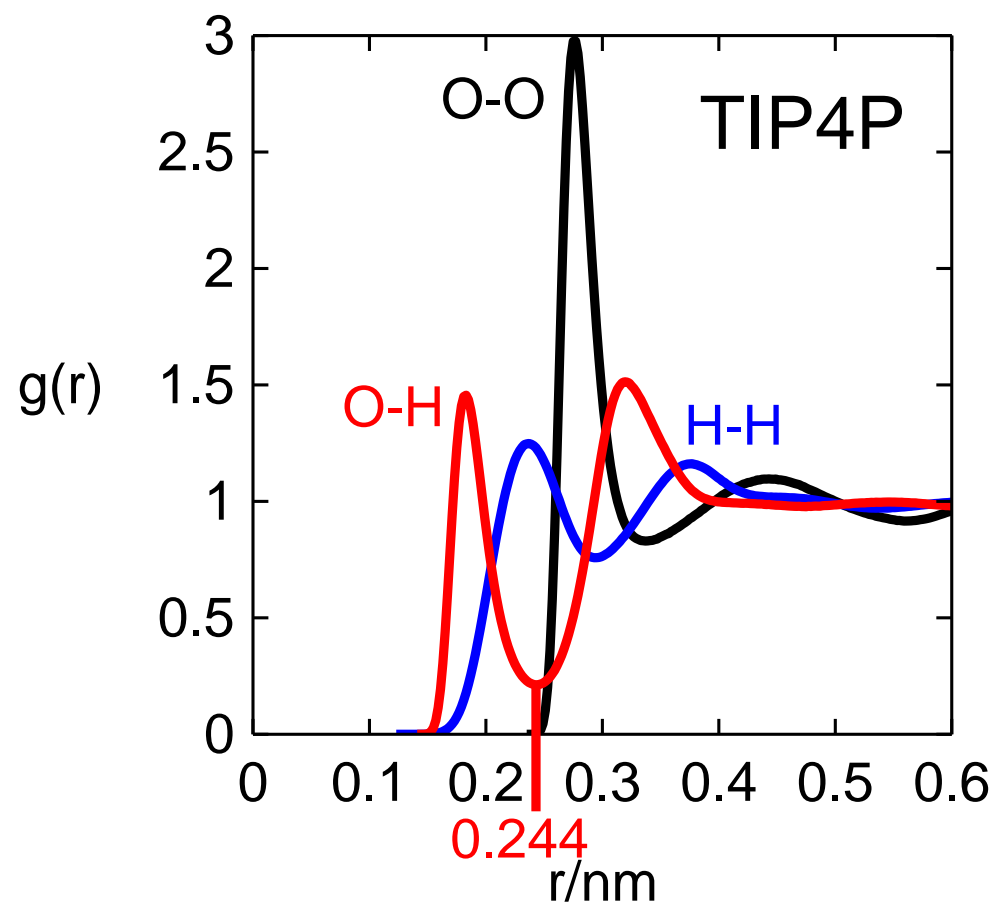
Studium vodíkových vazeb v kapalně vodě

- v počítači modelujeme (simulujeme) vzorek několika set molekul vody
- vypočteme korelační funkce a další vlastnosti a srovnáme s experimentem
- studujeme další vlastnosti vodíkových vazeb

Kdy jsou dvě molekuly vázány vodíkovou vazbou?



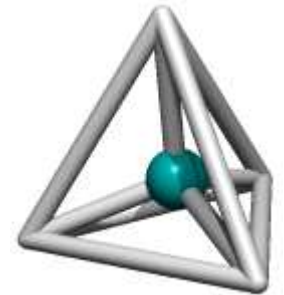
Kdy jsou dvě molekuly vázány vodíkovou vazbou?

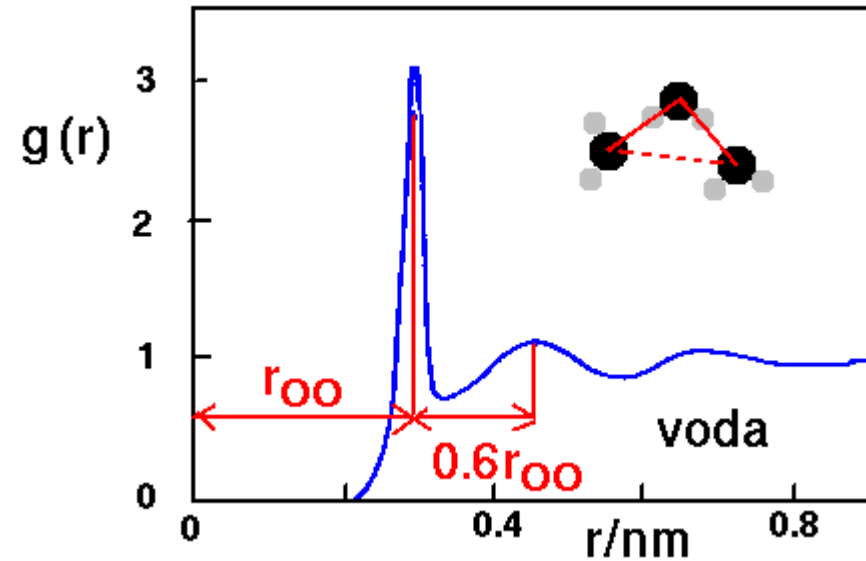
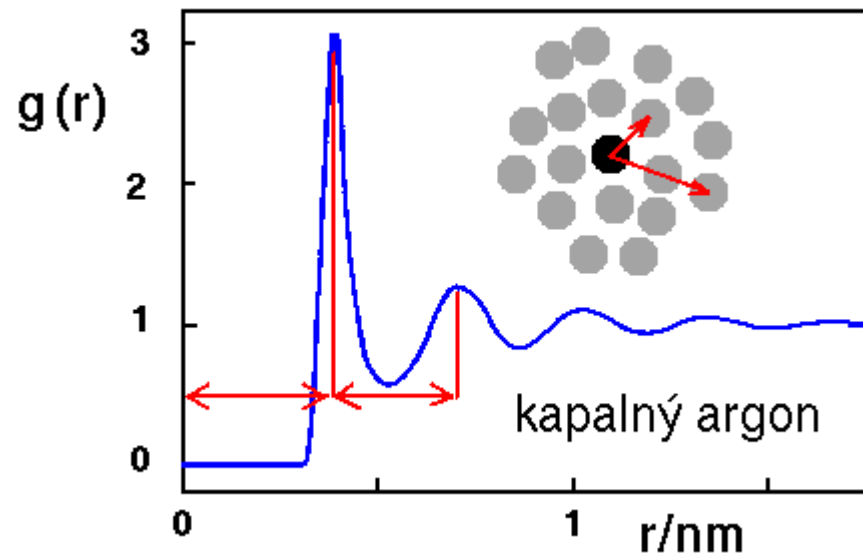


... když $|OH| < 0.244$ nm

Voda jako síť vodíkových vazeb

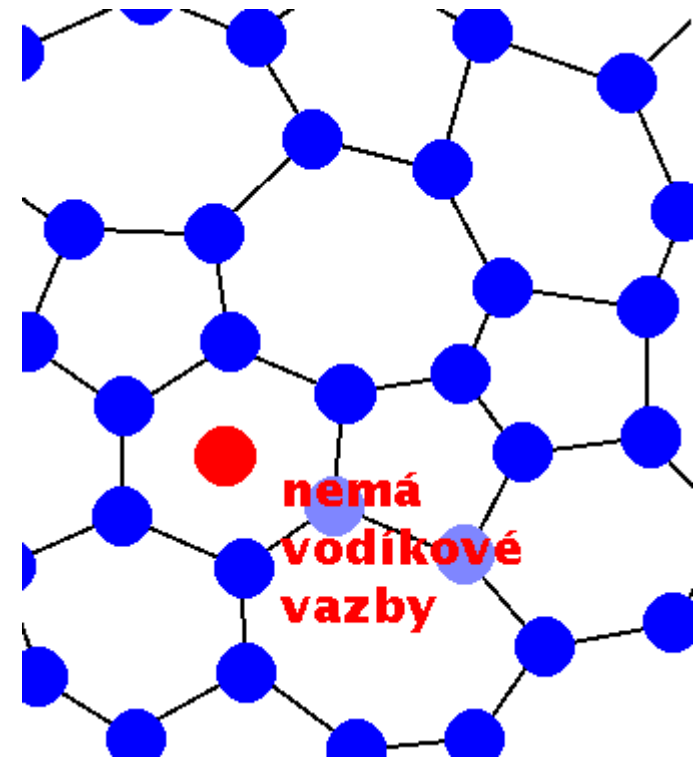
- systém vodíkových vazeb je propojen
- v průměru 3–4 vazby na molekulu
- nejvíce je molekul s 3–4 vazbami
- nejbližší sousedi molekuly jsou často uspořádáni do čtyřstěnu
- síť obsahuje kruhy: 5–6 nejčastější
- typický čas změny struktury je 1 ps na 1 vazbu
- výraznější při nižších teplotách

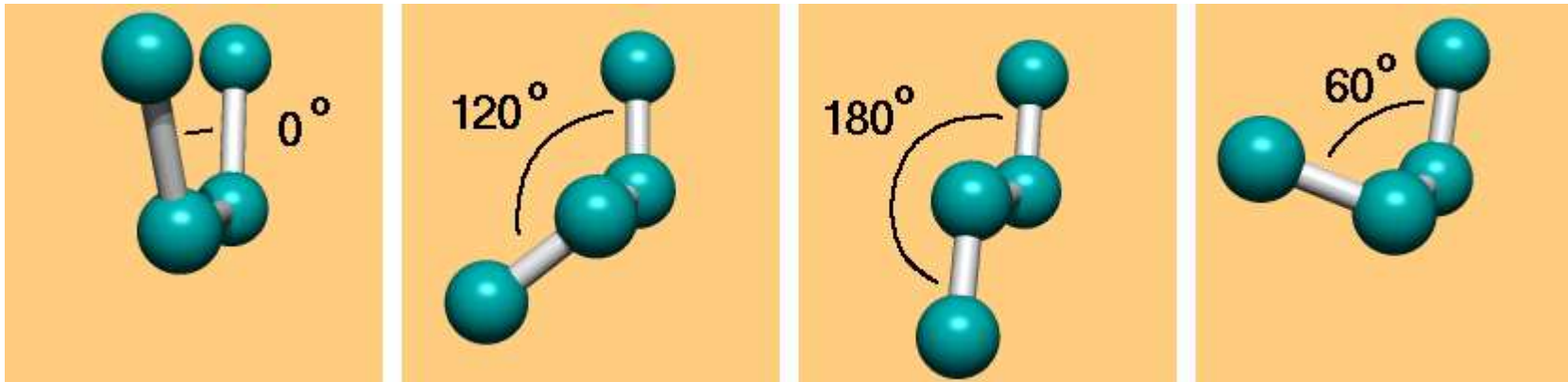




... ale podobně CCl_4 , SiO_2

- při nižších teplotách je uspořádání molekul čtyřstěnovitější (ledu-podobné)
- okolo čtyřstěnovitějších molekul je víc prázdného prostoru

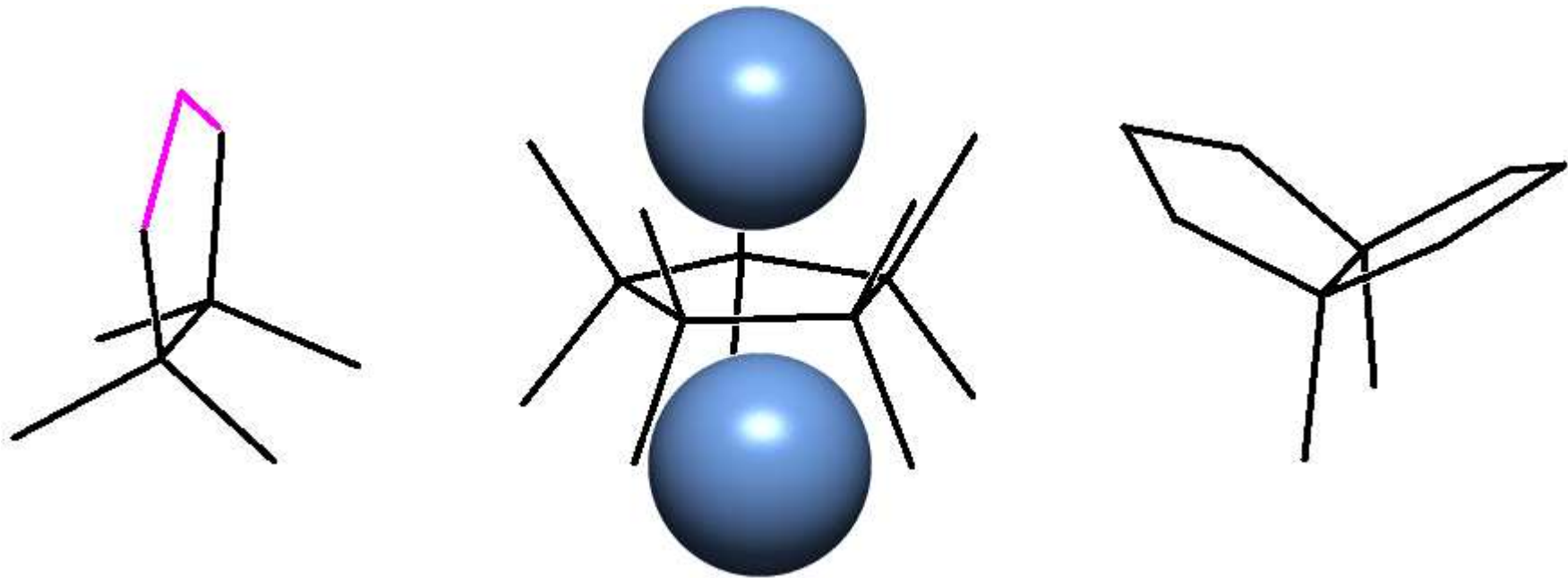




zákrytové tetramery

střídavé tetramery

Speedy, 1984

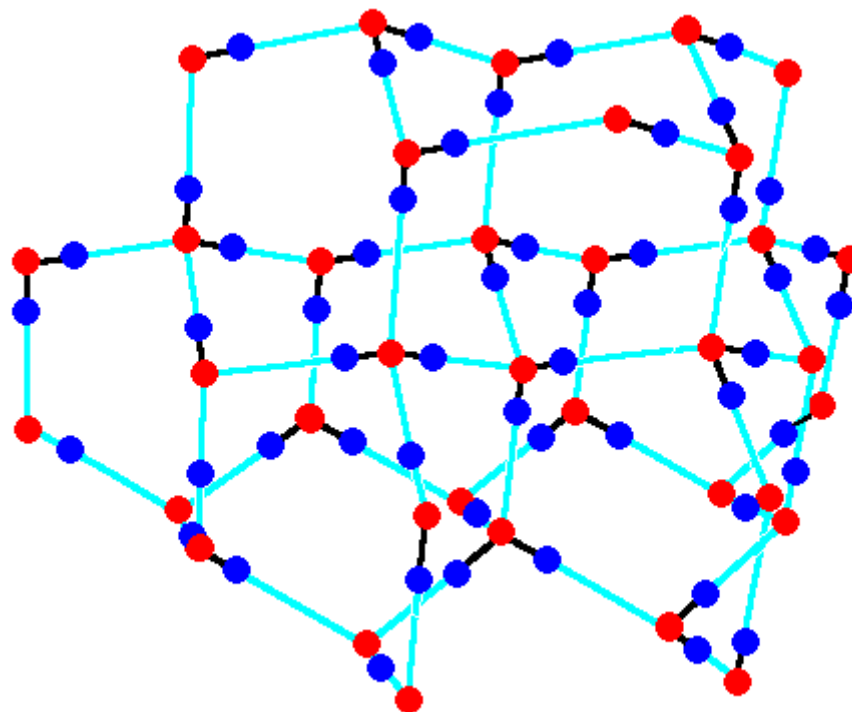


- Máme zákrytový tetramer \Rightarrow bude nejspíš v pětiúhelníku (úhel 108°)
- Máme pětiúhelník \Rightarrow mnoho zákrytových tetramerů
- U pětiúhelníků jsou dutiny
- Máme střídavý tetramer \Rightarrow bude nejspíš v šestiúhelníku ...

- vodíkové vazby mají hodně energie
- se zvyšující se teplotou je jich méně a jsou slabší
- v páře (téměř) nejsou
- v ledu jsou nasycené \Rightarrow nemění se s teplotou
- podobně ostatní asociující kapaliny

- velká viskozita: síť vazeb brání pohybu vrstev kapaliny
- snížení viskozity s tlakem: poruší se systém vodíkových vazeb (molekuly se natlačí do prázdných míst)
- malá stlačitelnost: tuhá síť (i když mezi molekulami je hodně místa – ale pro nízké teploty se zvyšuje)
- a to vše se zvýrazní pro nízké teploty

- entropie ledu $\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$
- po přidání inertních látek má voda okolo méně možností, jak tvořit vodíkové vazby – „ledovce“



Podchlazená voda

- většina molekul má 4 vodíkové vazby
- mnoho pětiúhelníků
- o něco méně šestiúhelníků
- (polo)pravidelné mnohostěny

