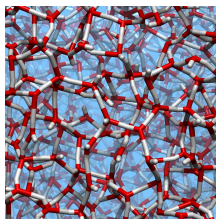


Struktura a neobvyklé vlastnosti vody

Jiří Kolafa
jiri.kolafa@vscht.cz

- Přehled anomálií
- Mpembův jev
- Co je a jak se stanovuje struktura
- Vysvětlené anomálie
- Voda v mikrovlnce
- Jaký tvar má kapka



Je voda anomální?

2/50 voda

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

F. H. Stillingr
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 (viz dále)

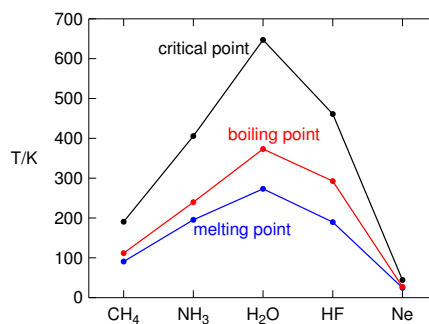
Hodně tepla!

6/50 voda

- vysoké body tání a varu
podobné látky jsou plyny: H₂S, NH₃, HF (t_{varu} = 19 °C)
 - velká tepelná kapacita v porovnání s ostatními látkami (ale NH₃, aj.)
 - velká tepelná kapacita v porovnání s ledem a párou
 - velké výparné i teplo tání
- ... společně s ostatními asociujícími kapalinami

Porovnání teplot tání a varu – elektronová struktura

7/50 voda

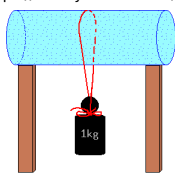


Led plave na vodě

3/50 voda

- objem ledu : objem vody = 1.091
- poměrně vzácné; prvky: Si (1.112), Ga (1.03), Ge, Ce, Bi (1.028), Pu
- při zvýšení tlaku teplota tání klesá (do -22 °C při 210 MPa)
- tlak 25 MPa po zmrazení vody v uzavřené nádobě (ledová bomba) <https://www.youtube.com/watch?v=erLzB8QIPkg>

- „regelace“ ledu

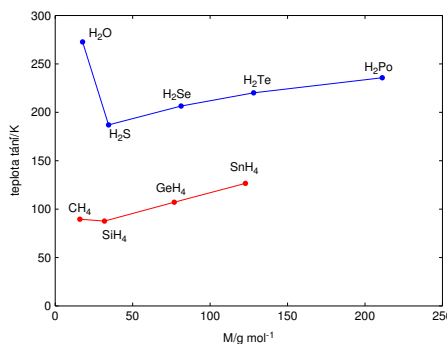


- těžký led se potopí v obyčejné vodě (mean Ocean Water: 0.015% D)
- obyčejný led při teplotě tání (0 °C): 0.9167 g cm⁻³
- těžký led při teplotě tání (3.8 °C): 1.0177 g cm⁻³

$$0.9167 \times \frac{16+2 \times 2}{16+2 \times 1} = 1.0186$$

Porovnání teplot tání – homology

8/50 voda

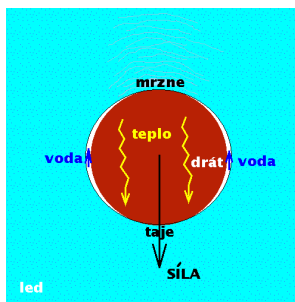


Regelace ledu

4/50 voda

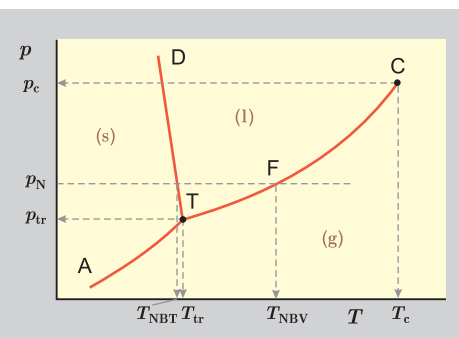
$$t = \frac{(adQ_{tání})^2 \rho_{led}}{\lambda mg T_{tání} \left(\frac{1}{\rho_{led}} - \frac{1}{\rho_{voda}} \right)}$$

- t = čas
- λ = tepelná vodivost drátu
- m = hmotnost závaží
- Q_{tání} = specifická entalpie tání (teplo tání na jednotku hmotnosti)
- a = průměr ledu
- d = průměr drátu
- ρ = hustota
- g = tíhové zrychlení



Vsuvka: kritický bod

water/showisifc.sh 9/50 voda



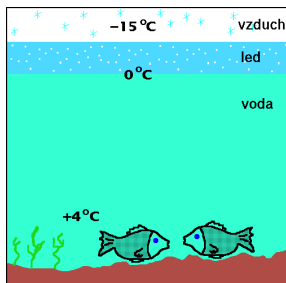
ukázka: rovnováha kapalina/pára a kritický bod u mřížkového plynu

Studená voda (0 °C) plave na teplejší (4 °C)

5/50 voda

- maximum hustoty při 3.98 °C (těžká voda: 11.19 °C)
- unikátní chování
- mizí za vysokých tlaků
- rybníky zamrzají od hladiny

záporný koeficient roztažnosti je vzácný i u pevných látek, např. ScF₃, některá skla



Tepelná kapacita

10/50 voda

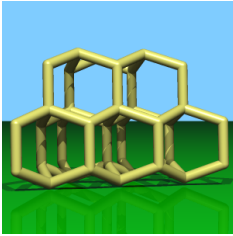
Izobarická specifická tepelná kapacita“ (dříve „měrné teplo“)

$$C_{voda} > C_{pára} \approx C_{led}$$

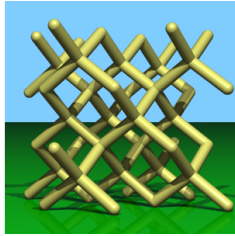
látko	C _{p,sp} (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
voda	4.2
vodní pára	1.95
led	2.1
amoniak (stlač.)	4.7
sulfan (-63 °C)	2.0
ethylalkohol	2.4
pentan	2.3
kys. octová	2.0
benzen	1.7
chlorid uhličitý	0.8
rtuť	0.14
sulfan	1.05
amoniak	2.2

Mnoho ledů aj. struktur

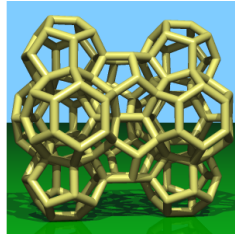
show/krystaly.sh 21/50 voda



obyčejný led Ih



led Ic



klatrát typu I

Urban legend: Mpembův jev

jkv -Wn /home/jiri/tex/talks/water/p*-mpemba.jpg 26/50 voda

„horká voda zmrzne rychleji než studená“

- Aristoteles, ≈ 350 př.n.l.
- Erasto Mpemba, Tanzanie, 1963



studená voda vlažná voda horká voda

Chirální klatrát za vyšších tlaků

22/50 voda

A Chiral Gas–Hydrate Structure Common to the Carbon Dioxide–Water and Hydrogen–Water Systems

Daniel M. Amos,¹ Mary-Ellen Donnelly,² Pattanasak Teeratchanan,¹ Craig L. Bull,³ Andrzej Falenty,^{4,5} Werner F. Kuhs,⁶ Andreas Hermann,^{6,7} and John S. Loveday^{6,1}

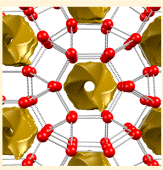
¹SUPA, School of Physics and Astronomy and Centre for Science at Extreme Conditions, The University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3JZ, United Kingdom

²ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Oxon, OX11 0QX, United Kingdom

³GZG Abteilung Kristallographie, Universität Göttingen, Goldschmidstrasse 1, 37077 Göttingen, Germany

⁴ Supporting Information

ABSTRACT: We present full in situ structural solutions of carbon dioxide hydrate-II and hydrogen hydrate C₀ at elevated pressures using neutron and X-ray diffraction. We find both hydrates adopt a common water network structure. The structure exhibits several features not previously found in hydrates; most notably it is chiral and has large open spiral channels along which the guest molecules are free to move. It has a network that is unrelated to any experimentally known ice, silica, or zeolite network but is instead related to two Zintl compounds. Both hydrates are found to be stable in electronic structure calculations, with hydration ratios in very good agreement with experiment.



Mpembův jev

27/50 voda

- 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

Bruslení

show/kroupa1.sh 23/50 voda

- Premelting: vrstvička „skoro vody“ na povrchu ledu těsně pod bodem tání umožňuje bruslení

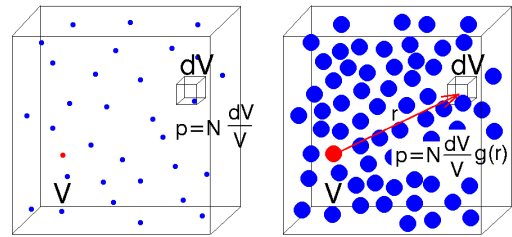


credit: Jessica Durando USA TODAY, Published 6:51 p.m. UTC Mar 3, 2018

- Ledíky menší než ≈ 250–300 molekul nemají krystalické jádro
- Nanočástice tají při nižší teplotě než je bod tání objemové fáze (TIP4P/2005: 249–250 K)

Jak popíšu strukturu – korelační funkce

28/50 voda



náhodně rozmístěné molekuly (ideální plyn)

kapalina

Potíže s entropií

24/50 voda

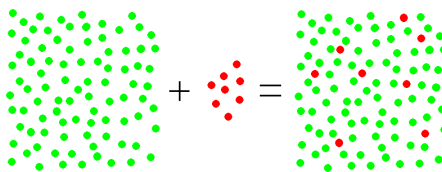
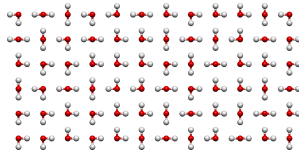
Entropie je míra chaosu v systému...

- kalorimetrická hodnota entropie vodní páry (std.): 44.23 cal mol⁻¹ K⁻¹

- 1930 – nová kvantová teorie (spektroskopická hodnota): 45.101 cal mol⁻¹ K⁻¹

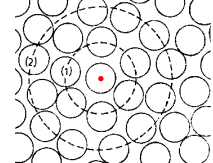
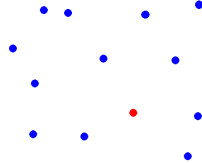
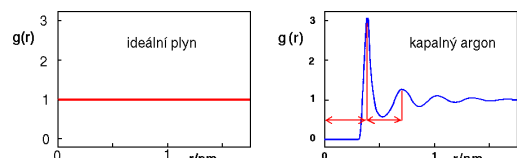
- Pauling: v ledu je zamrzlý chaos

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



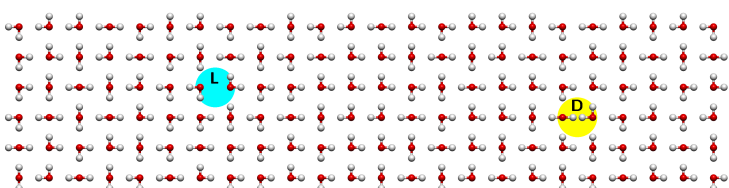
Struktura tekutin – korelační funkce

29/50 voda

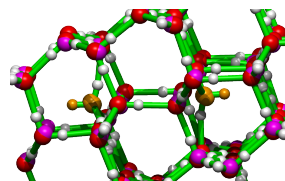


Bjerrumovy defekty

25/50 voda



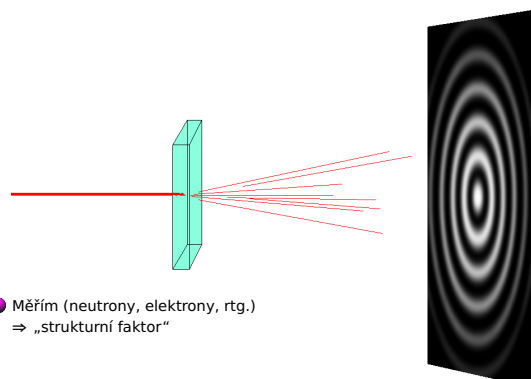
- Porušení sítě vodíkových vazeb v jinak dokonalém krystalu ledu
- Chovají se jak náboje (±0.38 e)



D-defekt →

Jak získám strukturu – experiment

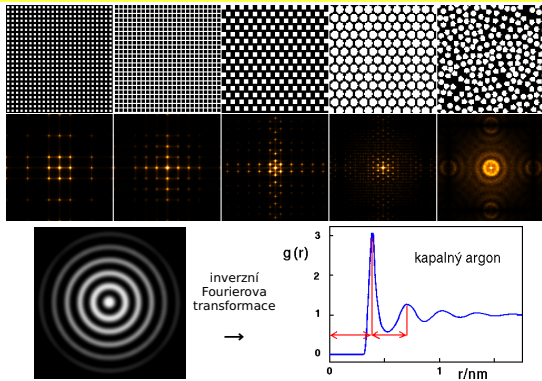
30/50 voda



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

Jak získám strukturu?

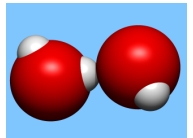
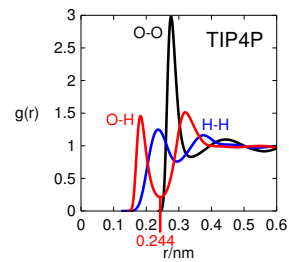
31/50 voda



Problém

36/50 voda

Kdy jsou dvě molekuly vázány vodíkovou vazbou?

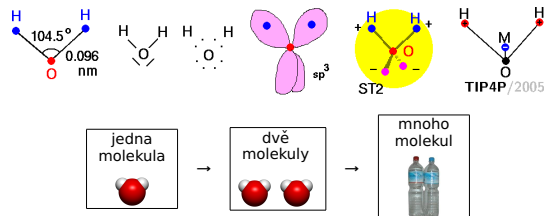


... když $|\text{OH}| < 0.244 \text{ nm}$ (jde to i lépe a složitěji)

Statistická termodynamika a model vody

32/50 voda

show/tetraedr.sh 37/50 voda

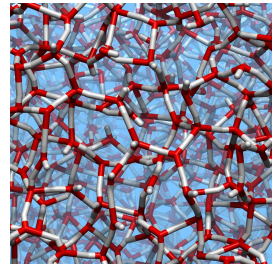


Energie páru molekul 1,2 vyjádřena vzorcem, např.:

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

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 sousedí molekuly jsou často uspořádány do čtyřstěny
- síť obsahuje kruhy: 5-6 nejčastější
- typický čas změny struktury je 1 ps na 1 vazbu
- výraznější při nižších teplotách



Ale dimer nemá tetraedrické uspořádání, tetraedricnost je do značné míry dána tvarem minima a tím, že máme 2 vodíky k navázání.



Vsuvka: molekulové simulace

simolant 33/50 voda

Metoda **Monte Carlo** používá náhodná čísla. Např. Metropolisova metoda:

- 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

Metoda **molekulové dynamiky** numericky řeší Newtonovy pohybové rovnice, $d^2\vec{r}_i/dt^2 \equiv \vec{a}_i = \vec{f}_i/m_i$. Např. metoda leap-frog:

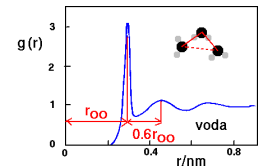
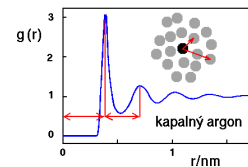
- zrychlení = změna rychlosti za jednotku času (tj. krok h) \Rightarrow

$$\vec{v}_i(t+h/2) = \vec{v}_i(t-h/2) + h\vec{a}_i(t)$$
- rychlost = dráha (změna polohy) za jednotku času (tj. krok h) \Rightarrow

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\vec{v}_i(t+h/2)$$
- a opakuje pro $t = 0, h, 2h, 3h, \dots$ (typický $h = 1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$)

Vysvětlené anomálie - struktura

38/50 voda



... ale podobně Si, CCl₄

Struktura vody

show/hbond.sh 34/50 voda

Model dvou struktur Roentgen, novější: Tanaka:

- lokálně ledu-podobná struktura
- „normální kapalině“ podobná struktura

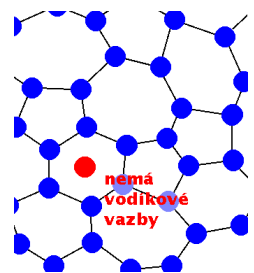
Voda jako **síť vodíkových vazeb**, které jsou:

- 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, ...
- v modelech obvykle popsána parciálními náboji

Vysvětlené anomálie - hustota

39/50 voda

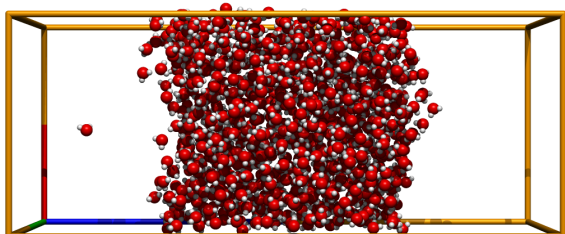
- při nižších teplotách je uspořádání molekul čtyřstěnovitější (ledu-podobné)
- okolo čtyřstěnovitějších molekul je víc prázdného prostoru



Studium vodíkových vazeb v kapalně vodě

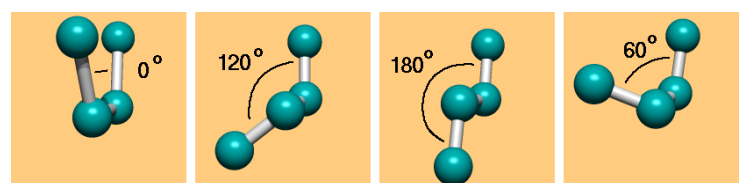
show/voda.sh 35/50 voda

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



Samoopakující se struktury

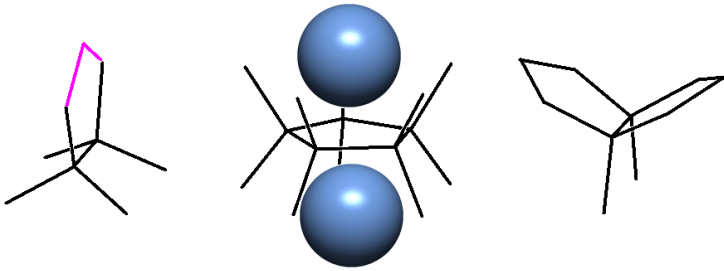
40/50 voda



[Speedy, 1984]

Samoopakující se struktury

41/50
voda



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

Vysvětlené tepelné vlastnosti

42/50
voda

- vodíkové vazby mají hodně energie
- se zvyšující se teplotou je jich méně a jsou slabší ... ale kvantové efekty tepelnou kapacitu za nízkých teplot naopak snižují ⇒ těžká voda je anomálnější
- v páře (téměř) nejsou
- v ledu jsou nasycené ⇒ nemění se s teplotou
- podobně ostatní asociující kapaliny

Vysvětlené mechanické vlastnosti

43/50
voda

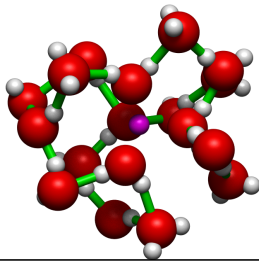
- velká viskozita: síť vazeb brání pohybu vrstev kapaliny
- snížení viskozity s tlakem: poruší se systém vodíkových vazeb (molekuly se natlačí do prázdných míst)
- malá stlačitelnost: tuhá síť (i když mezi molekulami je hodně místa – ale pro nízké teploty se zvyšuje)
- a to vše se zvýrazní pro nízké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

Potíže s entropií

show/Li+H2O.sh 44/50
voda

- po přidání inertních látek i iontů má voda okolo méně možností, jak tvořit vodíkové vazby – pevné „ledovce“ snižují entropii
 - ale vodíkové vazby jsou pevnější
- oba příspěvky se mohou kompenzovat (hydrofobní jevy)

ion Li^+ ve vodě:



Potíže s entropií

traj/ice.sh 45/50
voda

- 1930 – nová kvantová teorie: kalorimetrická hodnota entropie vodní páry (std.): $44.23 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ nová spektroskopická (kvantová) hodnota: $45.101 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Paulingovo vysvětlení: **v ledu je chaos**

taky v CO , N_2O

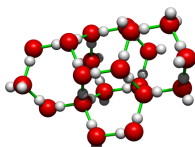
Ledová pravidla: (Bernal-Fowler rules)

- každý kyslík se kovalentně váže na dva vodíky
- každý kyslík má dvě vodíkové vazby k dvěma dalším kyslíkům
- mezi sousedními kyslíky je právě jeden vodík

Paulingova opravená kalorimetrická hodnota: $45.036 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dnešní opravená hodnota: $45.045 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Paulingovo přibližné odvození:

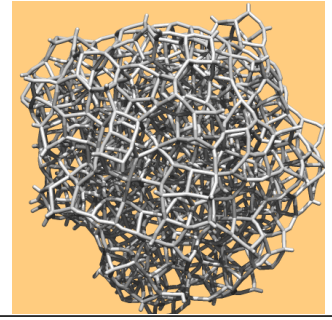
- $6 = \binom{4}{2}$ orientací molekuly
- ale pak je vazba s pravděp. $\frac{1}{2}$ špatně
- v molu je $2N_A$ vazeb
- $\Rightarrow S_m = k_B \ln \left(\frac{6N_A}{2N_A} \right) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



Podchlazená voda

46/50
voda

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

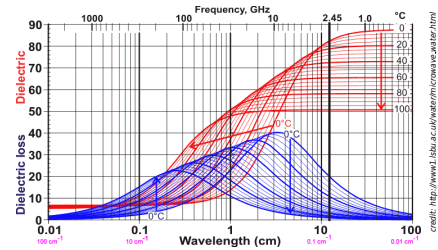


Voda v mikrovlnce

47/50
voda

- dielektrická relaxace v proměnném elektrickém poli – dipóly nestíhají vysokou frekvenci (2.45 GHz, stejné jako staré Wi-Fi)

$\epsilon_r = (\text{dielectric}) - i (\text{dielectric loss})$



- Jouleův ohřev elektricky indukovaného proudu – ionty jsou nuceny běžet sem a tam

Kuchyňský pokus: slaná voda v mikrovlnce

48/50
voda

Do 3 stejných nádob dejte po 100 g:

- čistě měkké vody,
- „polévky“ (cca 1 hm.% NaCl),
- koncentrovanějšího roztoku (5–10 %).

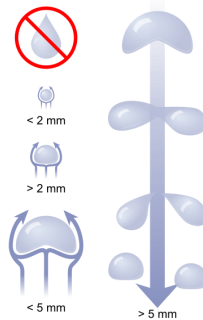
Nechte ustálit teplotu (roztok se rozpouštěním soli mírně ochlazuje). Pak umístěte symetricky do mikrovlnky a zapněte ji na půl minuty až minutu. Který vzorek bude nejteplejší a který nejstudnější? (Při měření pozor na to, že vzorky bez izolace rychle chladnou.)



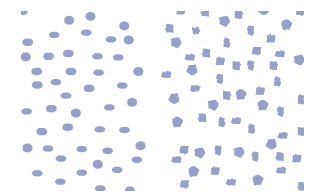
a) středně teplý
b) nejteplejší (k dipólové relaxaci se přidává Jouleovo teplo)
c) nejstudnější (vysoká vodivost působí jako Faradayova klec, vzorek se rovněž zahřívá u povrchu a roztok ztrácí teplo)

Tvar dešťové kapky

49/50
voda



Moderní meteorologické radary s duální polarizací umožňují rozlišit anizotropní kapky od v průměru izotropních krup.



credit: Wikipedia

The End

50/50
voda

