

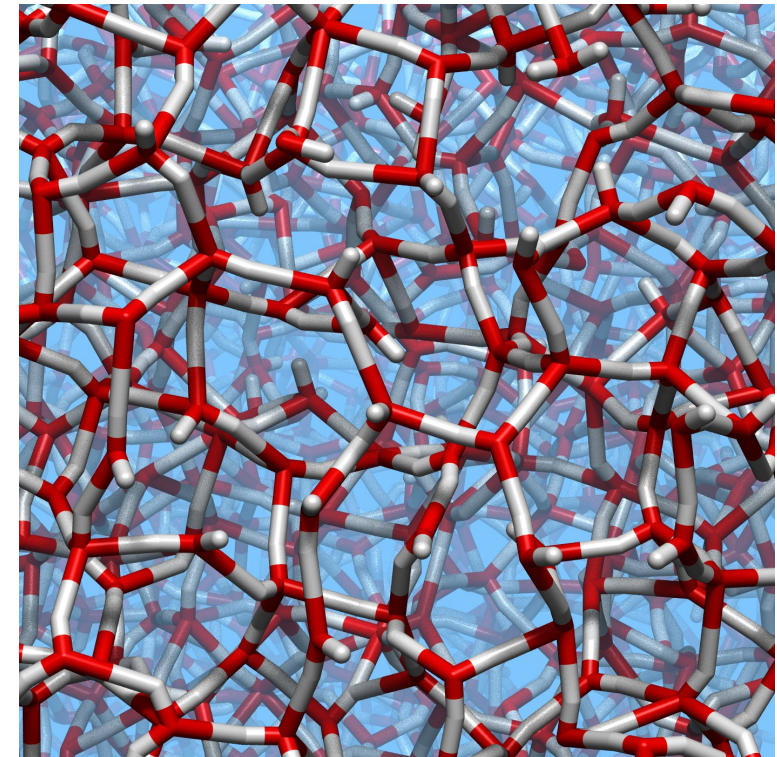


## **Struktura a neobvyklé vlastnosti vody**

Jiří Kolafa

[jiri.kolafa@vscht.cz](mailto:jiri.kolafa@vscht.cz)

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



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)*

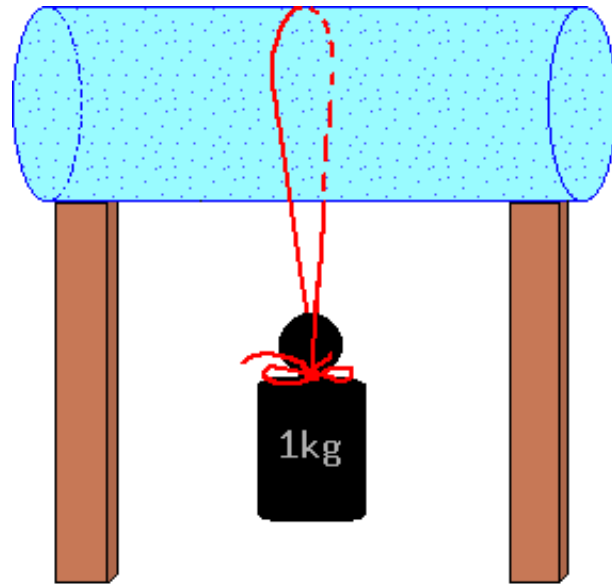
Stalo se populárním zdůrazňovat „anomální“ aspekt vlastností vody. Tato móda směřuje k zakrytí faktu, že tyto „anomálie“ jsou většinou pouze malými odchylkami od normálních vlastností asociujících kapalin.

*C. M. Davis & J. Jarzynski  
ve sborníku Water and Aqueous Solutions  
(red. R. A. Horne), Wiley, NY (1972)*

Pozn.: asociující kapalina = mající vodíkové vazby (viz dále)

- 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  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  při 210 MPa)
- tlak 25 MPa po zmrznutí 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 ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $0.9167\text{ g cm}^{-3}$
  - těžký led při teplotě tání ( $3.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $1.0177\text{ g cm}^{-3}$

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

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

$t$  = čas

$\lambda$  = tepelná vodivost drátu

$m$  = hmotnost závaží

$Q_{\text{tání}}$  = specifická entalpie tání

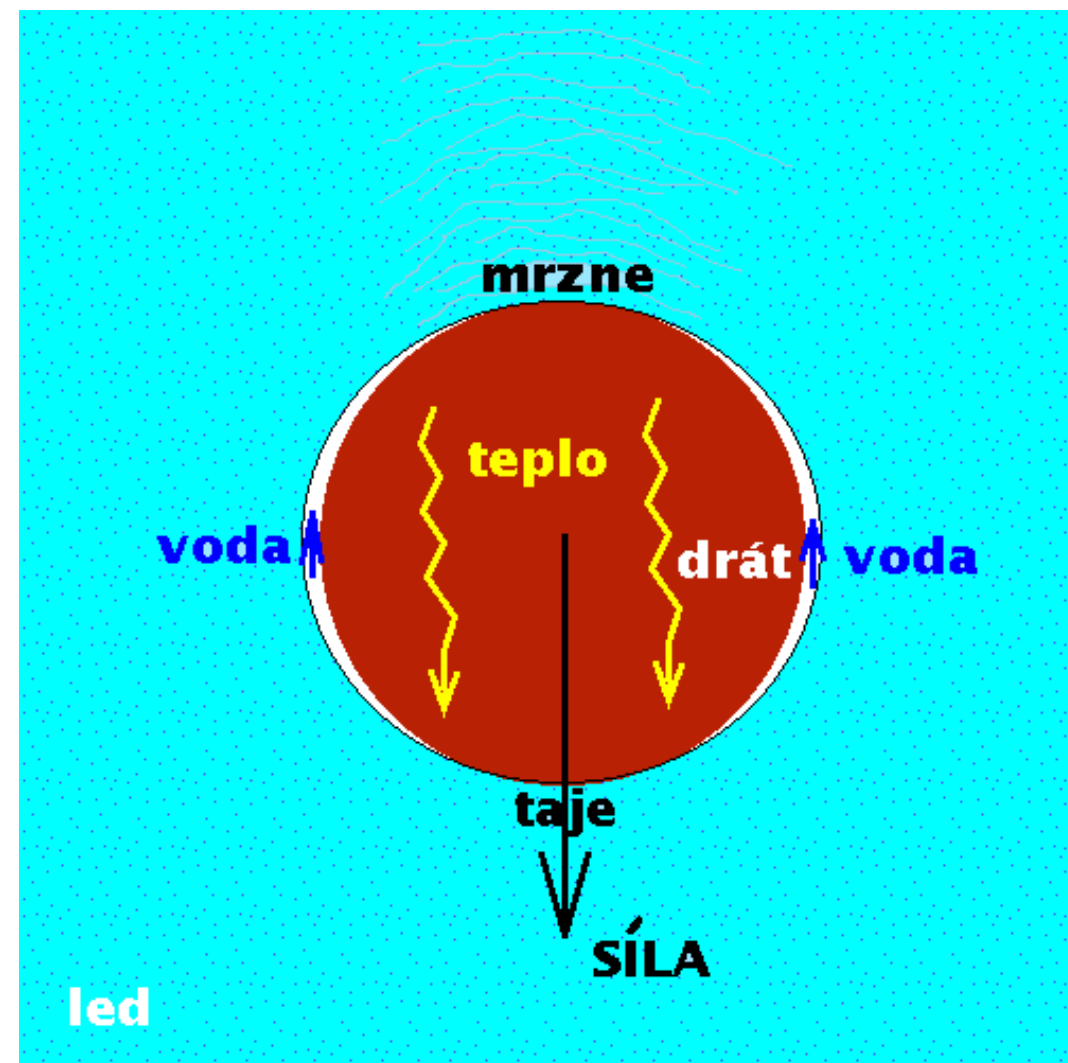
(teplo tání na jednotku hmotnosti)

$a$  = průměr ledu

$d$  = průměr drátu

$\rho$  = hustota

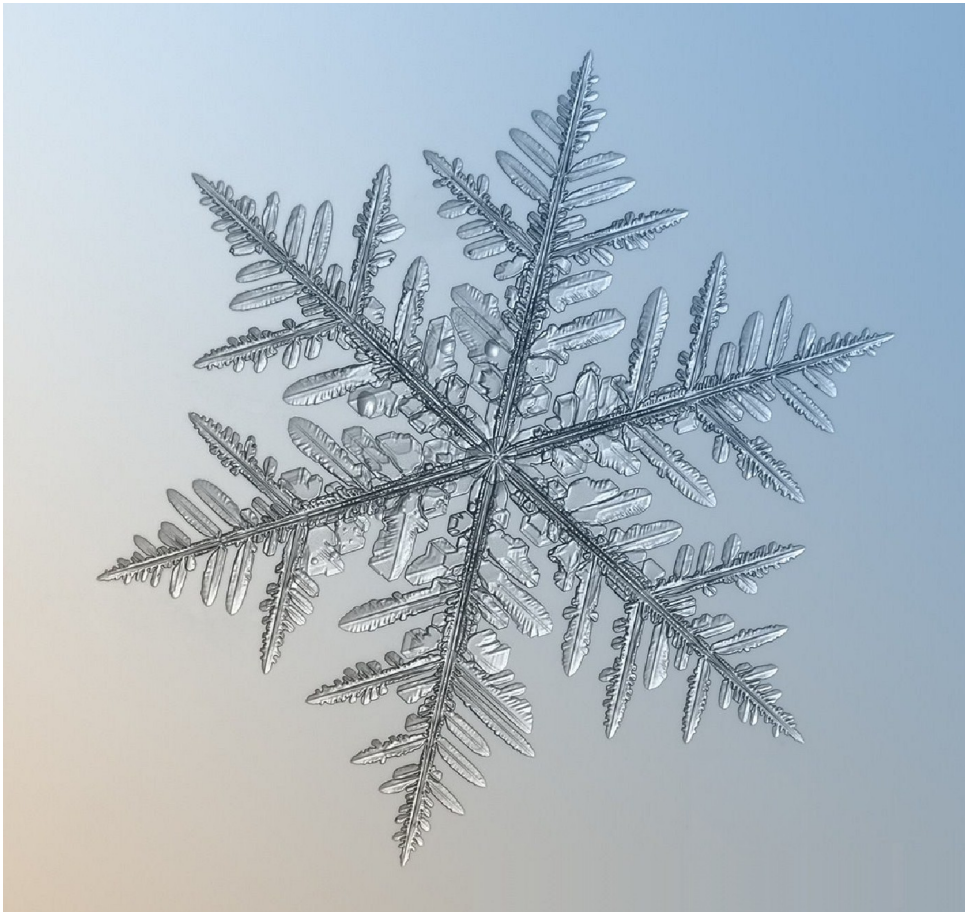
$g$  = tíhové zrychlení



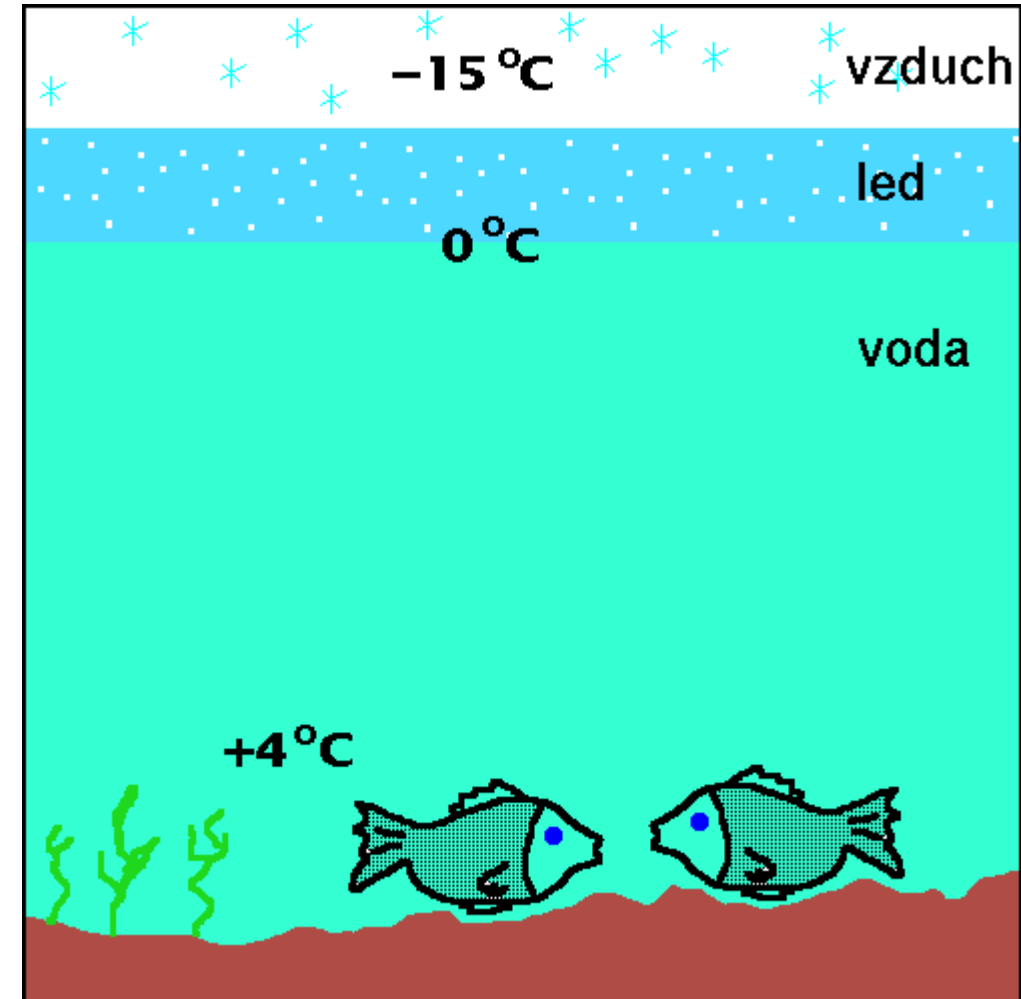
# Studená voda (0 °C) plave na teplejší (4 °C)

5/50  
voda

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

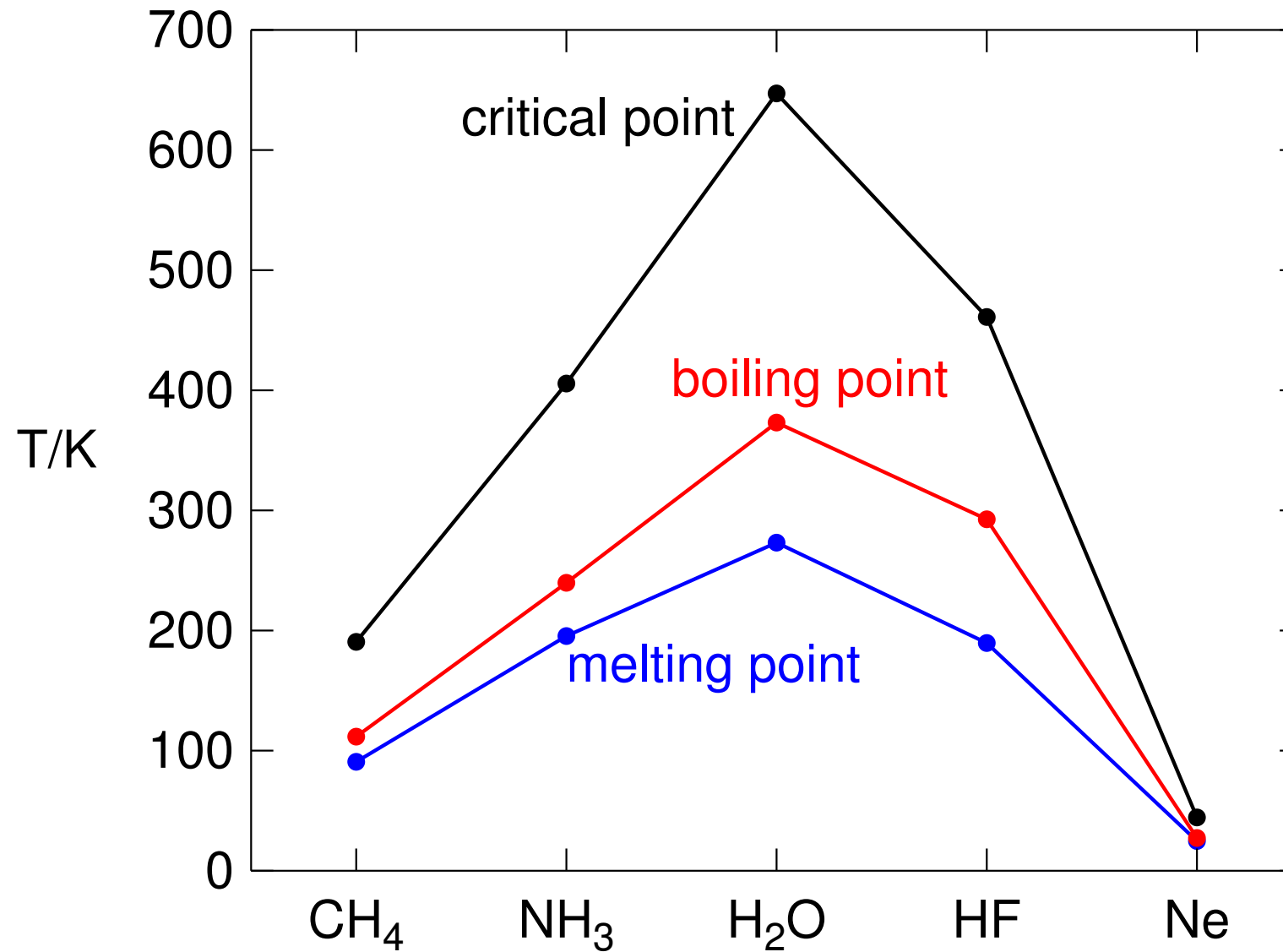


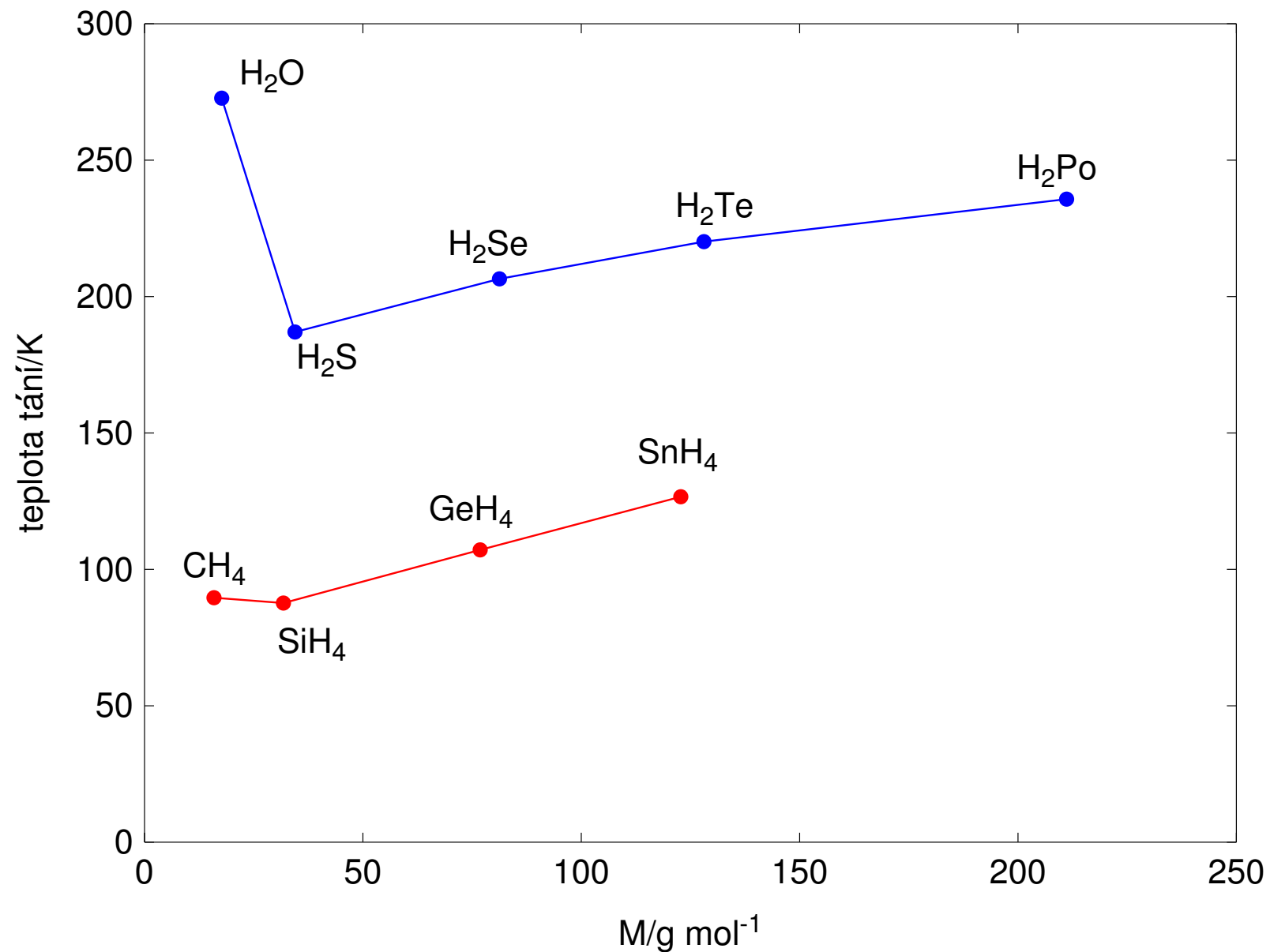
záporný koeficient roztažnosti  
je vzácný i u pevných látek,  
např.  $\text{ScF}_3$ , některá skla



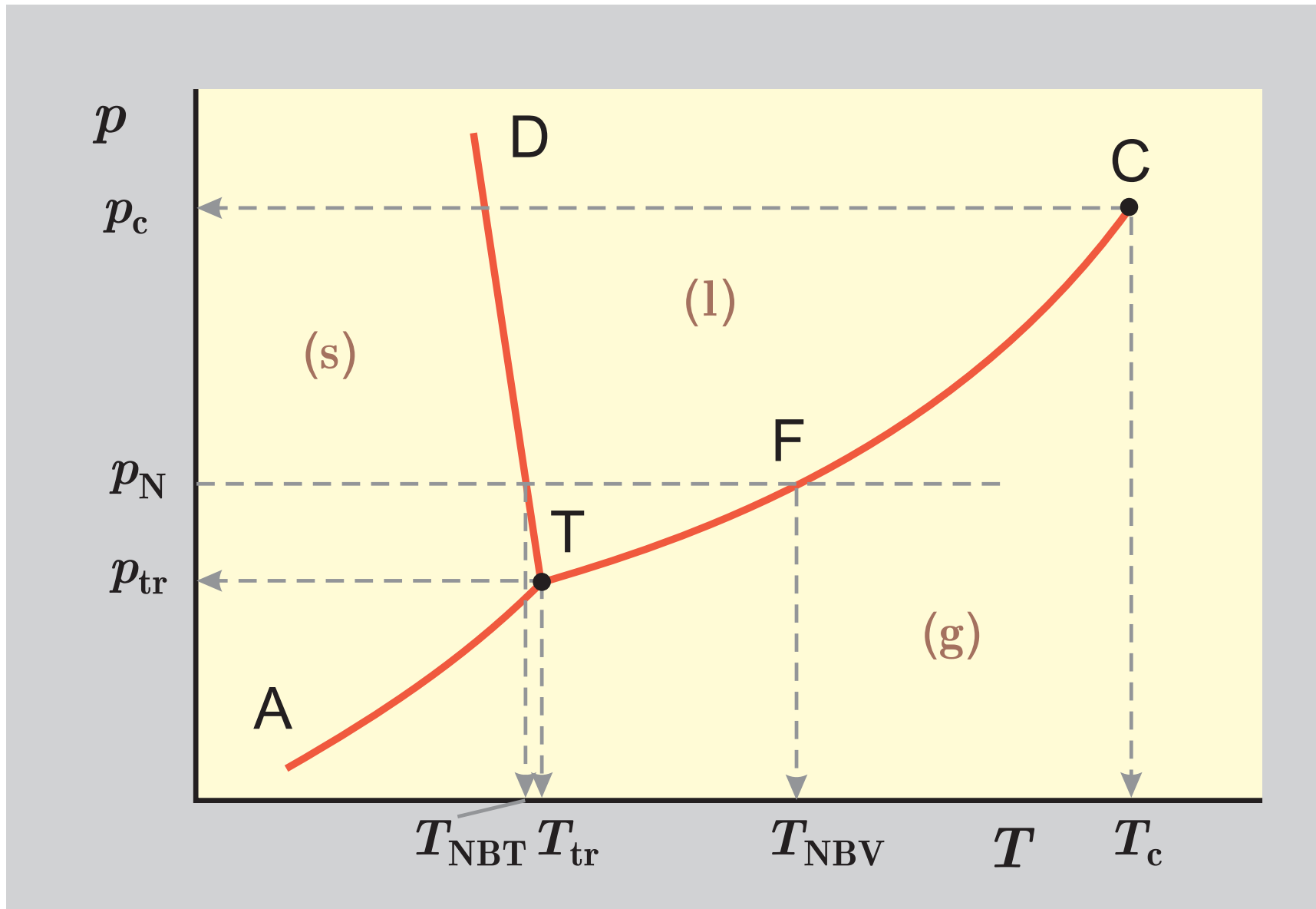
- vysoké body tání a varu  
podobné látky jsou plyny:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  ( $t_{\text{varu}} = 19^\circ\text{C}$ )
  - velká tepelná kapacita v porovnání s ostatními látkami (ale  $\text{NH}_3$ , aj.)
  - velká tepelná kapacita v porovnání s ledem a párou
  - velké výparné teplo i teplo tání
- ... společné s ostatními asociujícími kapalinami**











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

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

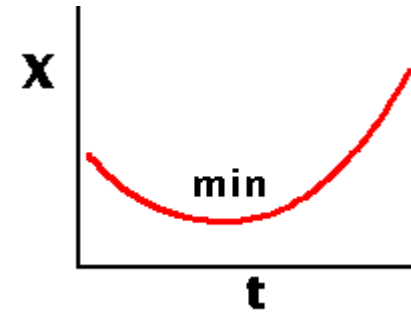
$$C_{\text{voda}} > C_{\text{pára}} \approx C_{\text{led}}$$

| látka                            | $C_{p,sp}/(\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1})$ |
|----------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>voda</b>                      | <b>4.2</b>                                 |
| vodní pára                       | 1.95                                       |
| led                              | 2.1                                        |
| <b>amoniak (stlač.)</b>          | <b>4.7</b>                                 |
| sulfan ( $-63^{\circ}\text{C}$ ) | 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                                        |

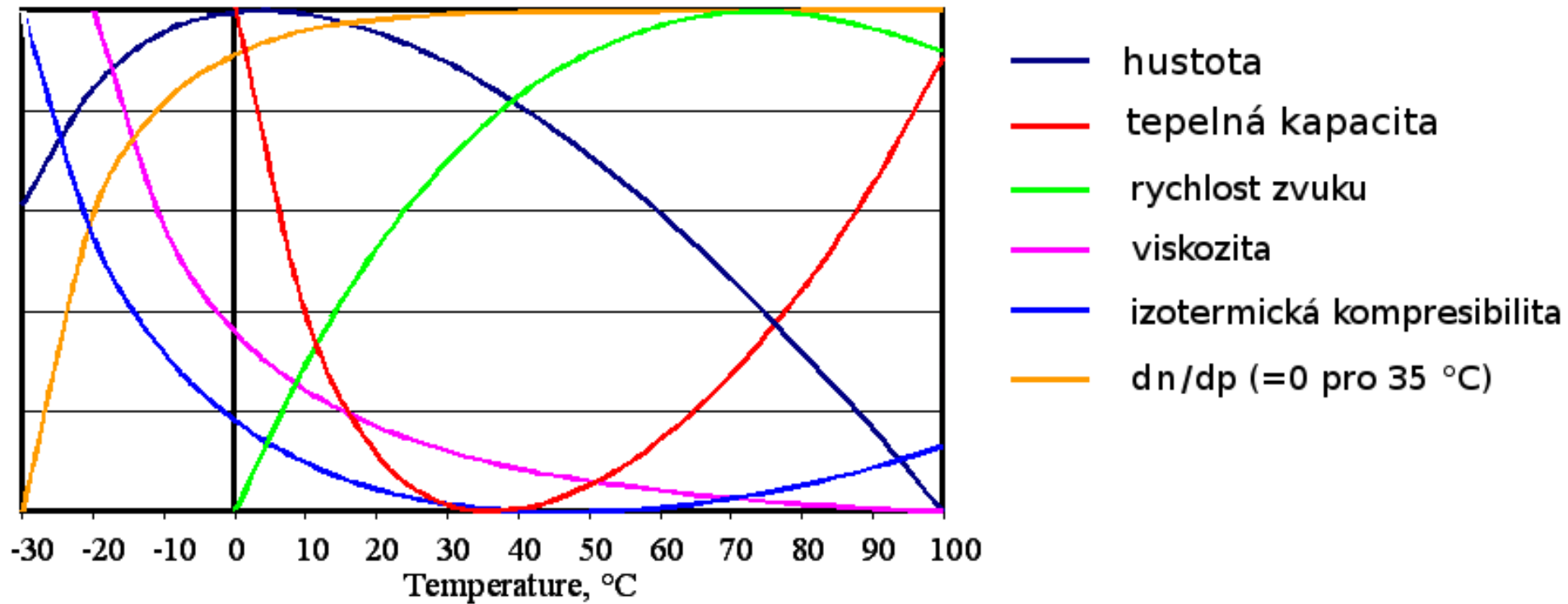
- velká viskozita (pomalu teče)  
0.89 mPa s, cf. pentan 0.22 mPa s (25 °C)
- malá stlačitelnost (malá změna objemu s tlakem)  
0.46 GPa<sup>-1</sup>, cf. CCl<sub>4</sub> 1.05 GPa<sup>-1</sup> (25 °C)
- velké povrchové napětí (vodoměrky se neutopí)
- velká permitivita, i ledu
- malý index lomu, zvl. ledu
- velká vodivost (než odpovídá  $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ )



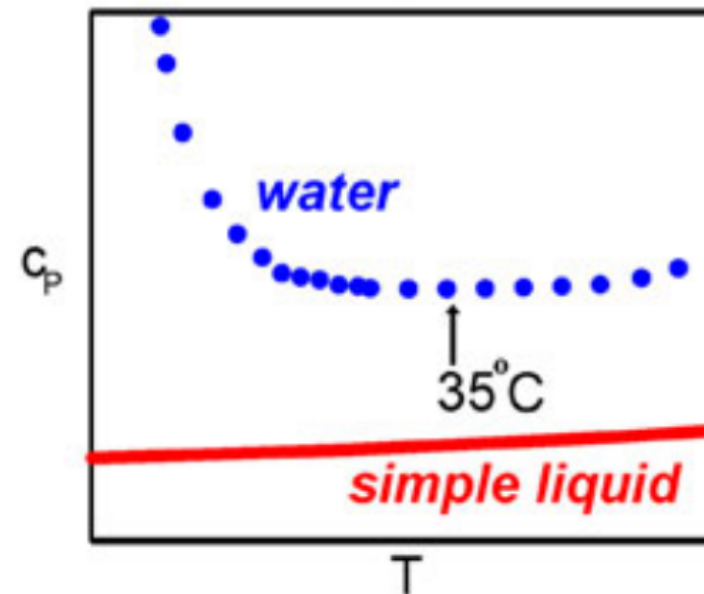
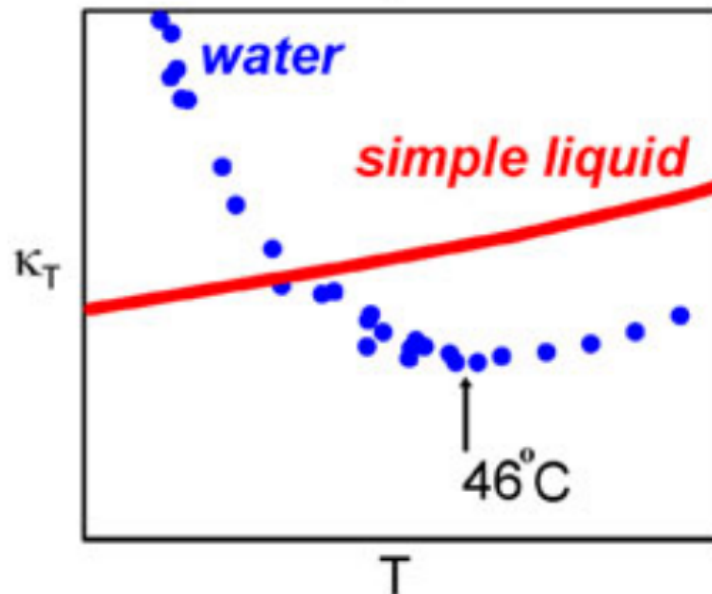
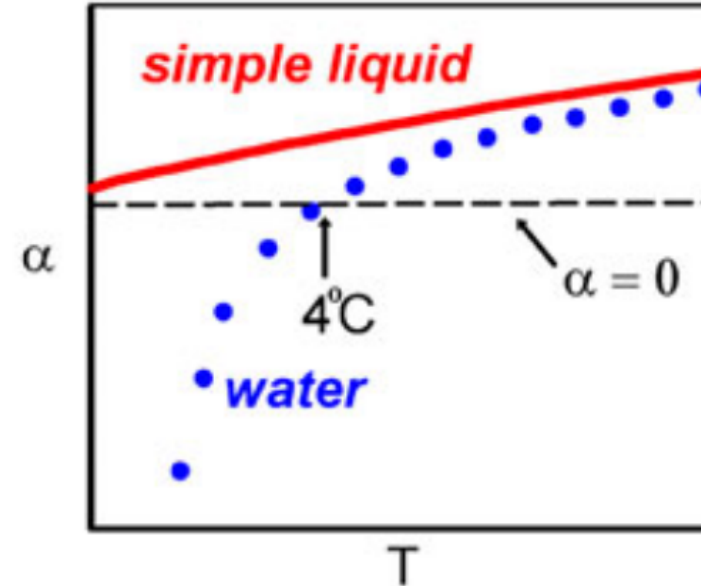
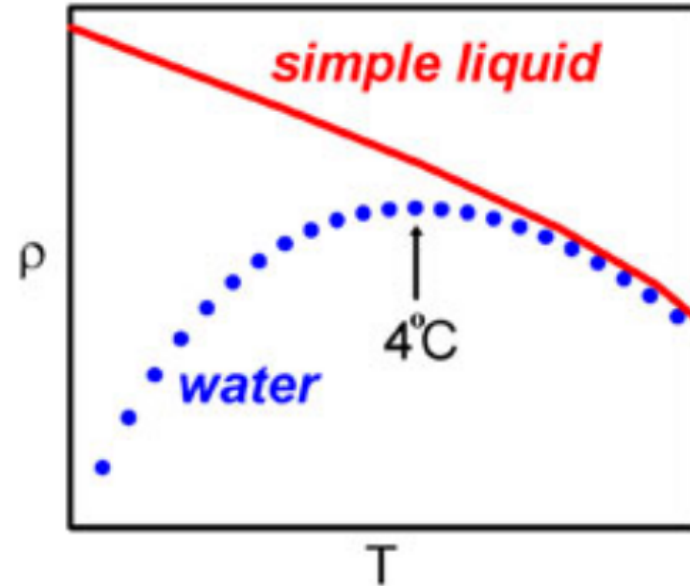
- hustota: max. při 4 °C
- izotermická stlačitelnost: min. při 46 °C
- adiabatická stlačitelnost  $\Rightarrow$  rychlost zvuku: max. při 73 °C)
- tepelná kapacita (při konst. tlaku): min. při 35 °C
- rozpustnosti plynů (He, Ne, ...) mají teplotní minimum
- viskozita klesne (pro  $t < 30$  °C) při zvýšení tlaku  
pro podchlazenou vodu (245 K) při 200 MPa klesne o 40 %
- neobvyklá závislost viskozity na teplotě, pod. autodifúze
- index lomu max.  $\approx 0$  °C, tepelná vodivost max. 130 °C



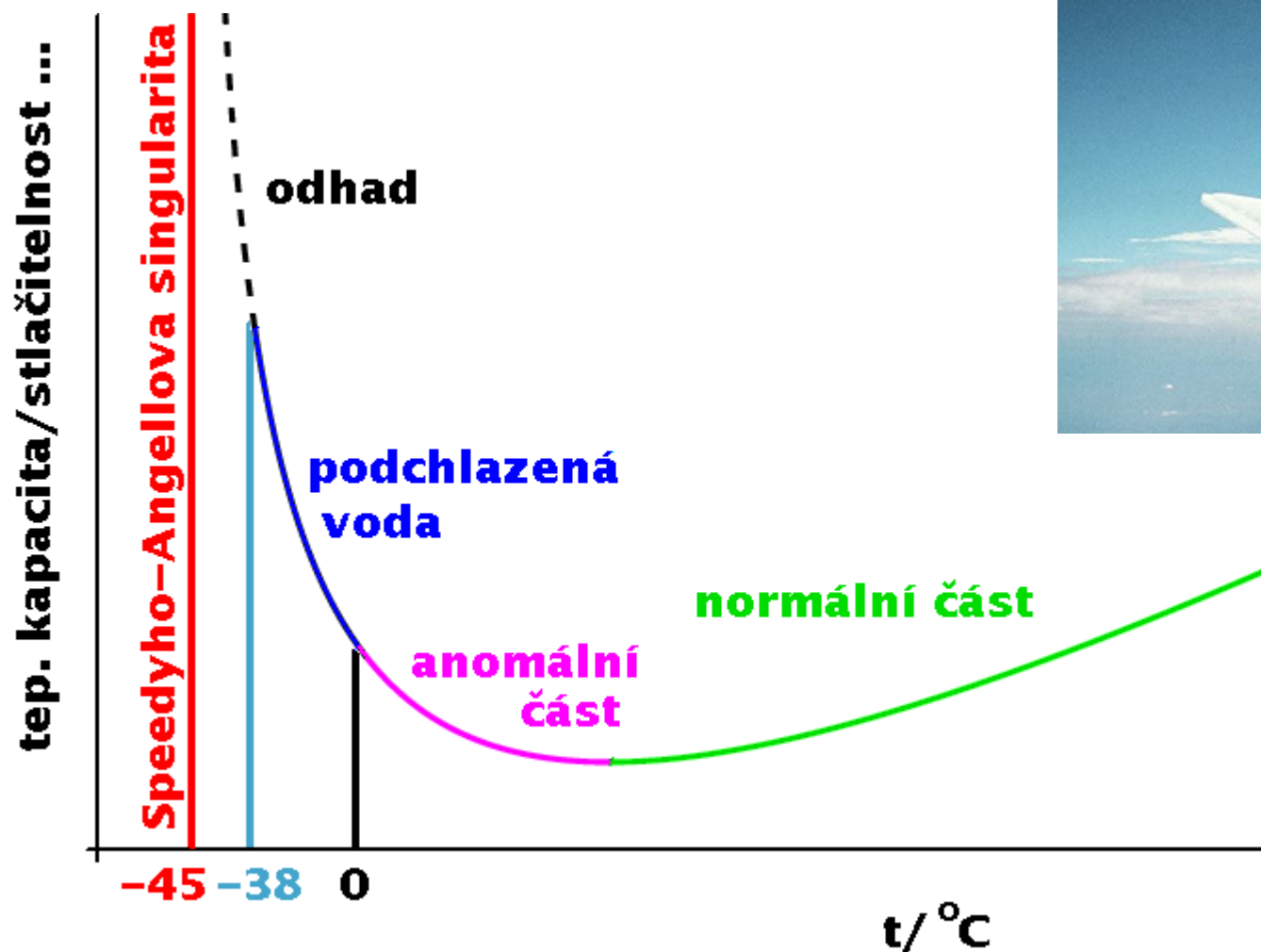
podivnosti při malých teplotách  
obvyklé chování při vyšších



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

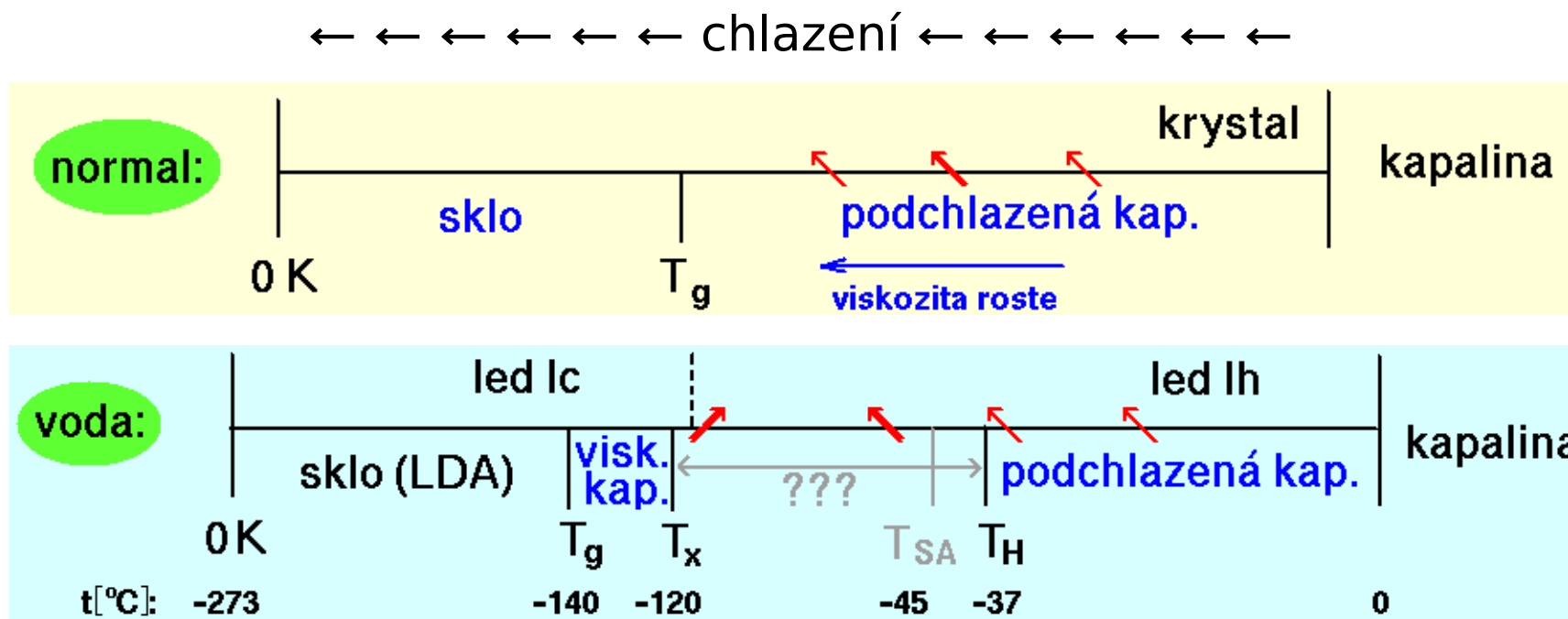


Kam ani vědec nemůže, tam nastrčí singularitu ... později modifikováno

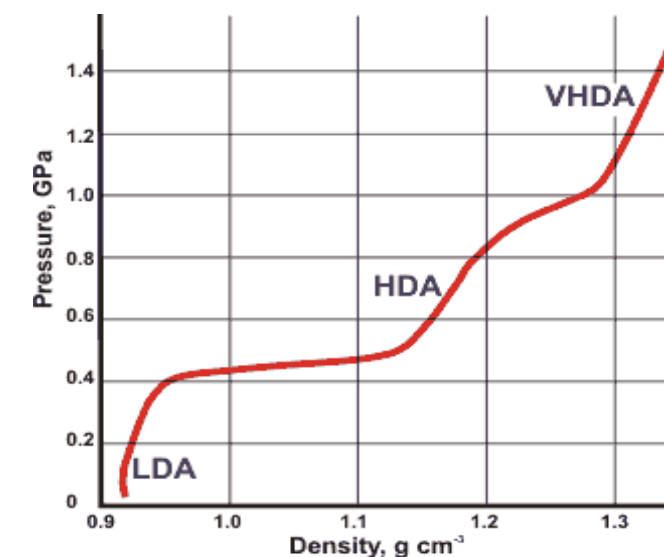


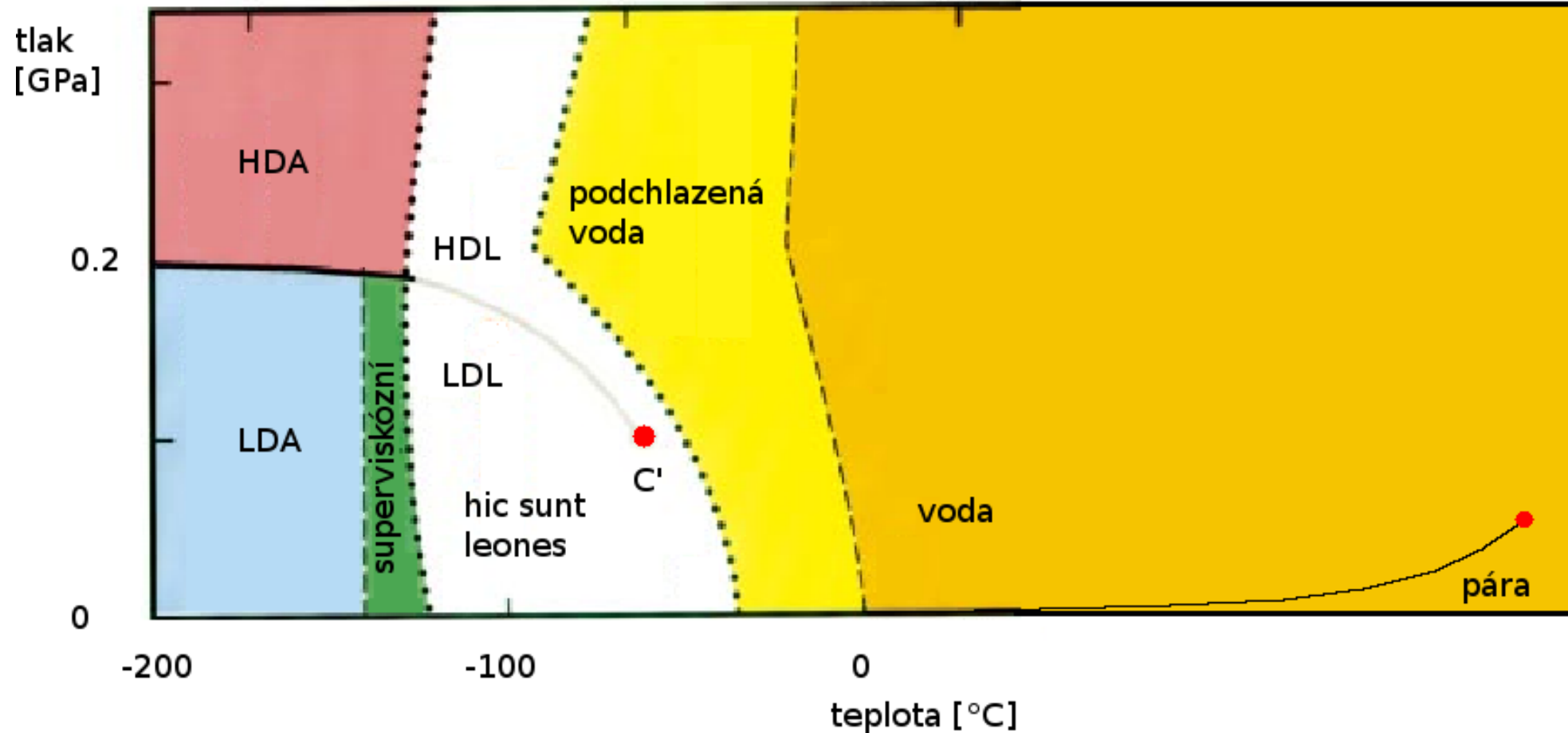
Námraza: kapičky vody 0 °C až cca -20 °C – problém pro elektrická vedení, letadla





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

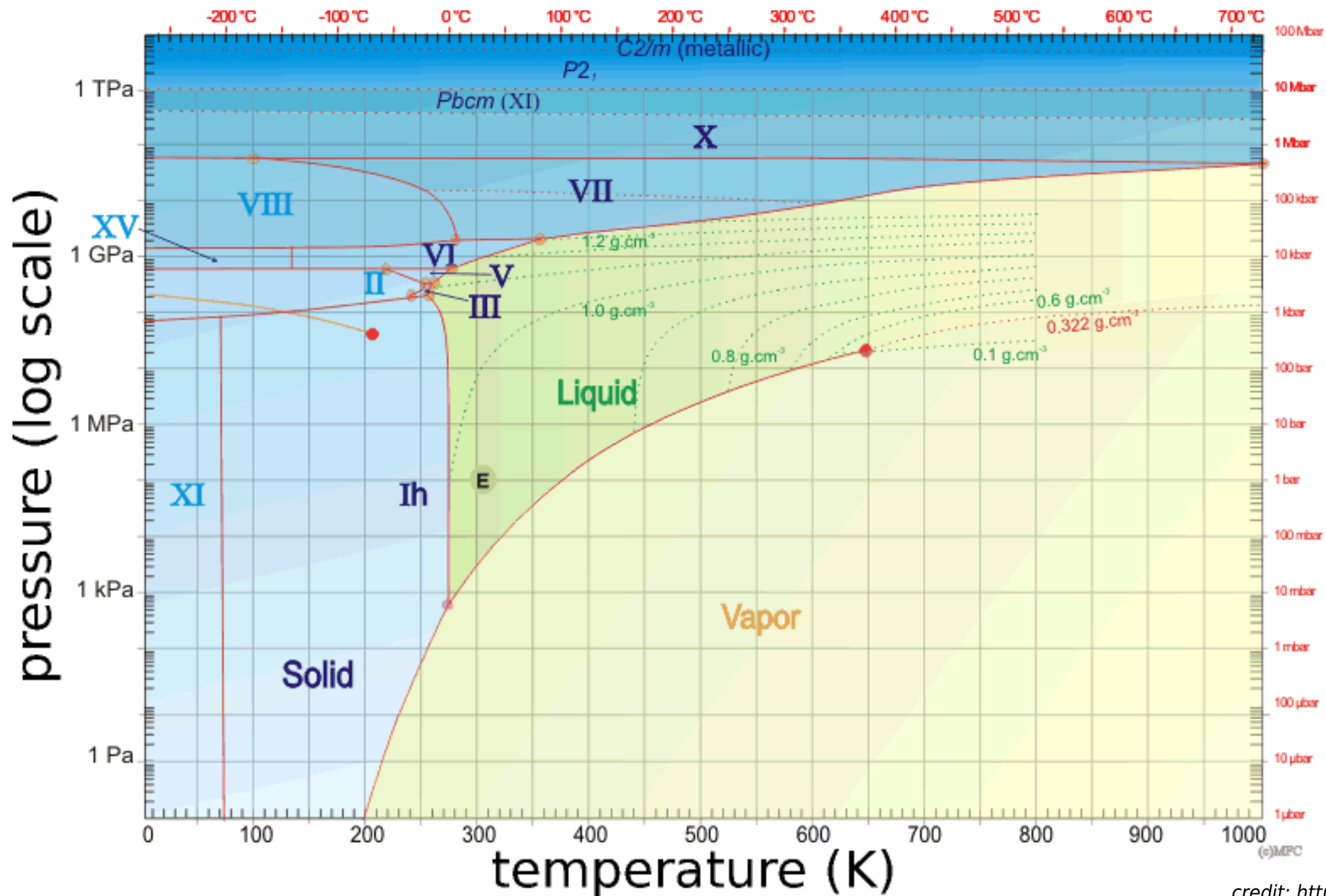


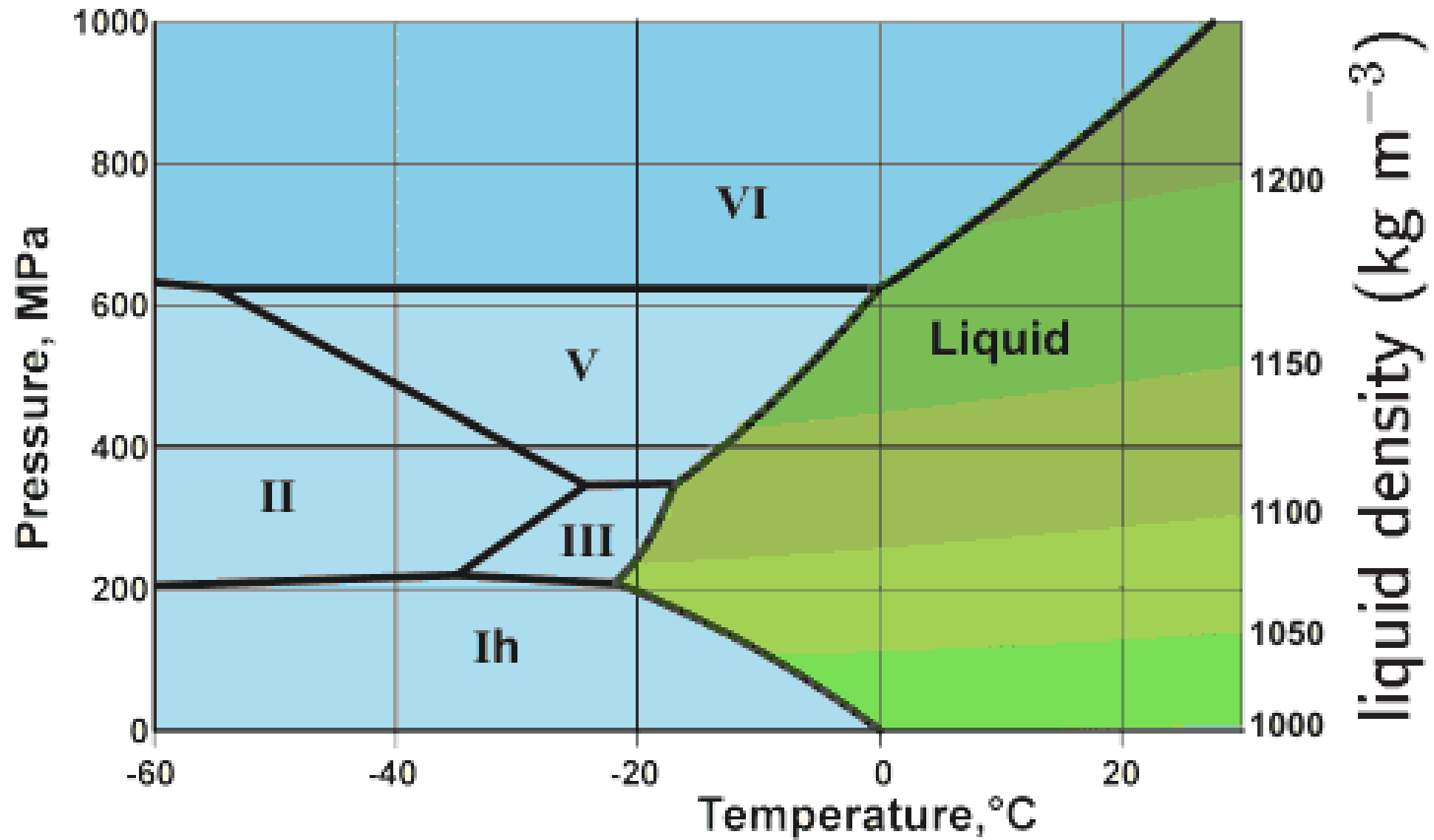


credit: O. Mishima, H.E. Stanley

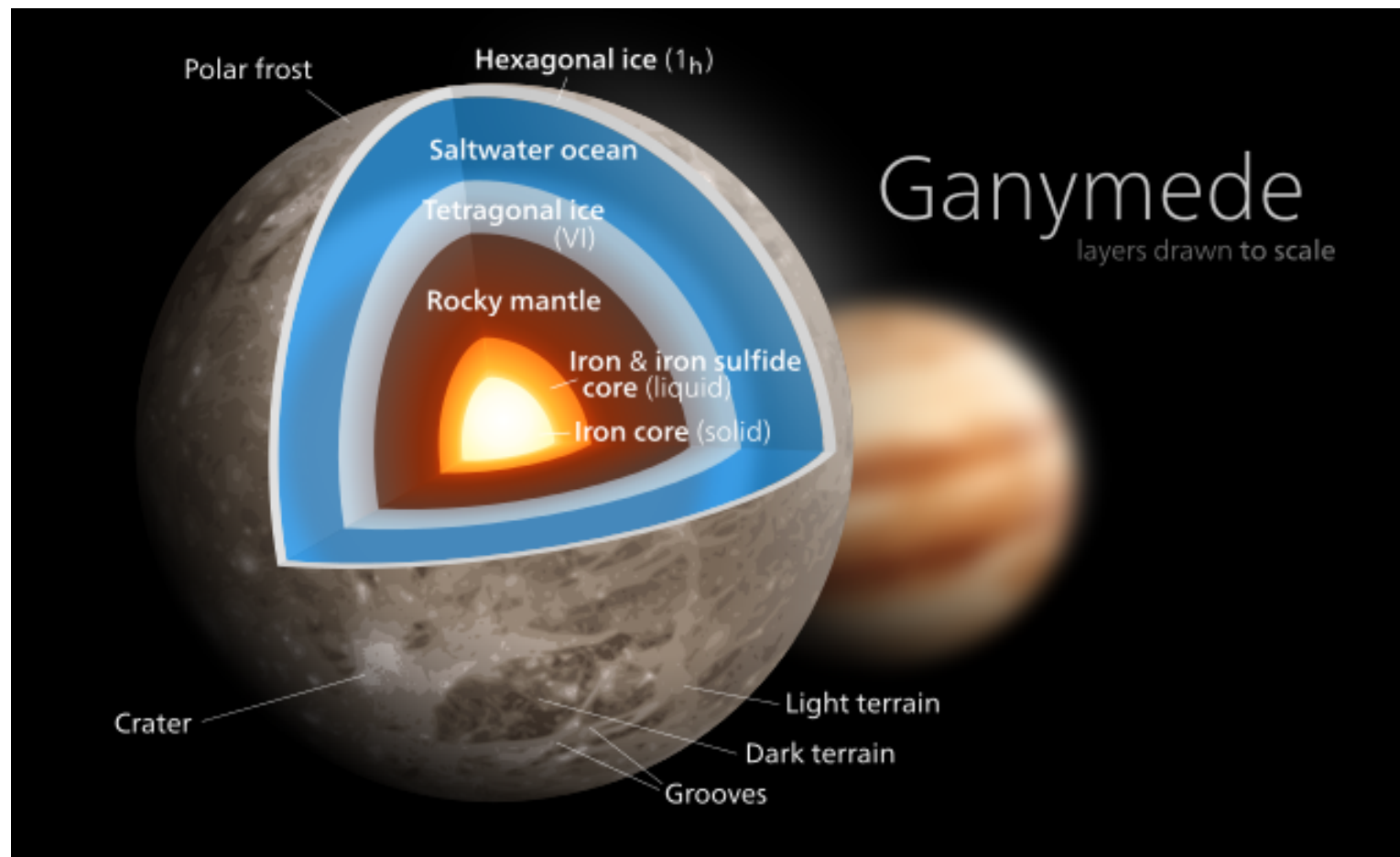
Ověřeno simulacemi pro několik modelů vody (TIP4P/2005, TIP4P/ICE, mW, ST2)

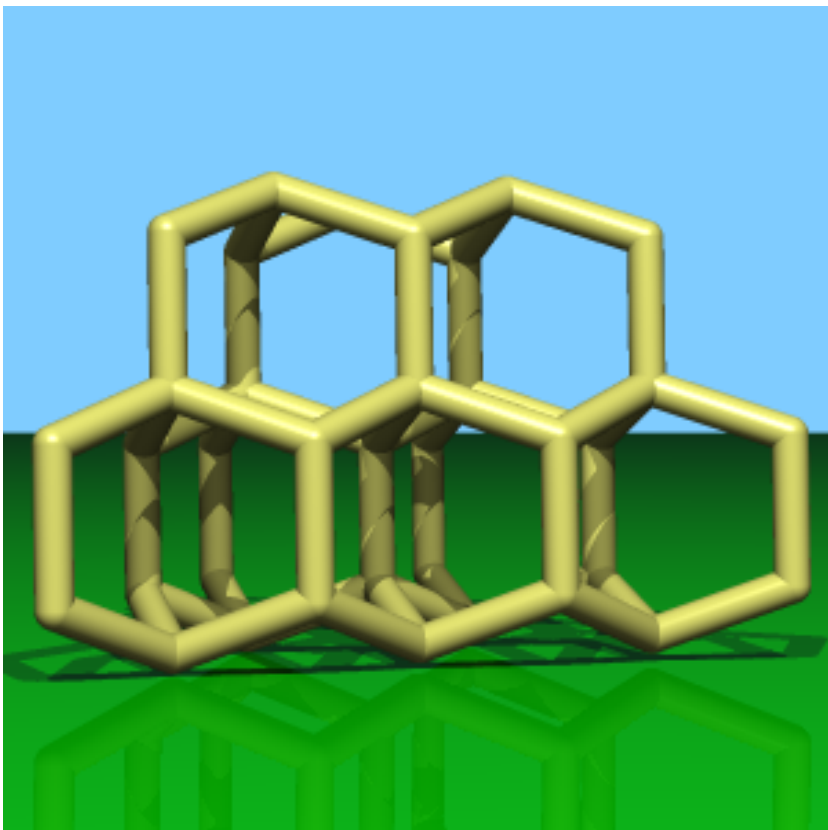
... jsou i jiné scénáře



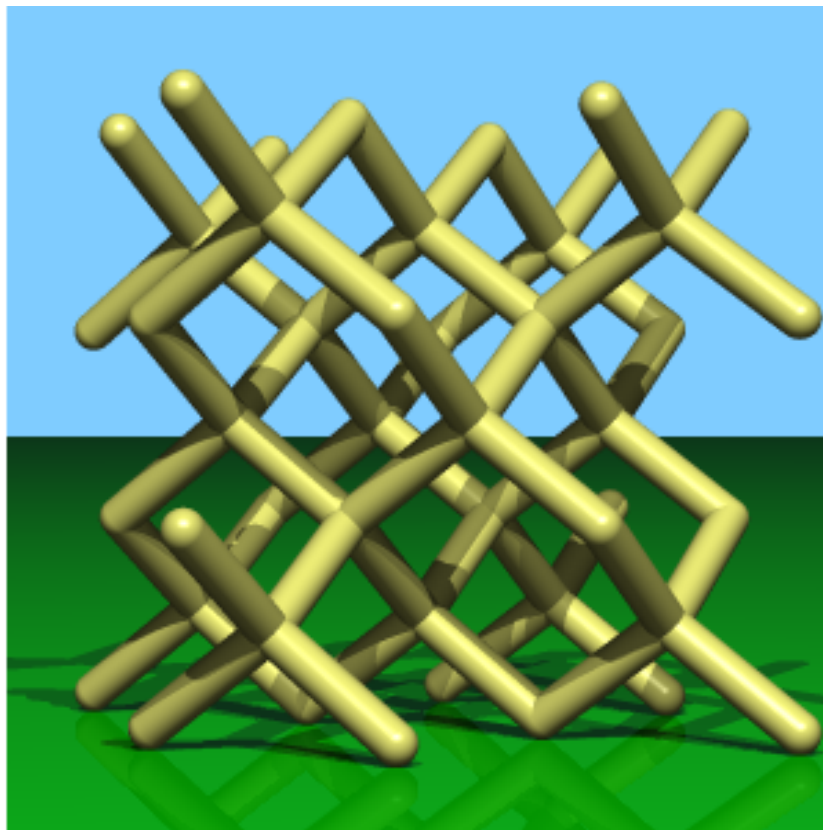


- Ic za nízkých teplot (komety)
- VI (možná i další) na Ganymedu (Jupiter III)

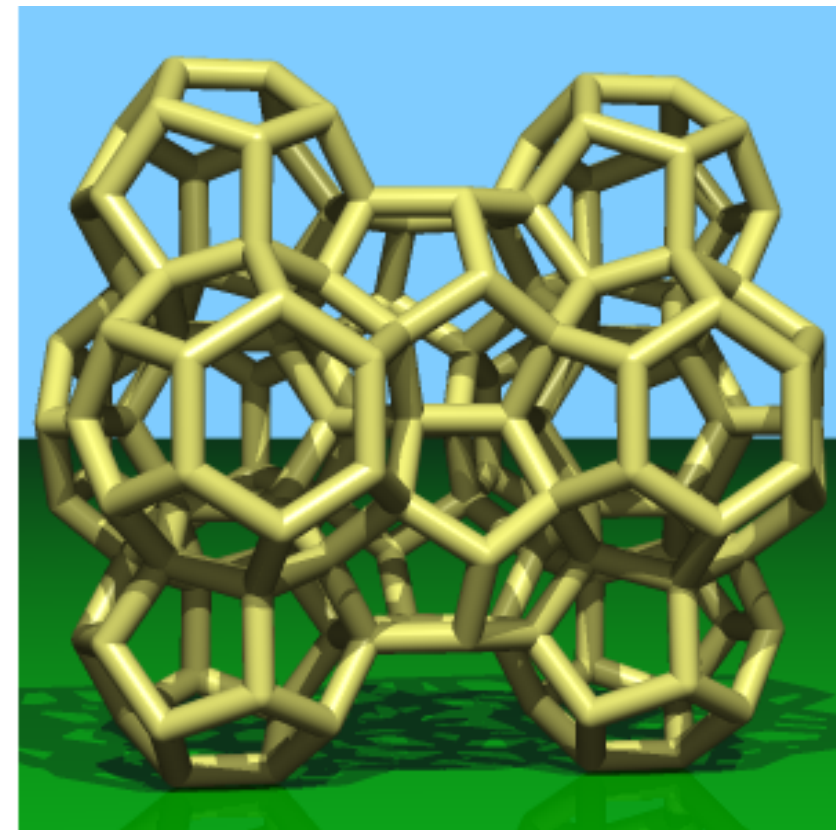




obyčejný led Ih



led Ic



klatrát typu I



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

Daniel M. Amos,<sup>†</sup> Mary-Ellen Donnelly,<sup>†</sup> Pattanasak Teeratchanan,<sup>†</sup> Craig L. Bull,<sup>‡</sup> Andrzej Falenty,<sup>§</sup>  
Werner F. Kuhs,<sup>§</sup> Andreas Hermann,<sup>\*,†</sup> and John S. Loveday<sup>\*,†</sup>

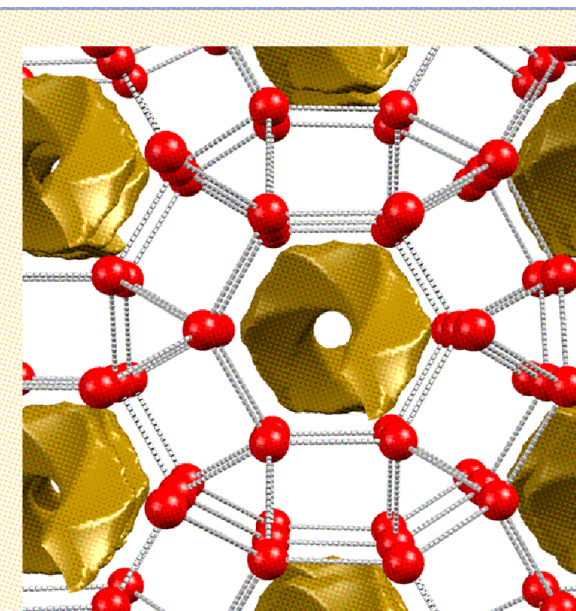
<sup>†</sup>SUPA, School of Physics and Astronomy and Centre for Science at Extreme Conditions, The University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3JZ, United Kingdom

<sup>‡</sup>ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Oxon, OX11 0QX, United Kingdom

<sup>§</sup>GZG Abteilung Kristallographie, Universität Göttingen, Goldschmidtstrasse 1, 37077 Göttingen, Germany

### Supporting Information

**ABSTRACT:** We present full in situ structural solutions of carbon dioxide hydrate-II and hydrogen hydrate  $C_0$  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.



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



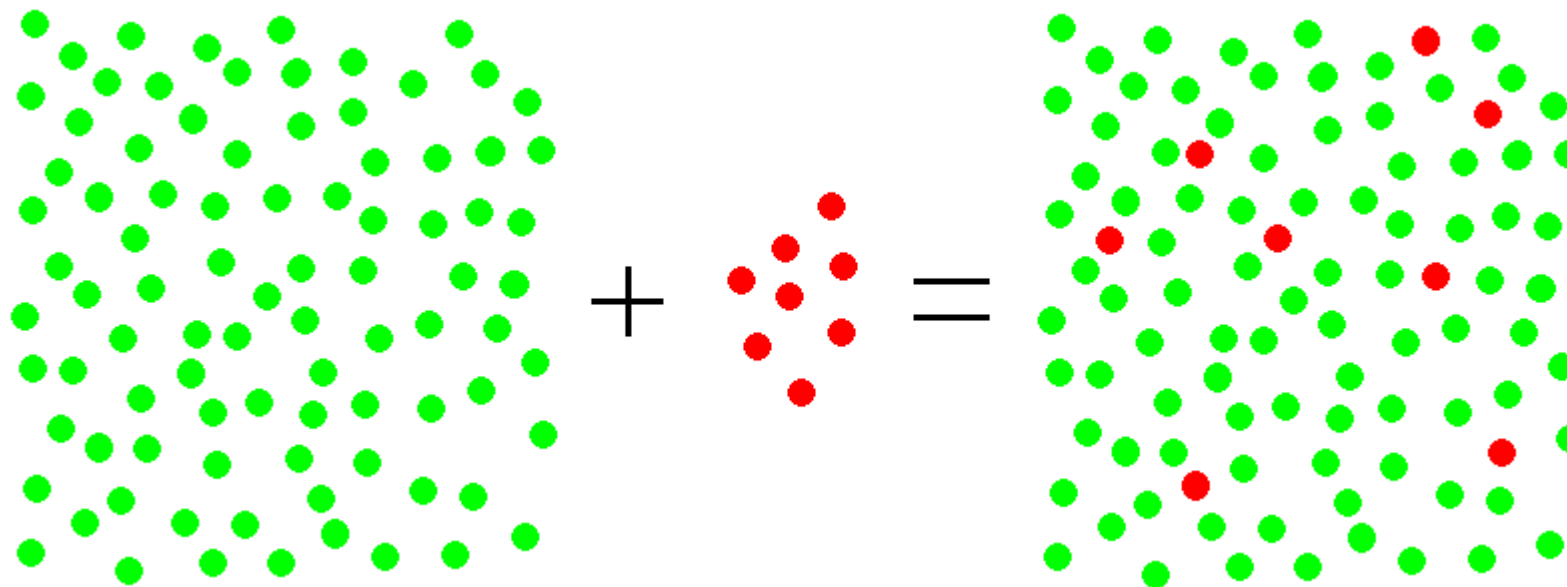
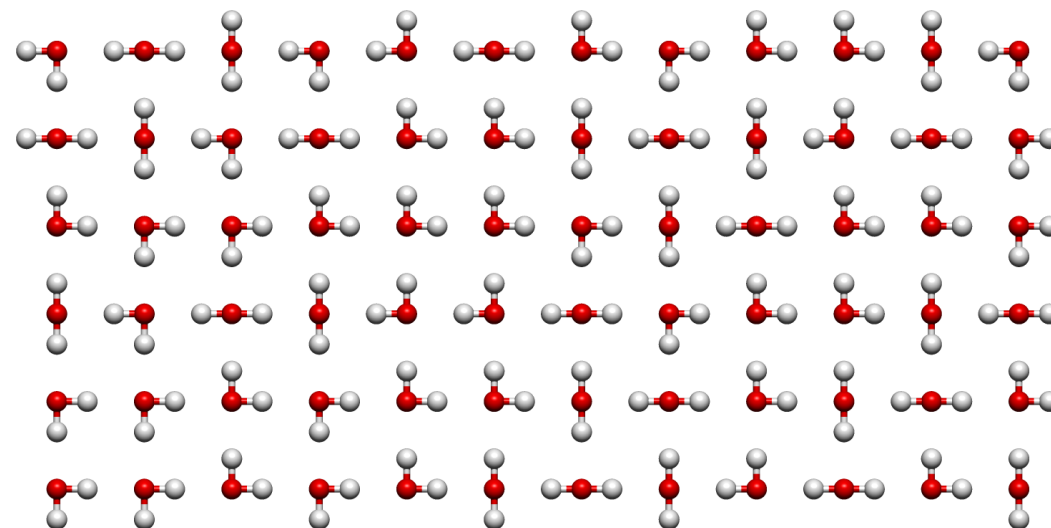
*credit: Jessica Durando USA TODAY, Published 6:51 p.m. UTC Mar 3, 2018*

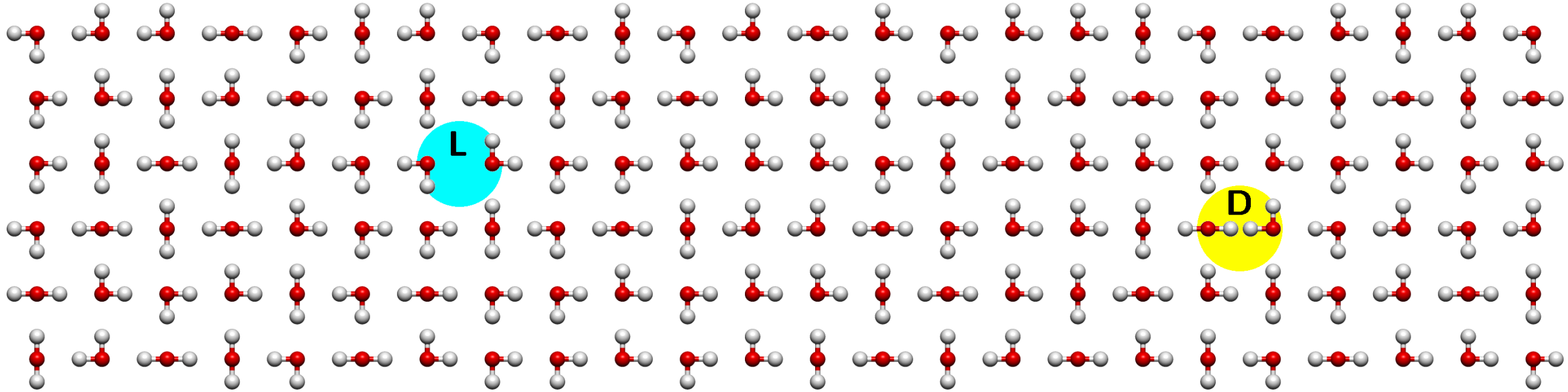
- Ledíky menší než  $\approx 250\text{--}300$  molekul nemají krystalické jádro
- Nanočástice tají při nižší teplotě než je bod tání objemové fáze (TIP4P/2005: 249–250 K)



Entropie je míra chaosu v systému...

- kalorimetrická hodnota entropie  
vodní páry (std.):  $44.23 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- 1930 – nová kvantová teorie  
(spektroskopická hodnota):  $45.101 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Pauling: v ledu je zamrzlý chaos
- (dodatková) entropie neobvykle klesne po přidání inertních látek (uhlovodíky, plyny)

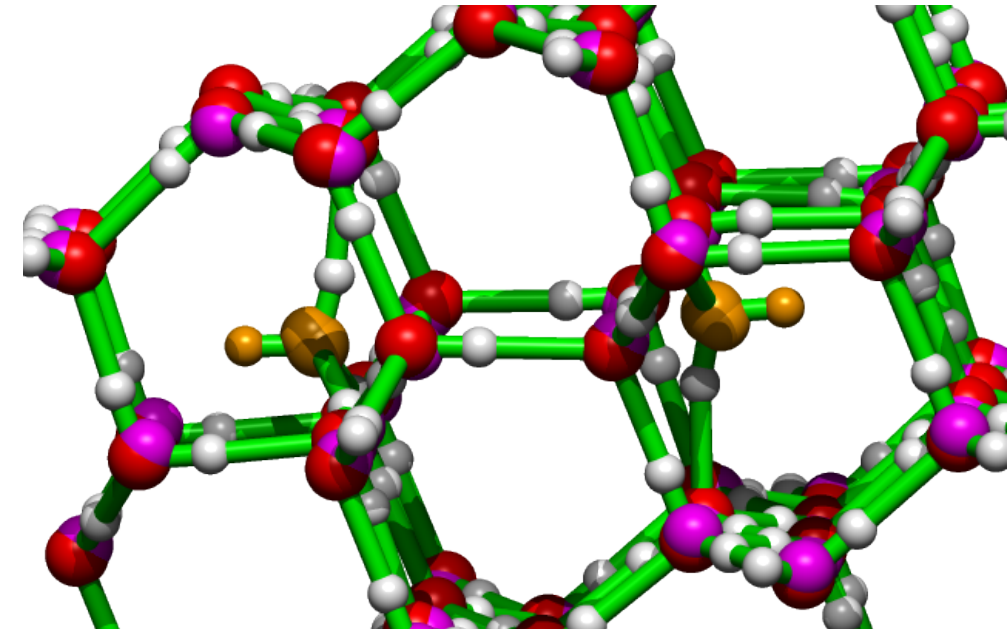




● Porušení sítě vodíkových vazeb  
v jinak dokonalém krystalu ledu

● Chovají se jak náboje ( $\pm 0.38 e$ )

D-defekt →



# Urban legend: Mpembův jev

„horká voda zmrzne rychleji než studená“

● Aristoteles,  $\approx$  350 př.n.l.

● Erasto Mpemba, Tanzanie, 1963

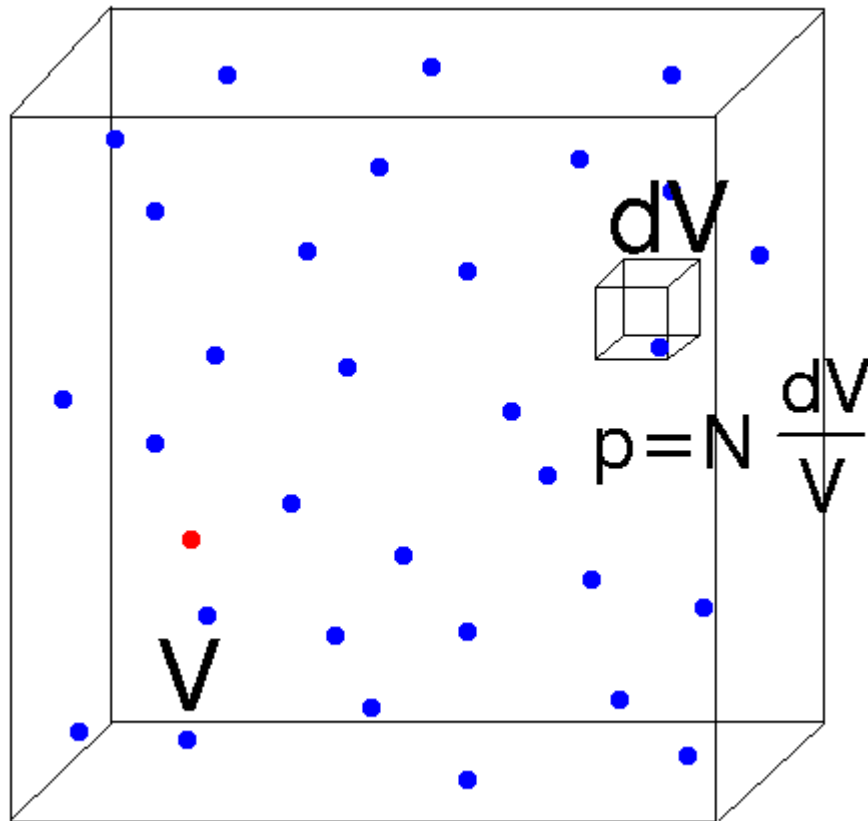


studená voda

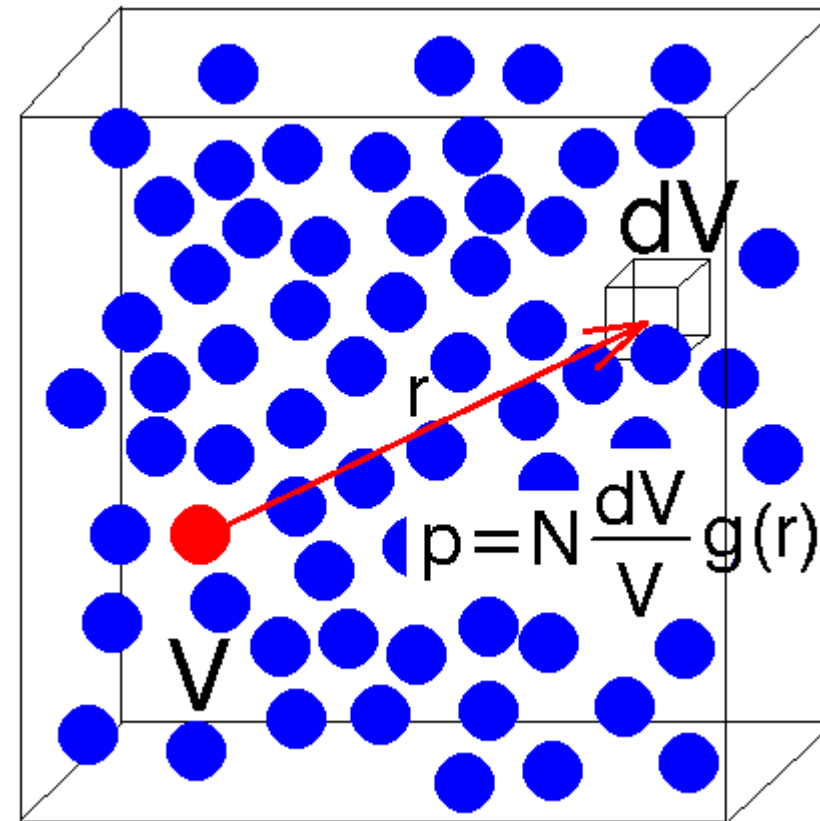
vlažná voda

horká voda

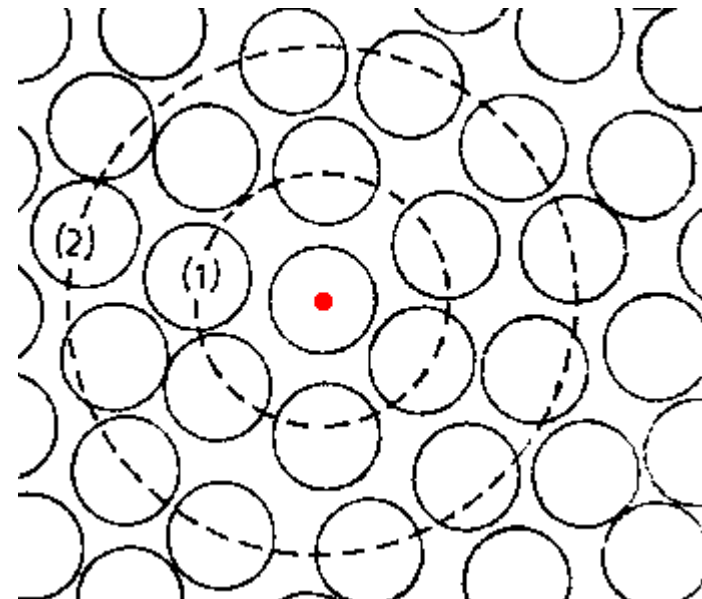
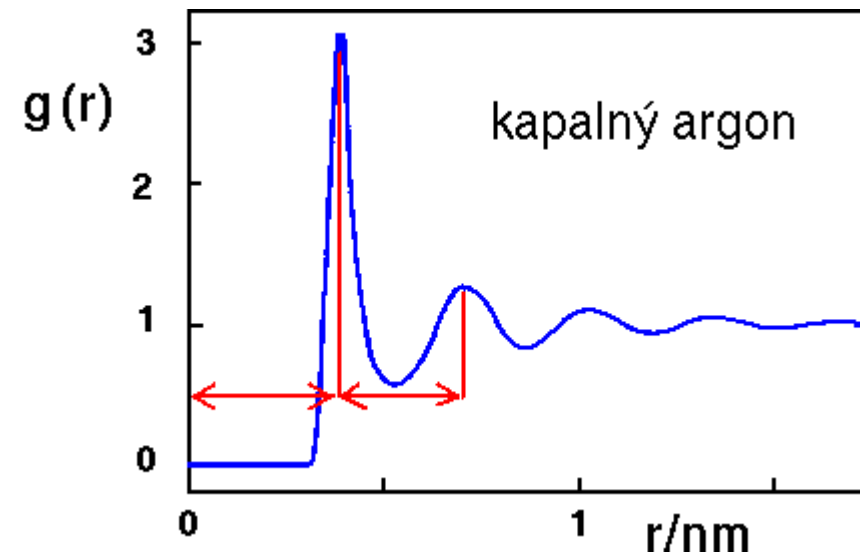
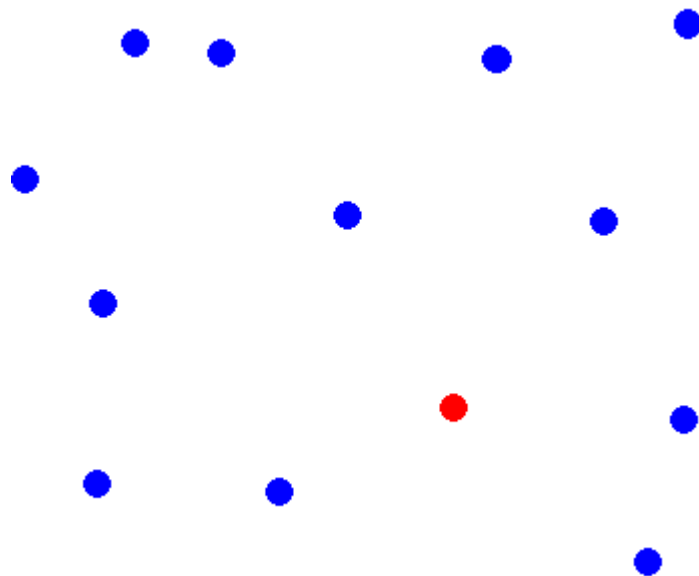
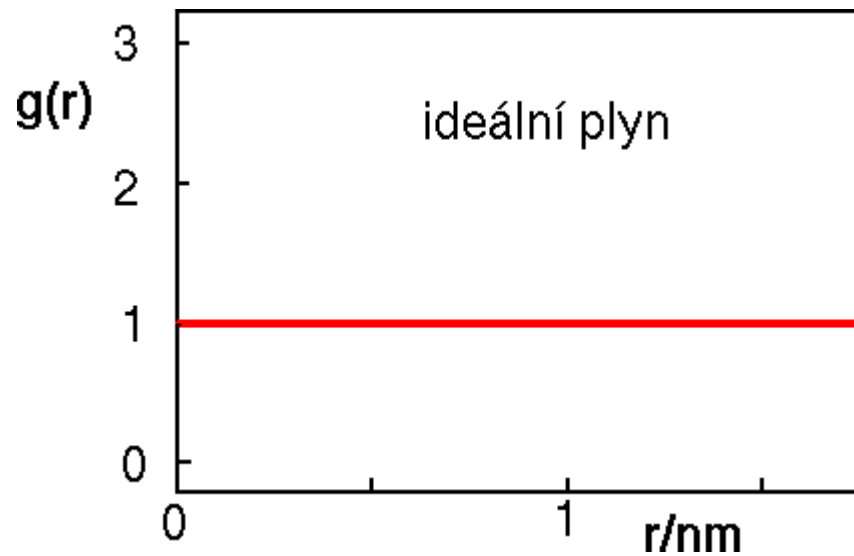
- kelímek s horkou vodou přimrzne k námraze, čímž se zvýší odvod tepla – může být
- část vody se vypaří – samo nestačí
- (původně) studenou vodu lze víc podchladit – za určitých podmínek
- rozpuštěné plyny snižují bod mrazu – nepatrně
- zahřátím se rozbijí „klastry“ / „strukтуры“ – nesmysl



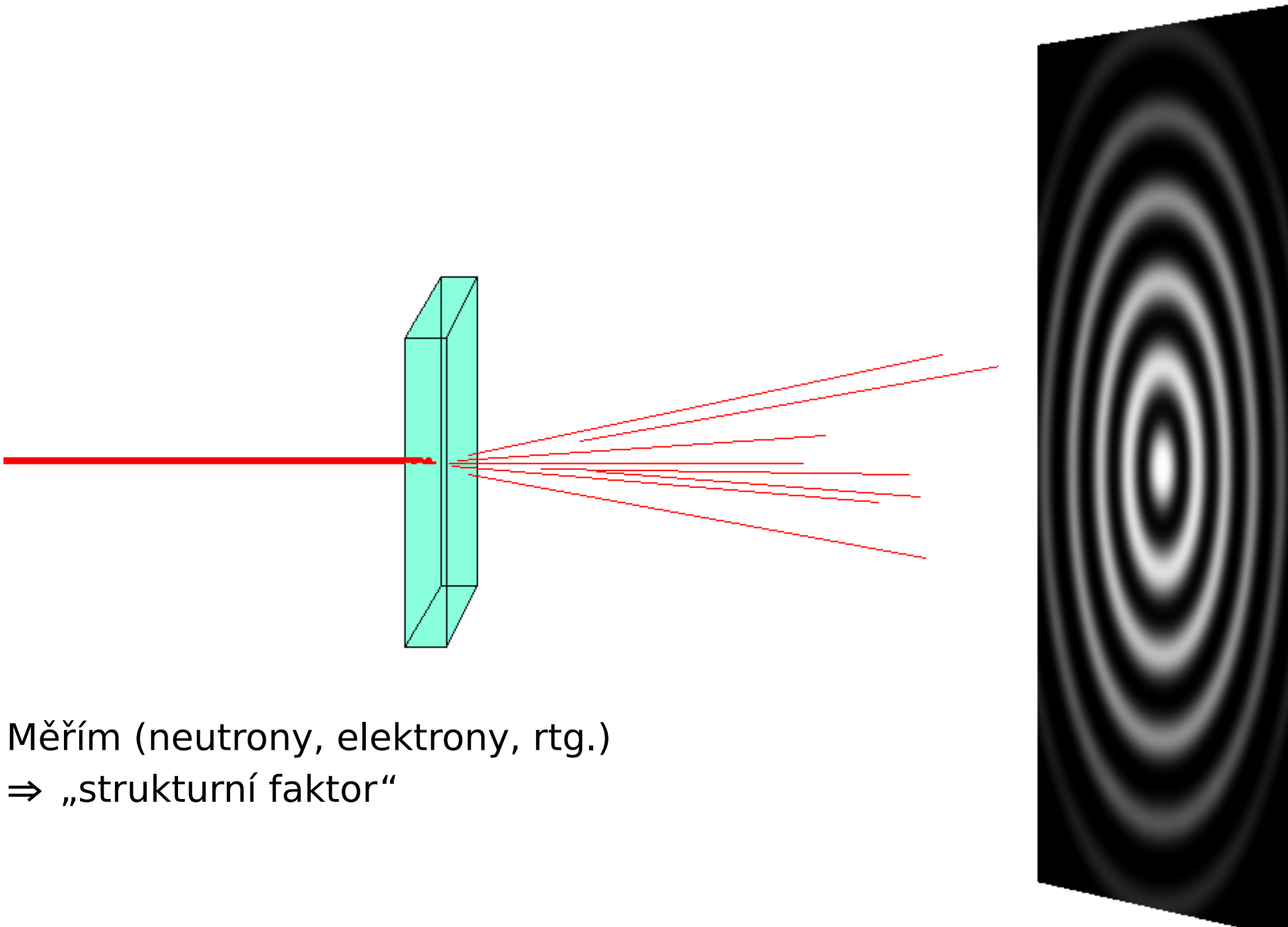
náhodně rozmístěné molekuly  
(ideální plyn)



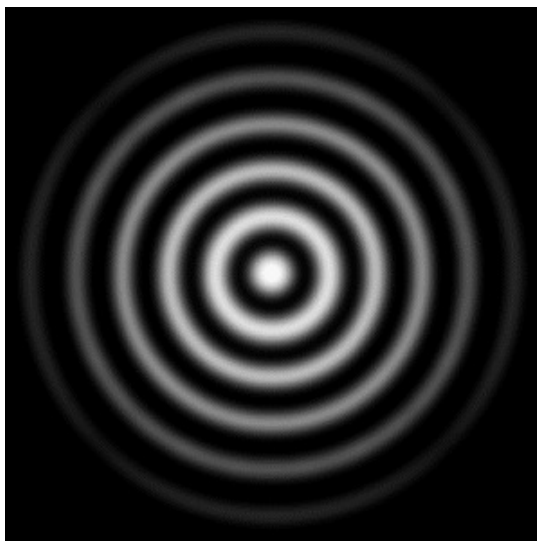
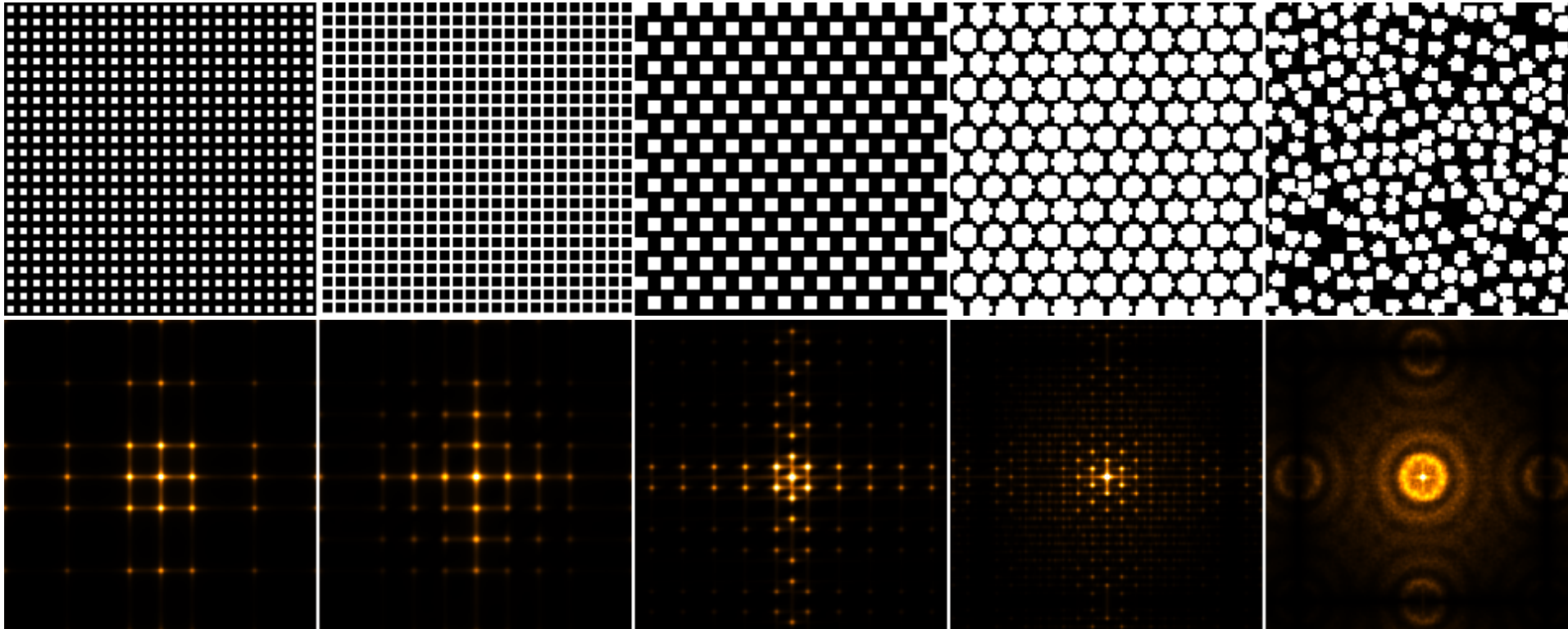
kapalina



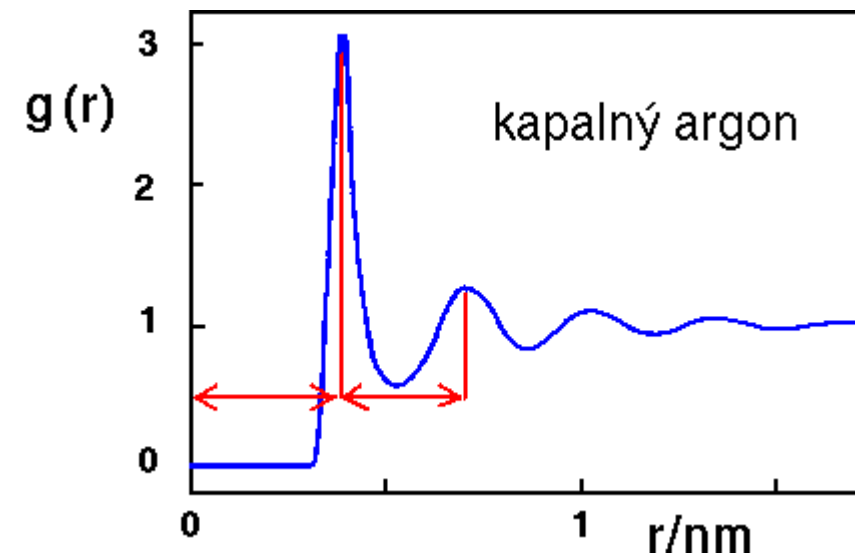


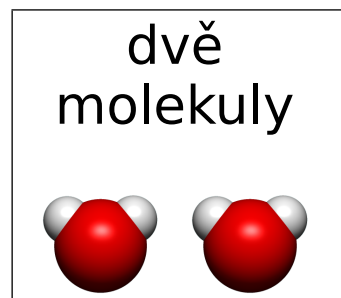
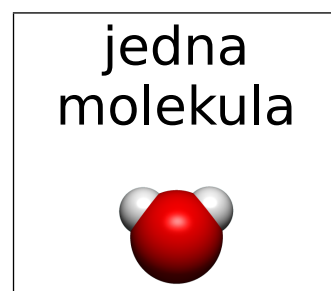
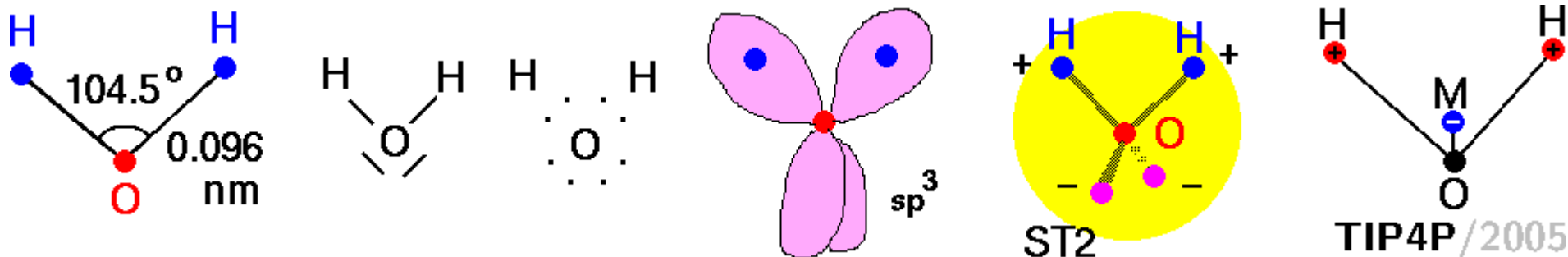


- Měřím (neutrony, elektrony, rtg.)  
⇒ „strukturní faktor“



inverzní  
Fourierova  
transformace





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

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

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 opakujeme pro  $t = 0, h, 2h, 3h, \dots$  (typicky  $h = 1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$ )

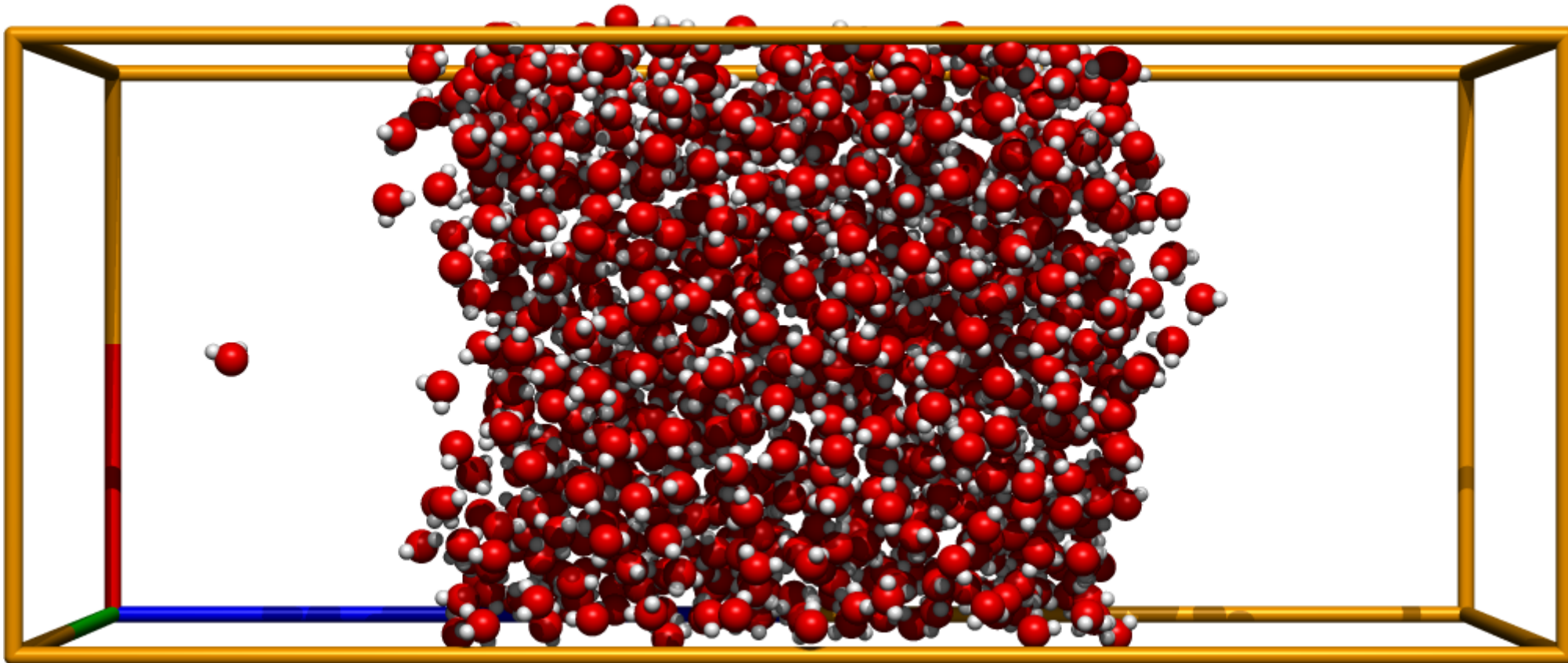
**Model dvou struktur** Roentgen, novější: Tanaka:

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

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

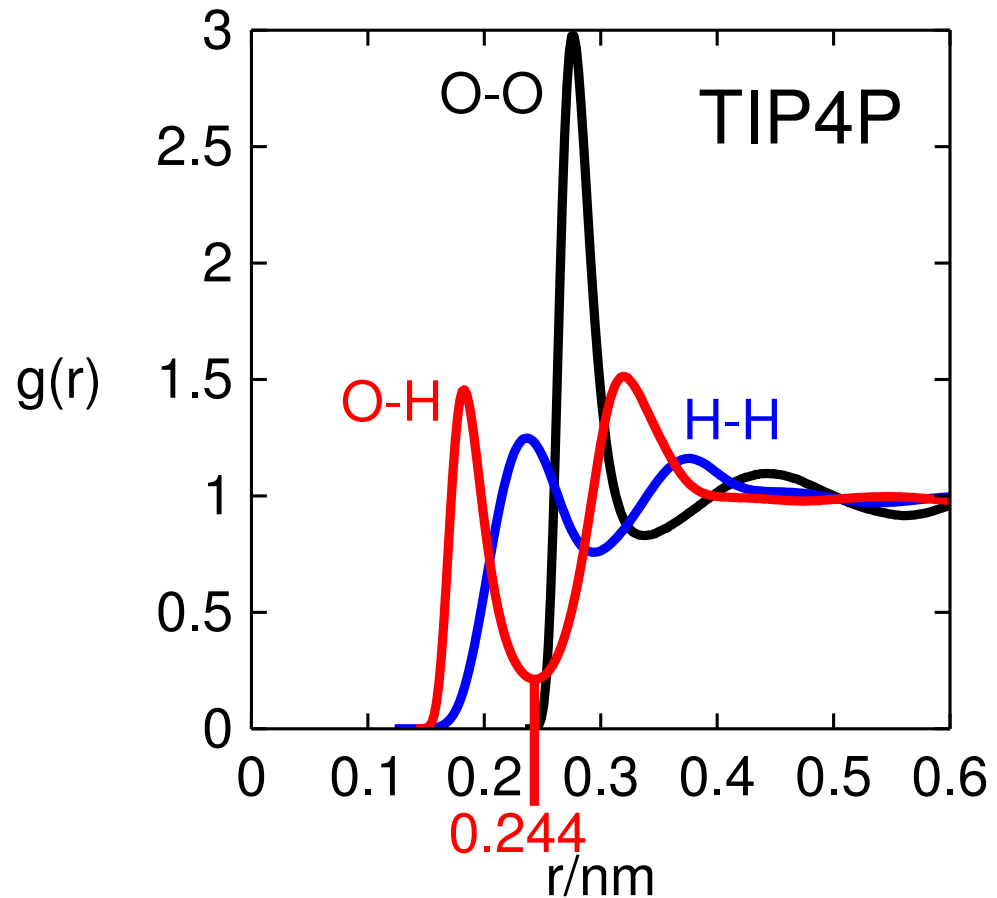
- slabší než kovalentní vazba: C–C
- silnější než disperzní (van der Waalsova) síla: CH<sub>4</sub>⋯CH<sub>4</sub>
- směrová závislost
- typická doba života = pikosekundy ( $1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$ )
- kromě vody: NH<sub>3</sub>, organické kyseliny, alkoholy (**asociující kapaliny**); bílkoviny, DNA, ...
- v modelech obvykle popsána parciálními náboji

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

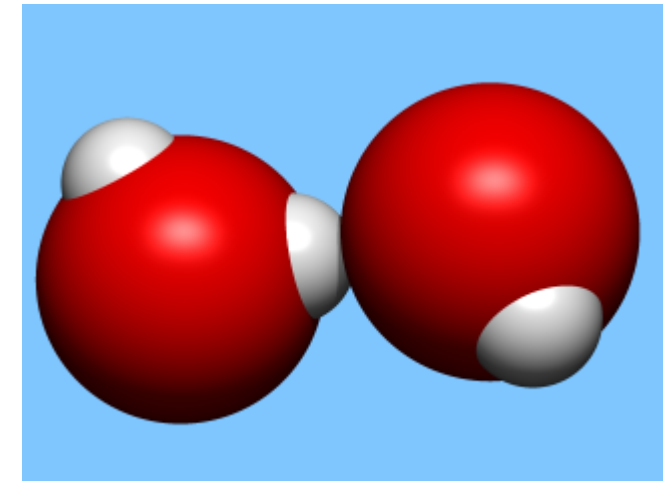




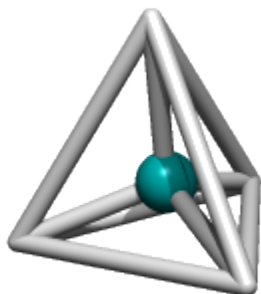
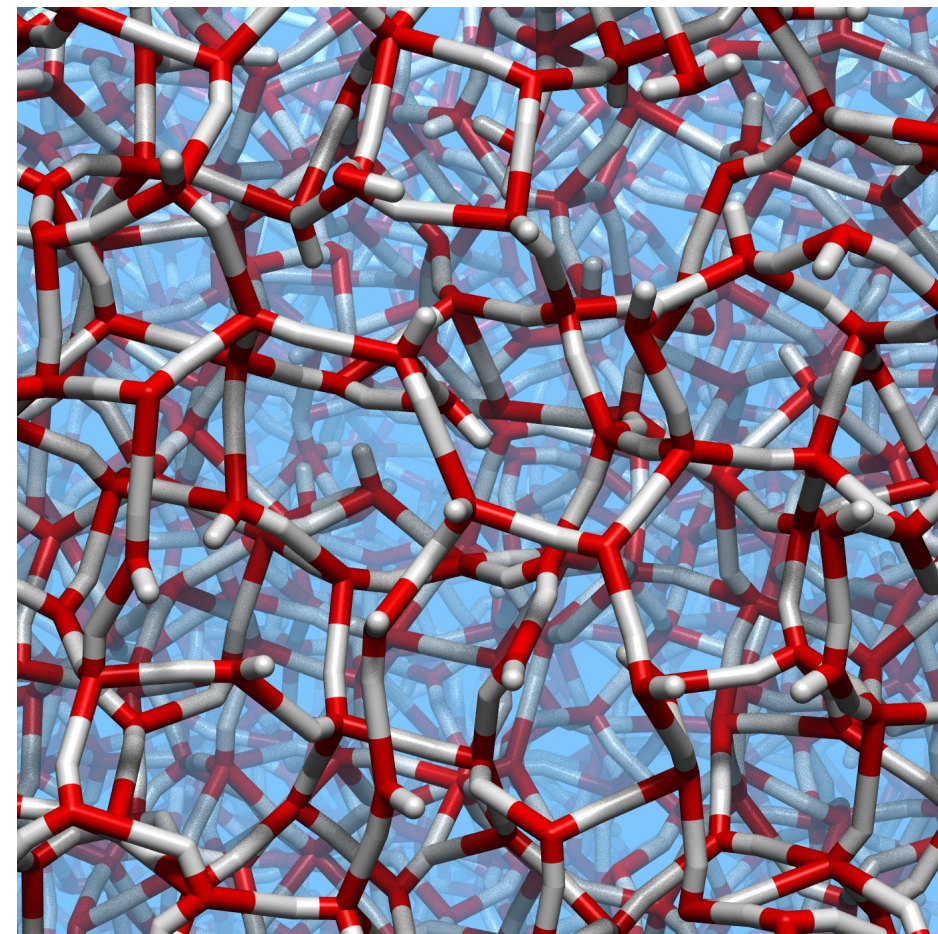
Kdy jsou dvě molekuly vázány vodíkovou vazbou?



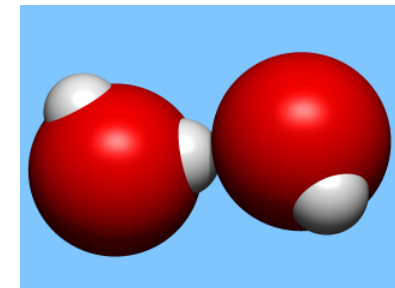
... když  $|OH| < 0.244$  nm (jde to i lépe a složitěji)

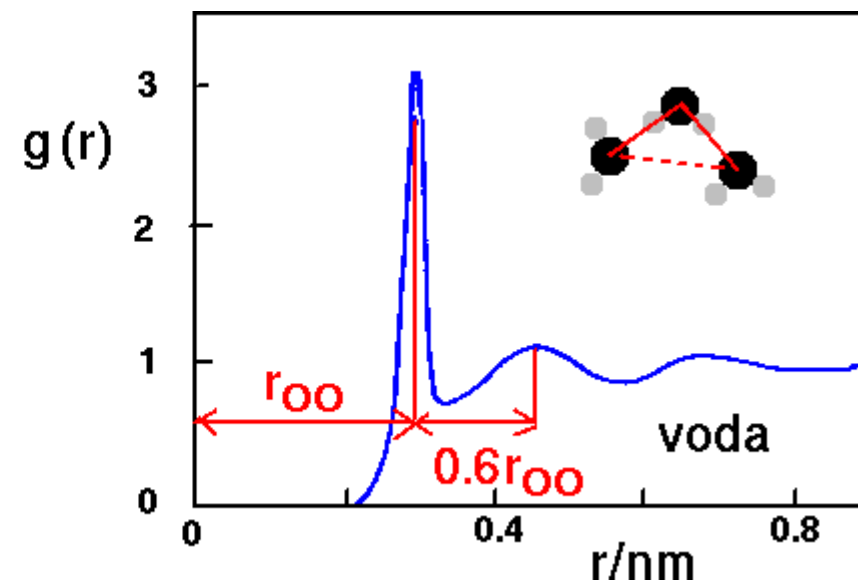
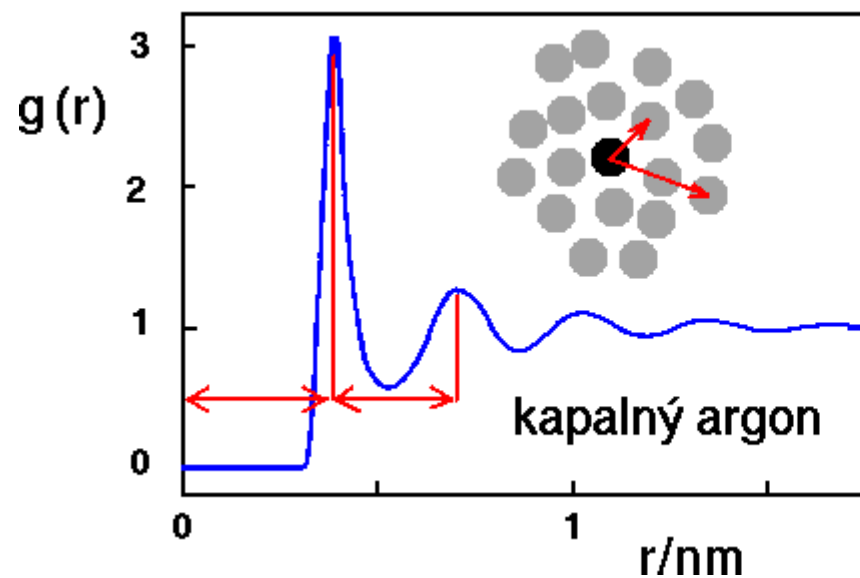


- systém vodíkových vazeb je propojen
- v průměru 3–4 vazby na molekulu
- nejvíce je molekul s 3–4 vazbami
- nejbližší sousedi molekuly jsou často uspořádáni do čtyřstěnu
- síť obsahuje kruhy: 5–6 nejčastější
- typický čas změny struktury je 1 ps na 1 vazbu
- výraznější při nižších teplotách



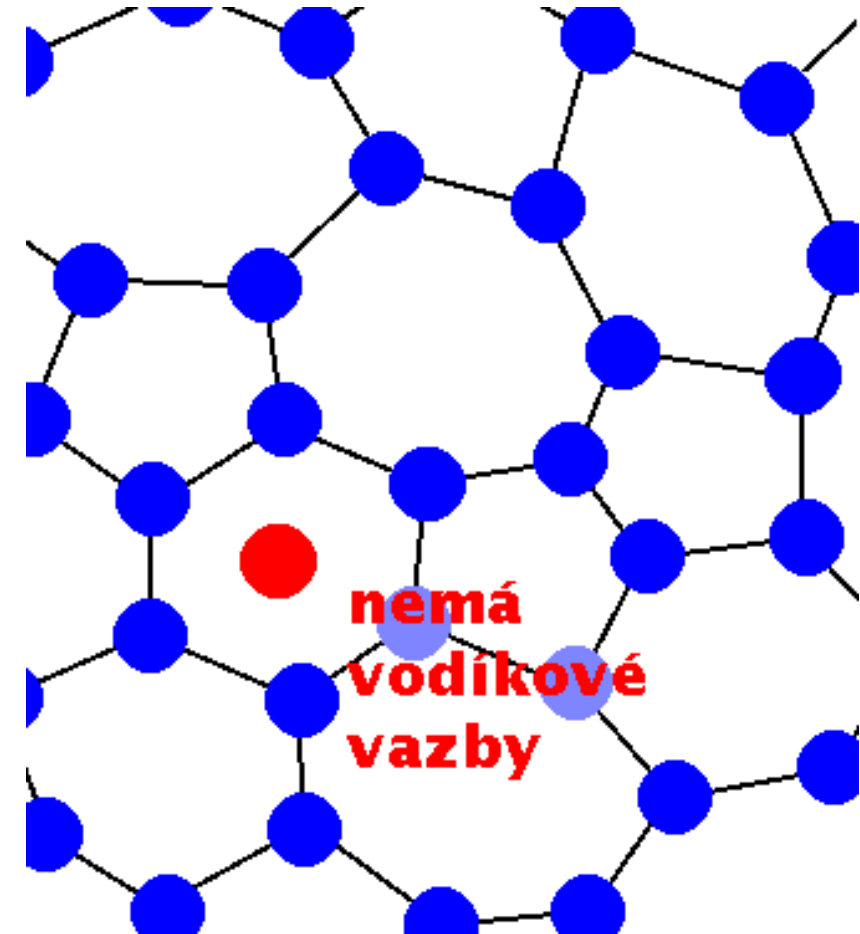
**Ale** dimer nemá tetraedrické uspořádání, tetraedricnost je do značné míry dána tvarem minima a tím, že máme 2 vodíky k navázání.

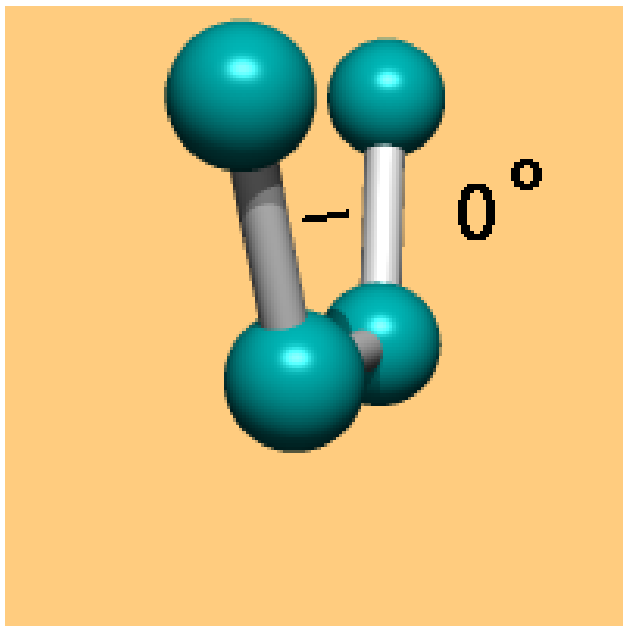




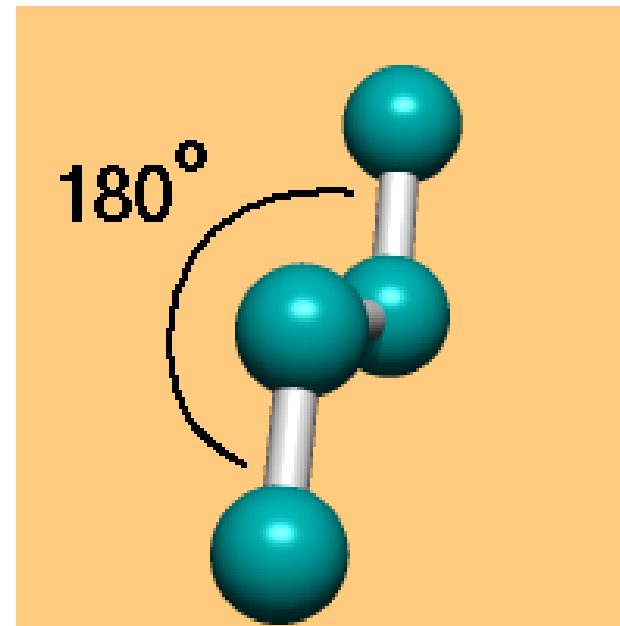
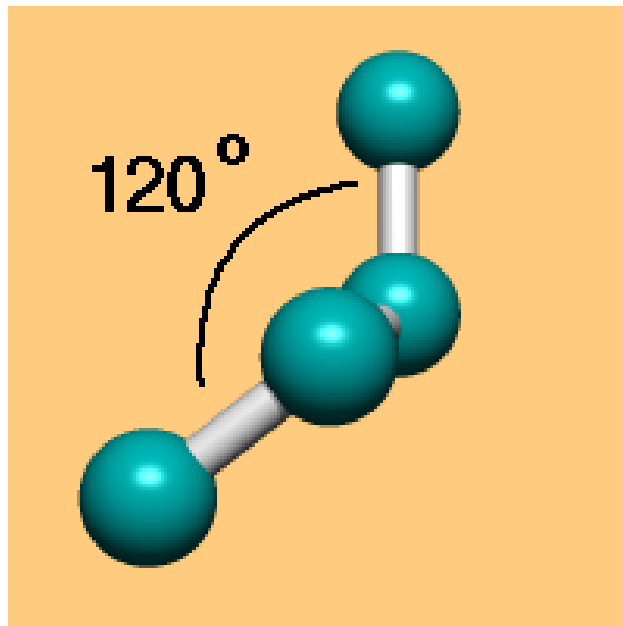
... ale podobně Si,  $\text{CCl}_4$

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

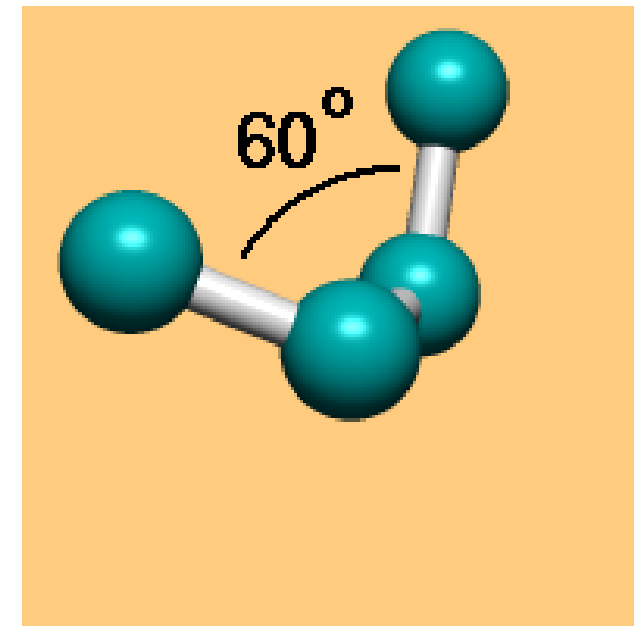




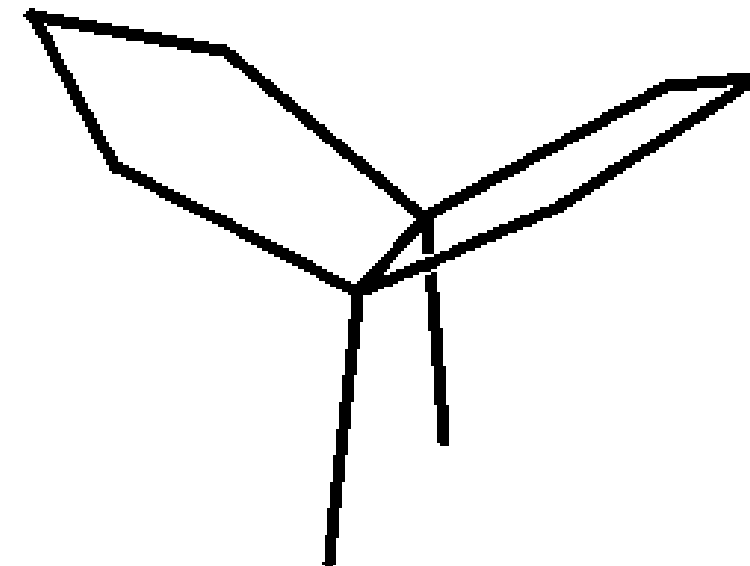
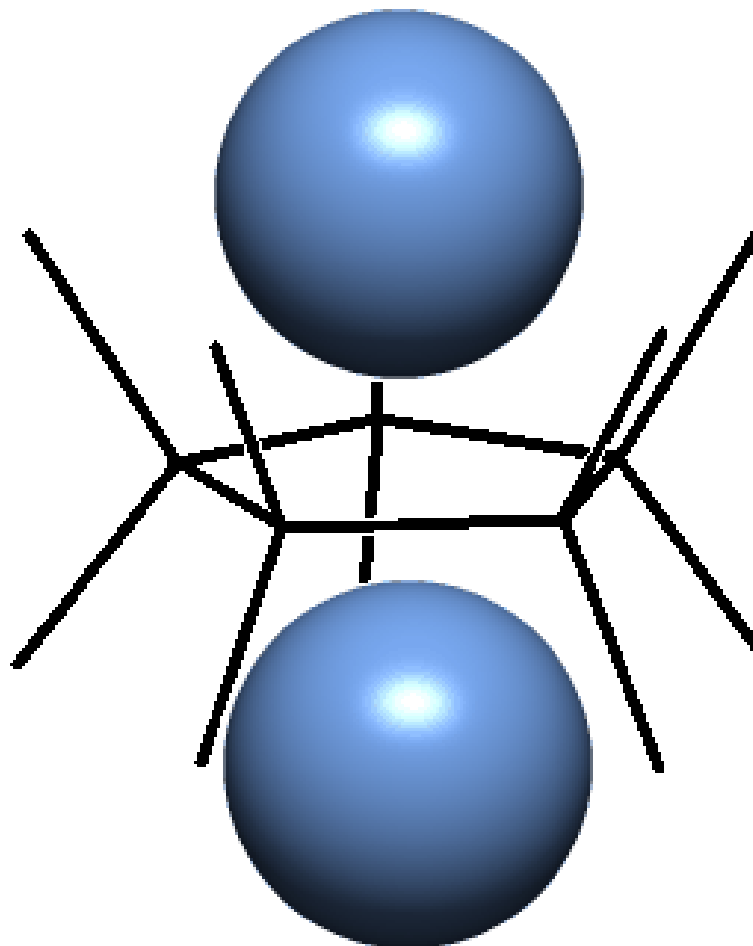
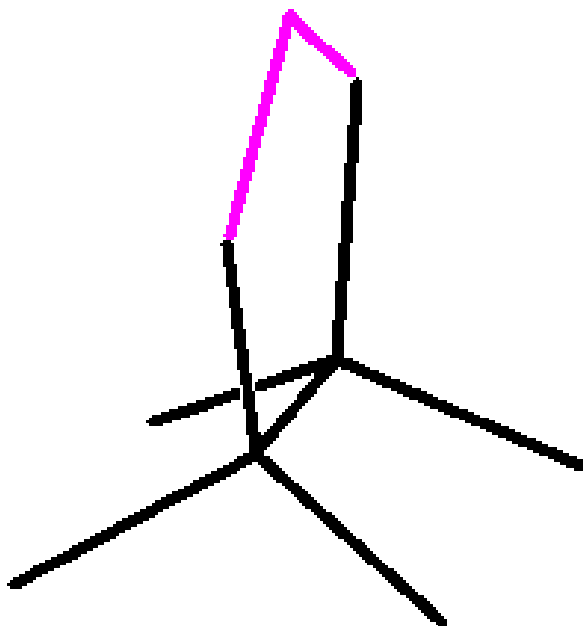
zákrytové tetramery



střídavé tetramery



[Speedy, 1984]



- Máme zákrytový tetramer  $\Rightarrow$  bude nejspíš v pětiúhelníku (úhel  $108^\circ$ )
- 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  
... ale kvantové efekty tepelnou kapacitu za nízkých teplot naopak snižují  $\Rightarrow$  těžká voda je anomálnější
- v páře (téměř) nejsou
- v ledu jsou nasycené  $\Rightarrow$  nemění se s teplotou
- podobně ostatní asociující kapaliny

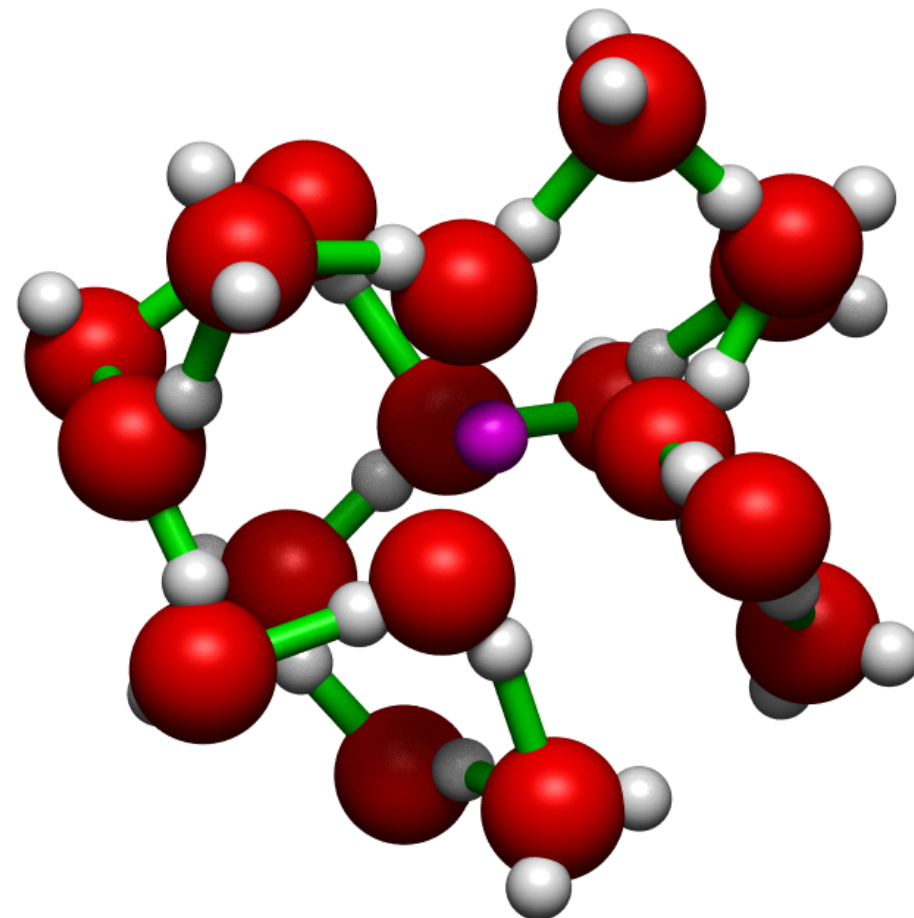


- velká viskozita: síť vazeb brání pohybu vrstev kapaliny
- snížení viskozity s tlakem: poruší se systém vodíkových vazeb (molekuly se natlačí do prázdných míst)
- malá stlačitelnost: tuhá síť (i když mezi molekulami je hodně místa – ale pro nízké teploty se zvyšuje)
- a to vše se zvýrazní pro nízké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

- 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  $\text{Li}^+$  ve vodě:



# Potíže s entropií

- 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<sub>2</sub>O

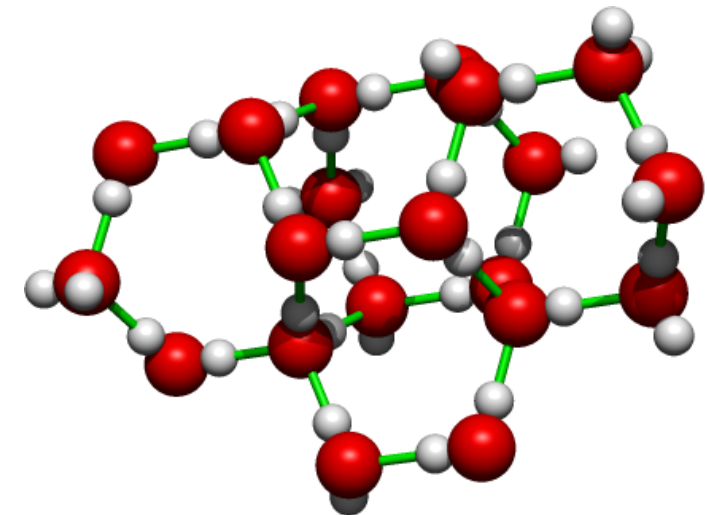
**Ledová pravidla:** (Bernal–Fowler rules)

- 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

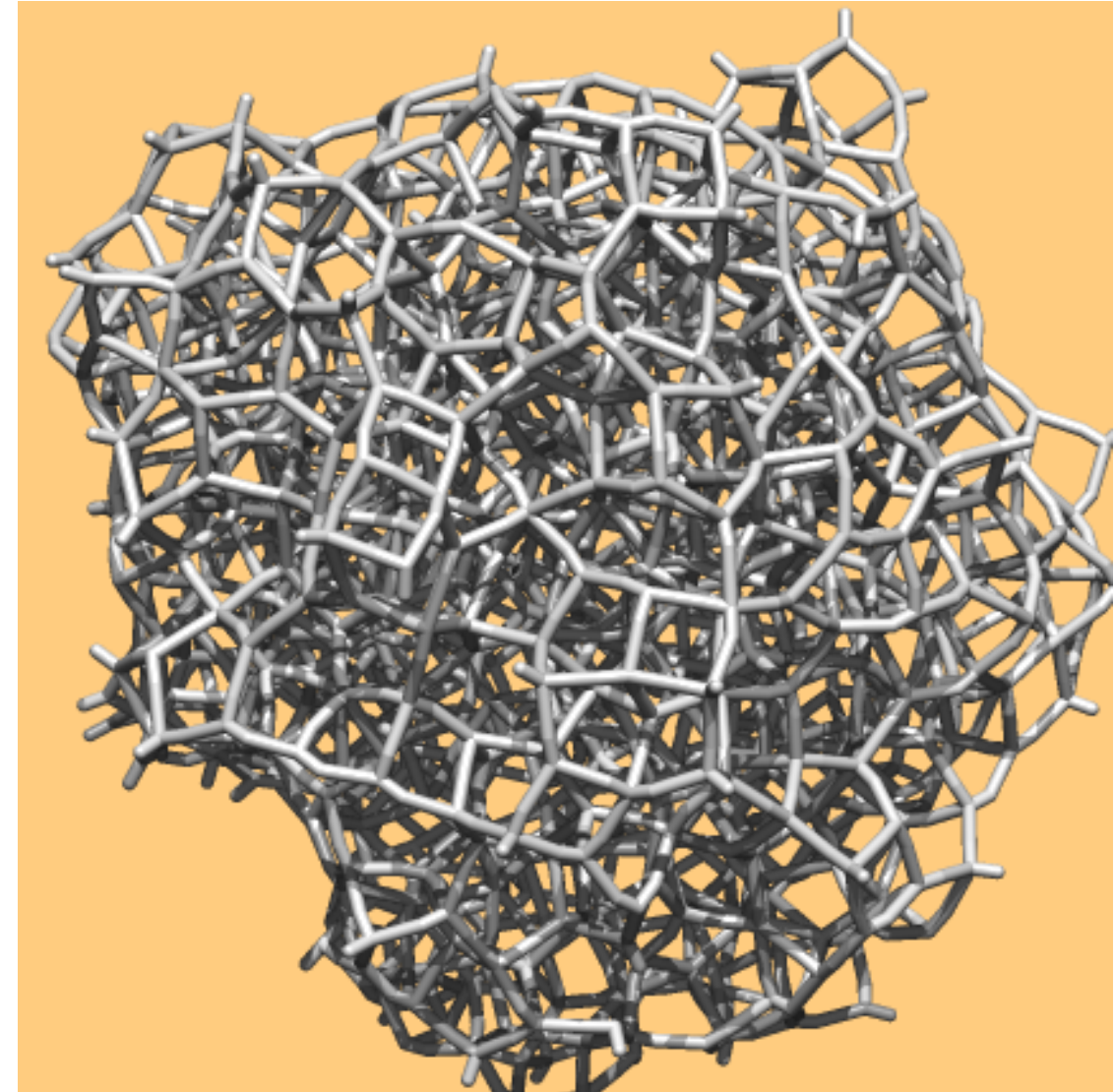
Paulingova opravená kalorimetrická hodnota:  $45.036 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
Dnešní opravená hodnota:  $45.045 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

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
- $\Rightarrow S_m = k_B \ln \left( \frac{6^{N_A}}{2^{2N_A}} \right) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

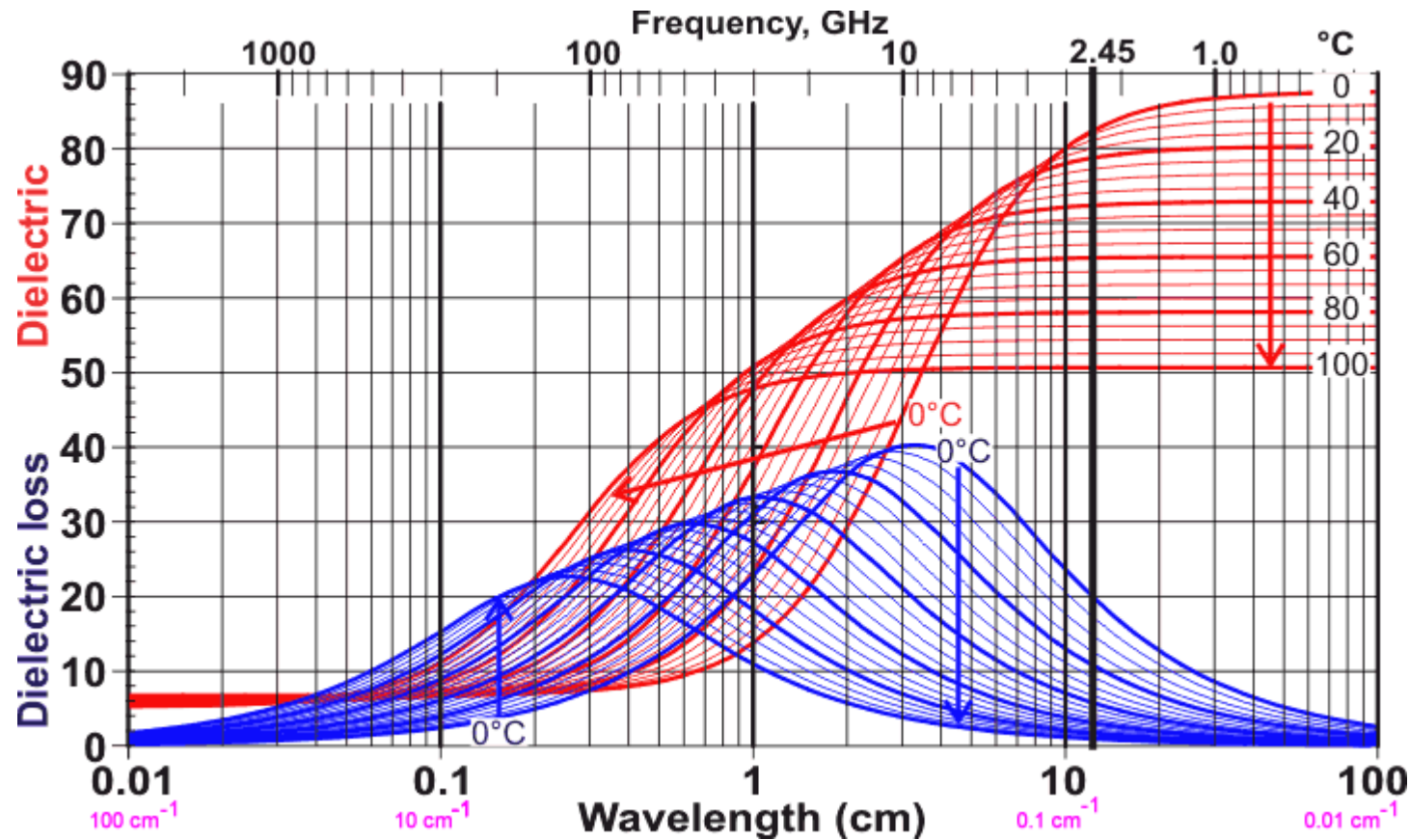


- většina molekul má 4 vodíkové vazby
- mnoho pětiúhelníků
- o něco méně šestiúhelníků
- (polo)pravidelné mnohostěny



- 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 běhat sem a tam

Do 3 stejných nádob dejte po 100 g:

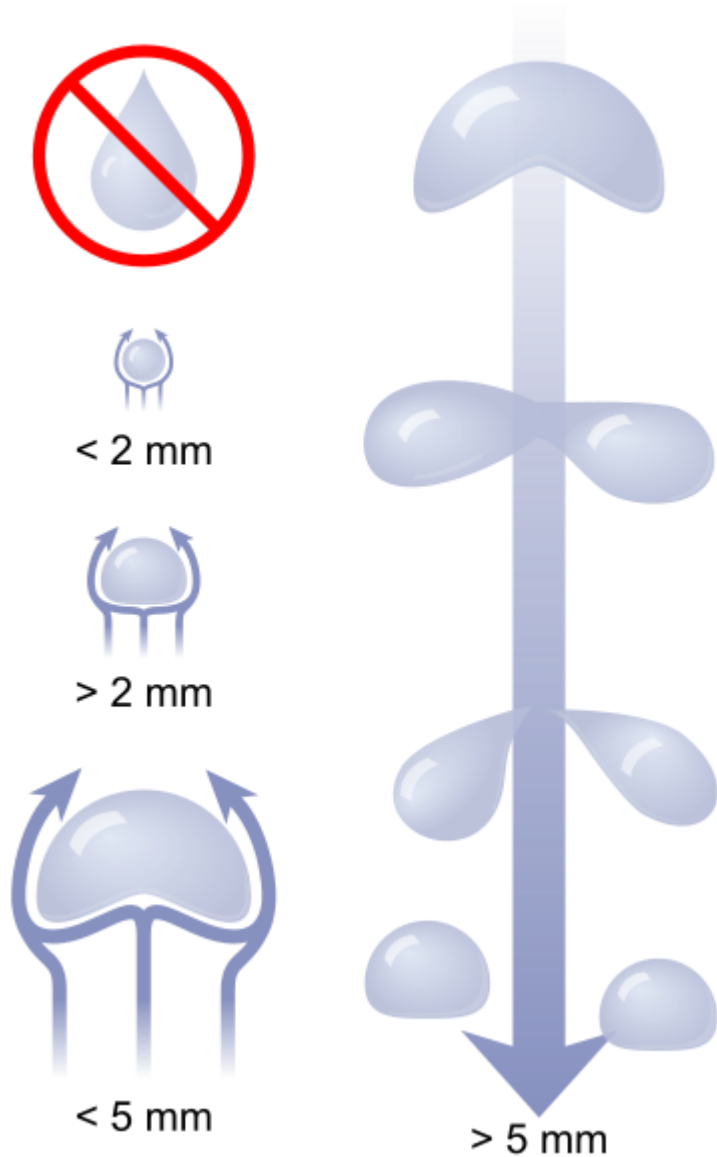
- a) čisté měkké vody,
- b) „polévky“ (cca 1 hm.% NaCl),
- c) koncentrovanějšího roztoku (5–10 %).

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 nejstudenější? (Při měření pozor na to, že vzorky bez izolace rychle chladnou.)

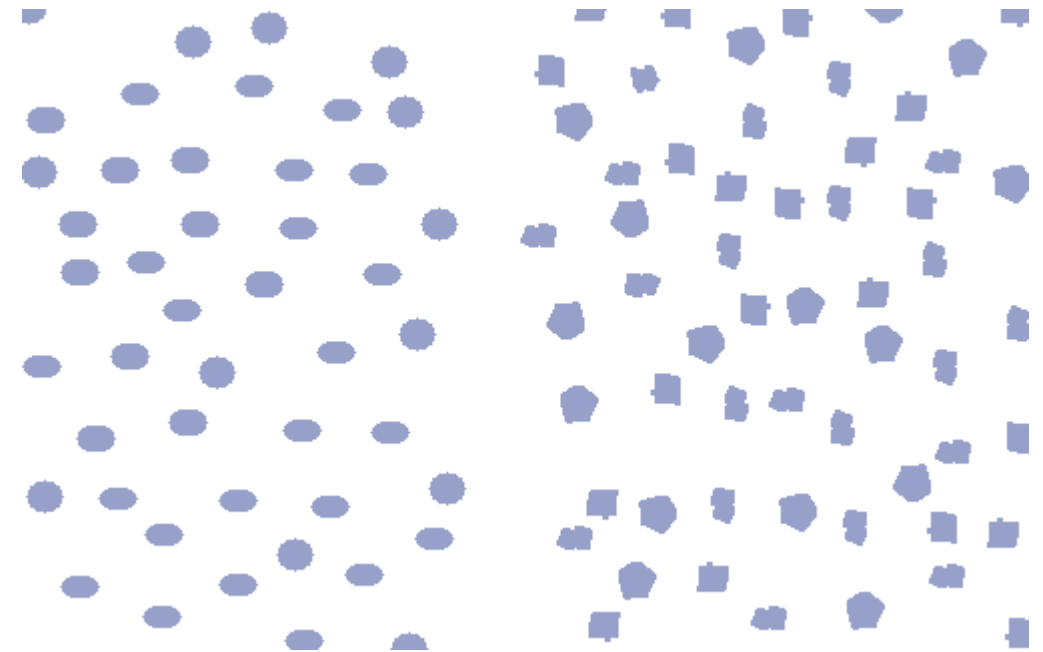


- a) středně teplý
- b) nejteplejší (k dipólové relaxaci se přidává Jouleovo teplo)
- c) nejstudenější (vysoká vodivost působí jako Faradayova klec, vzorek se rovněž zahřívá u povrchu a rostou ztráty tepla)





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



*credit: Wikipedia*



