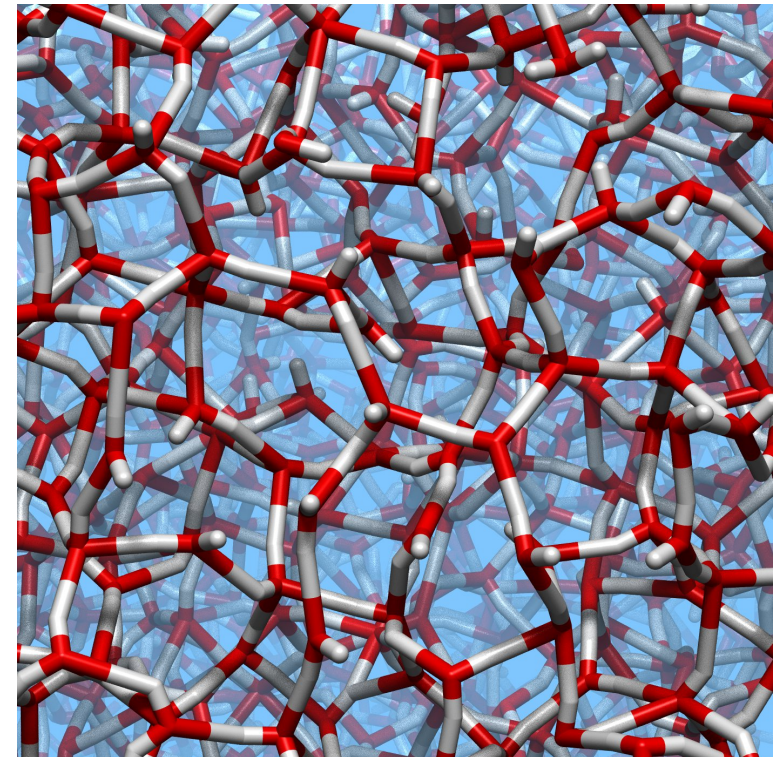


Struktura a neobvyklé vlastnosti vody

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



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

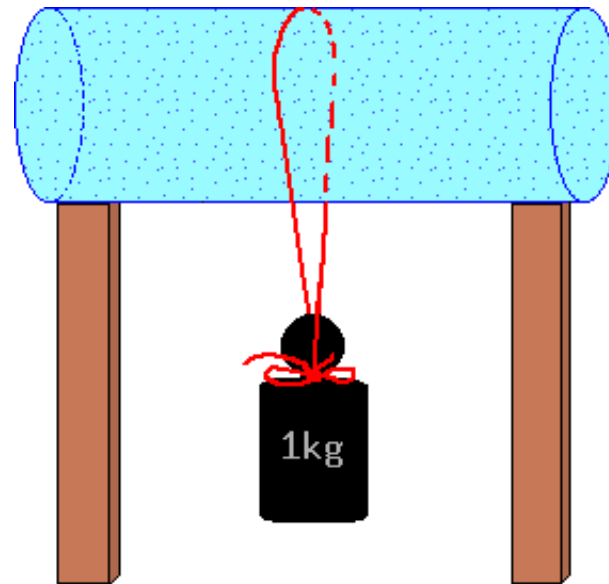
ve sborníku Water and Aqueous Solutions

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

Pozn.: asociující kapalina = mající vodíkové vazby (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)

- „regelace“ ledu



- těžký led se potopí v obyčejné vodě
 - obyčejný led při teplotě tání ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$): 0.9167 g cm^{-3}
 - těžký led při teplotě tání ($3.8\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1.0177 g cm^{-3}

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

t = čas

λ = tepelná vodivost drátu

m = hmotnost závaží

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

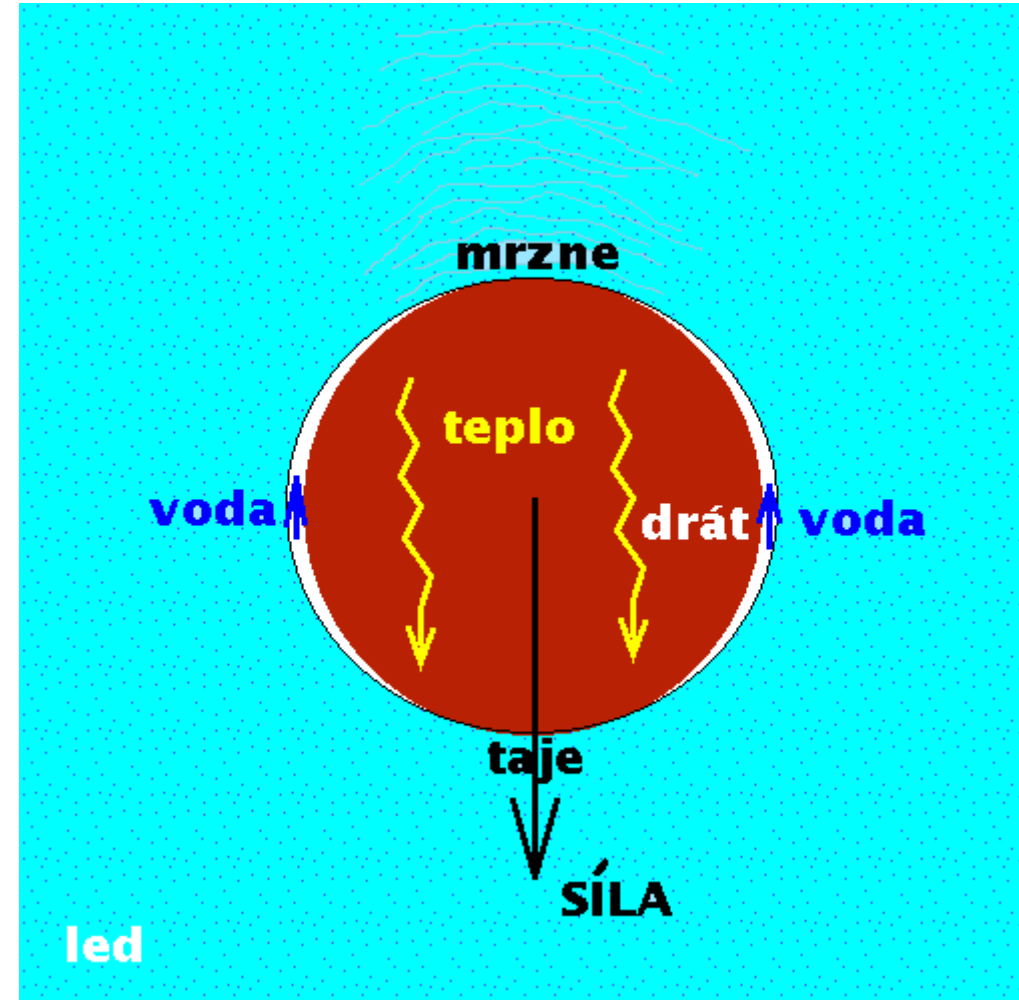
(teplo tání na jednotku hmotnosti)

a = průměr ledu

d = průměr drátu

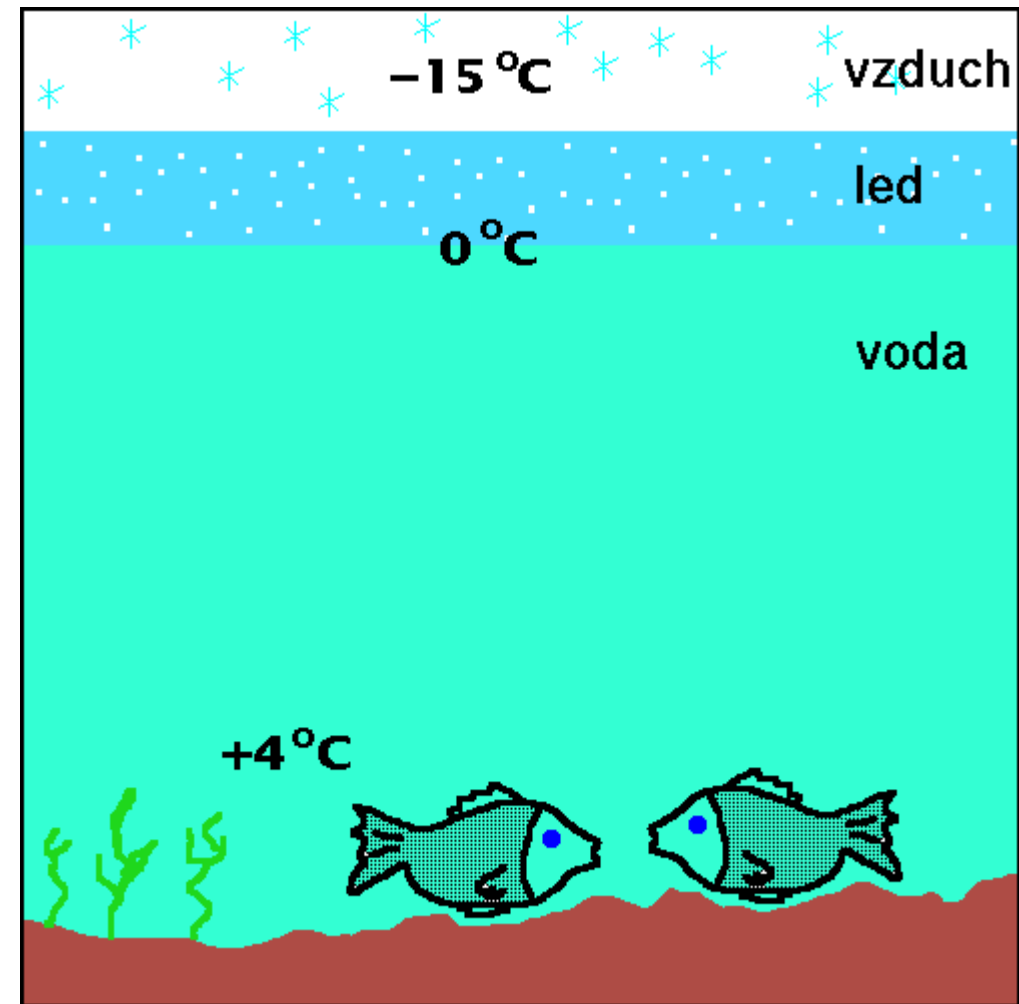
ρ = hustota

g = tíhové zrychlení

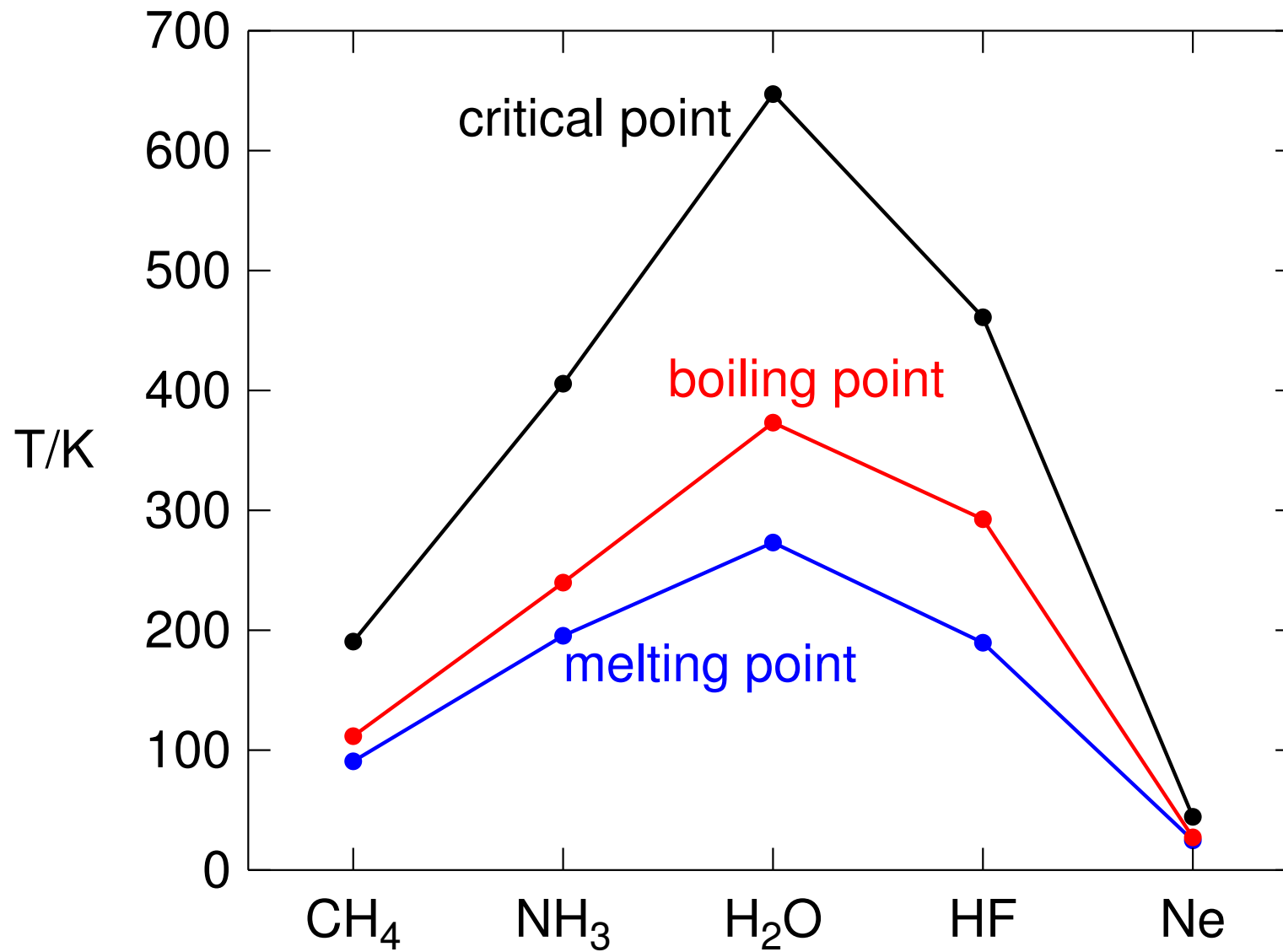


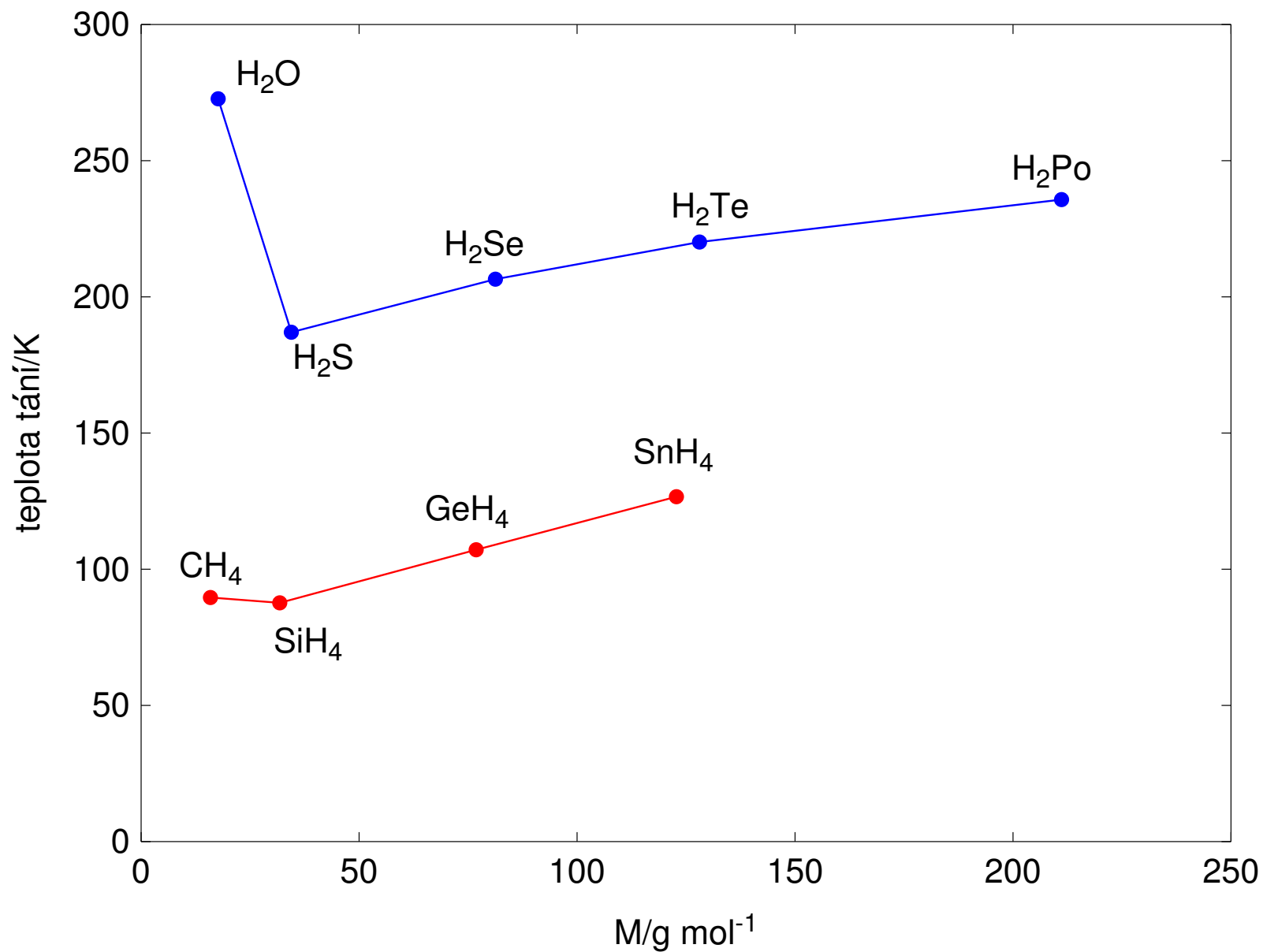
Studená voda (0 °C) plave na teplejší (4 °C)

- maximum hustoty při 3.98 °C (těžká voda: 11.19 °C)
- 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
 - velké výparné teplo i teplo tání
- ... společné s ostatními asociujícími kapalinami**





Kolik tepla pohltí 1 kg látky při ohřátí o 1 °C:
(přesně „izobarická specifická tepelná kapacita“, dříve „měrné teplo“)

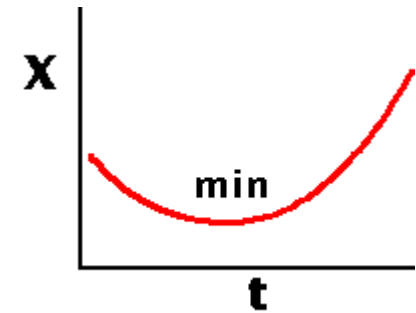
voda > pára, led

látka	$C_{p,sp}/(\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1})$
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

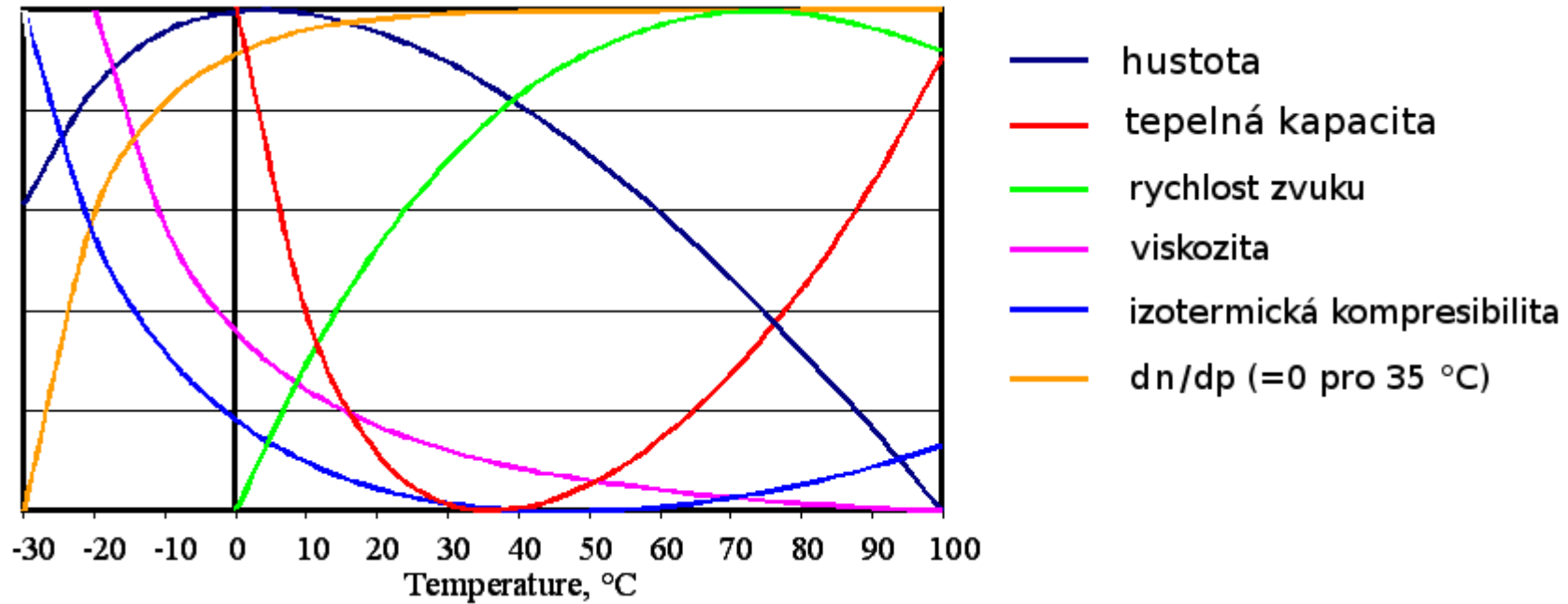
- velká viskozita (pomalu teče)
0.89 mPa s, cf. pentan 0.22 mPa s (25 °C)
- malá stlačitelnost (malá změna objemu s tlakem)
0.46 GPa⁻¹, cf. CCl₄ 1.05 GPa⁻¹ (25 °C)
- velké povrchové napětí (vodoměrky se neutopí)



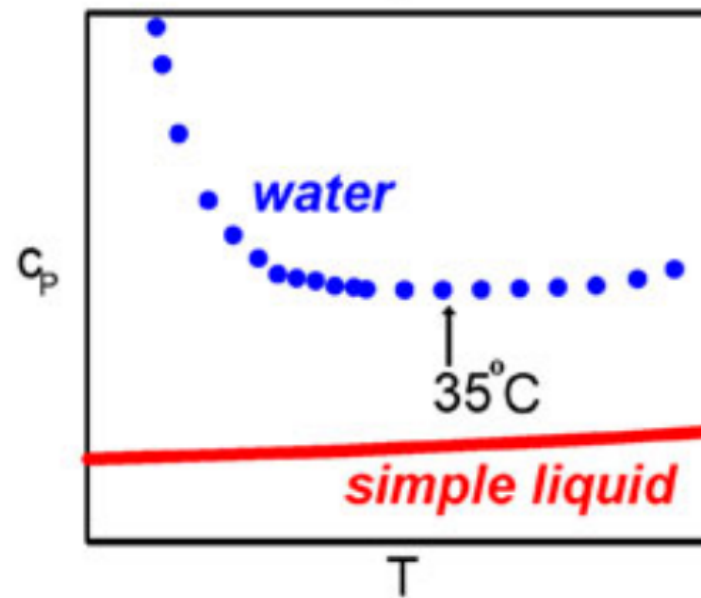
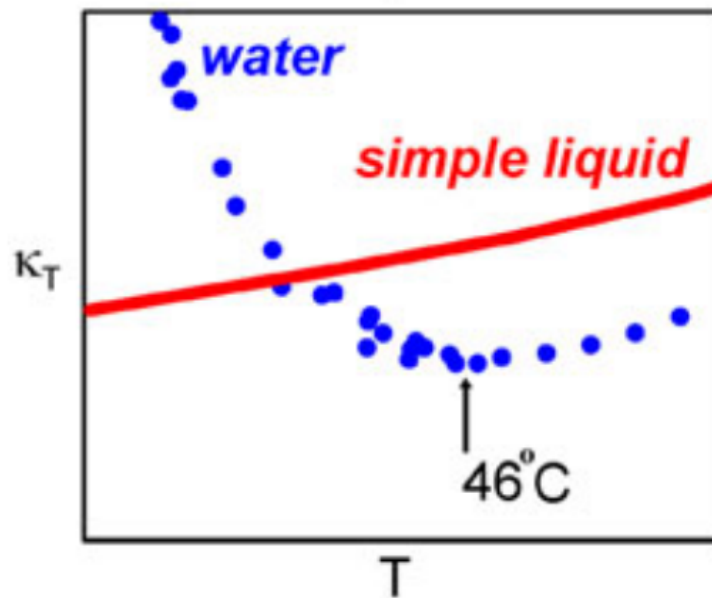
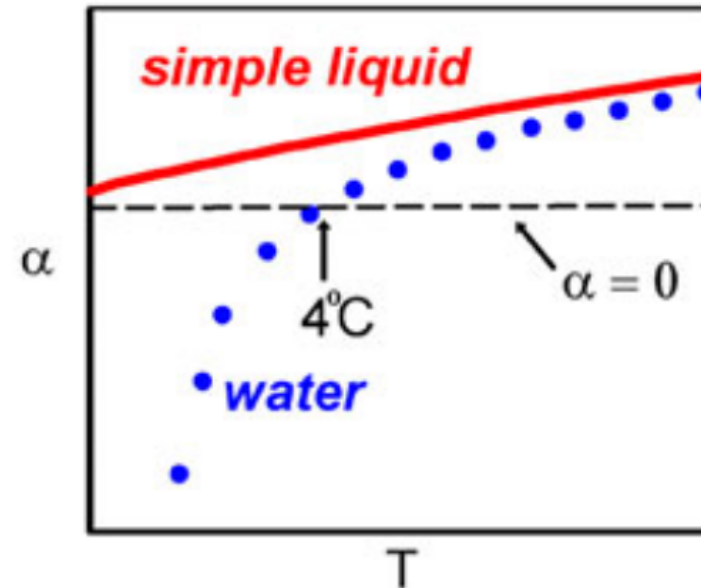
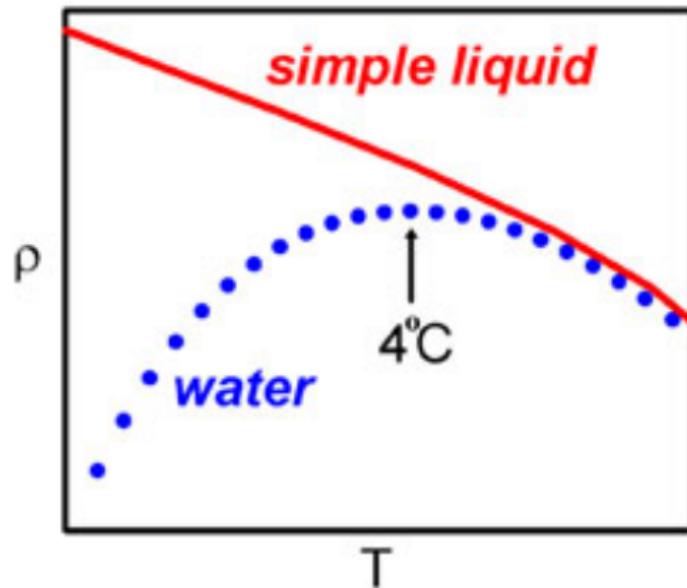
- hustota: max. při 4 °C
- izotermická stlačitelnost: min. při 46 °C
- adiabatická stlačitelnost \Rightarrow rychlost zvuku: max. při 73 °C)
- tepelná kapacita (při konst. tlaku): min. při 35 °C
- rozpustnosti plynů (He, Ne, ...) mají teplotní minimum
- viskozita klesne (pro $t < 30$ °C) při zvýšení tlaku



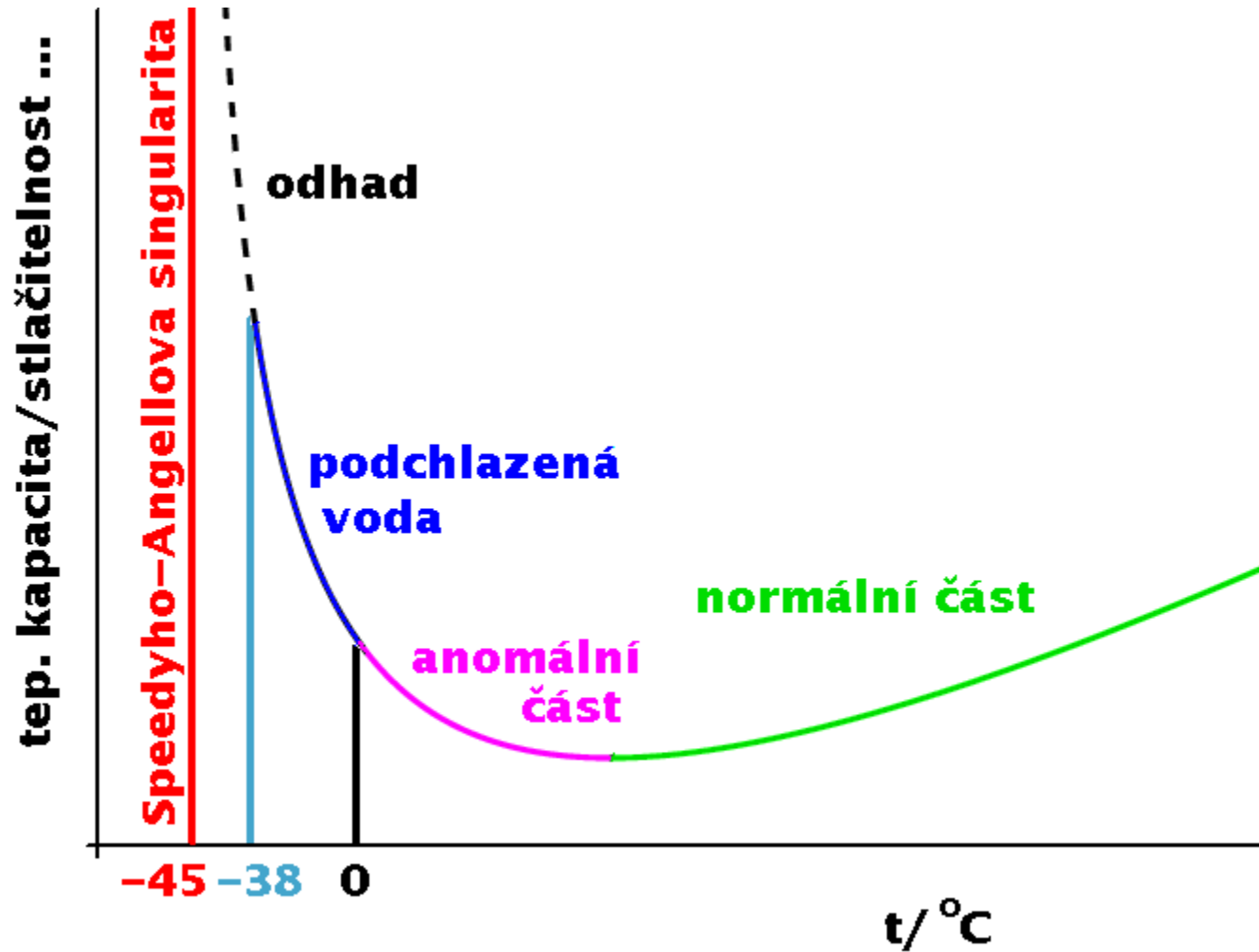
podivnosti při malých teplotách
obvyklé chování při vyšších



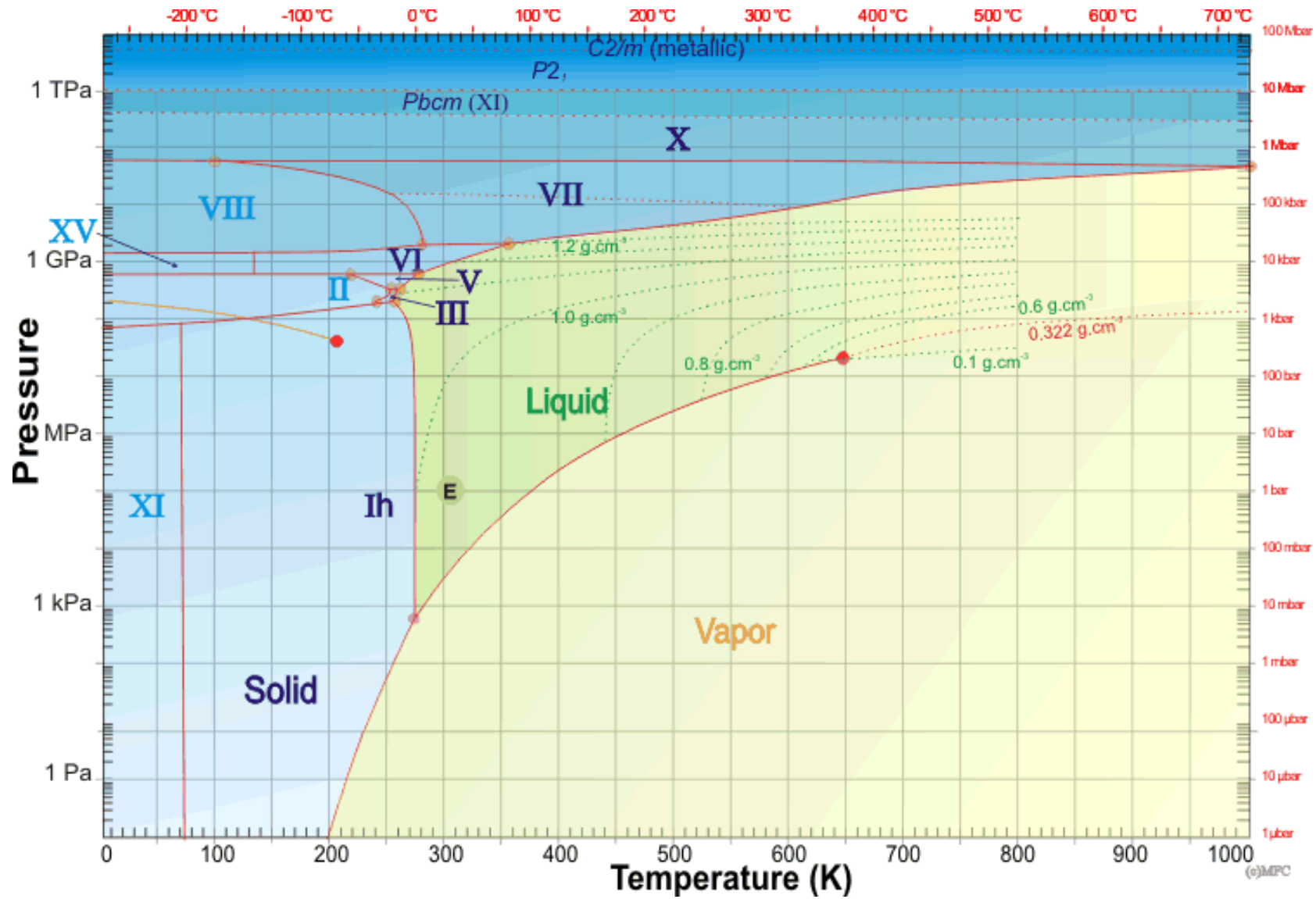
credit: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>

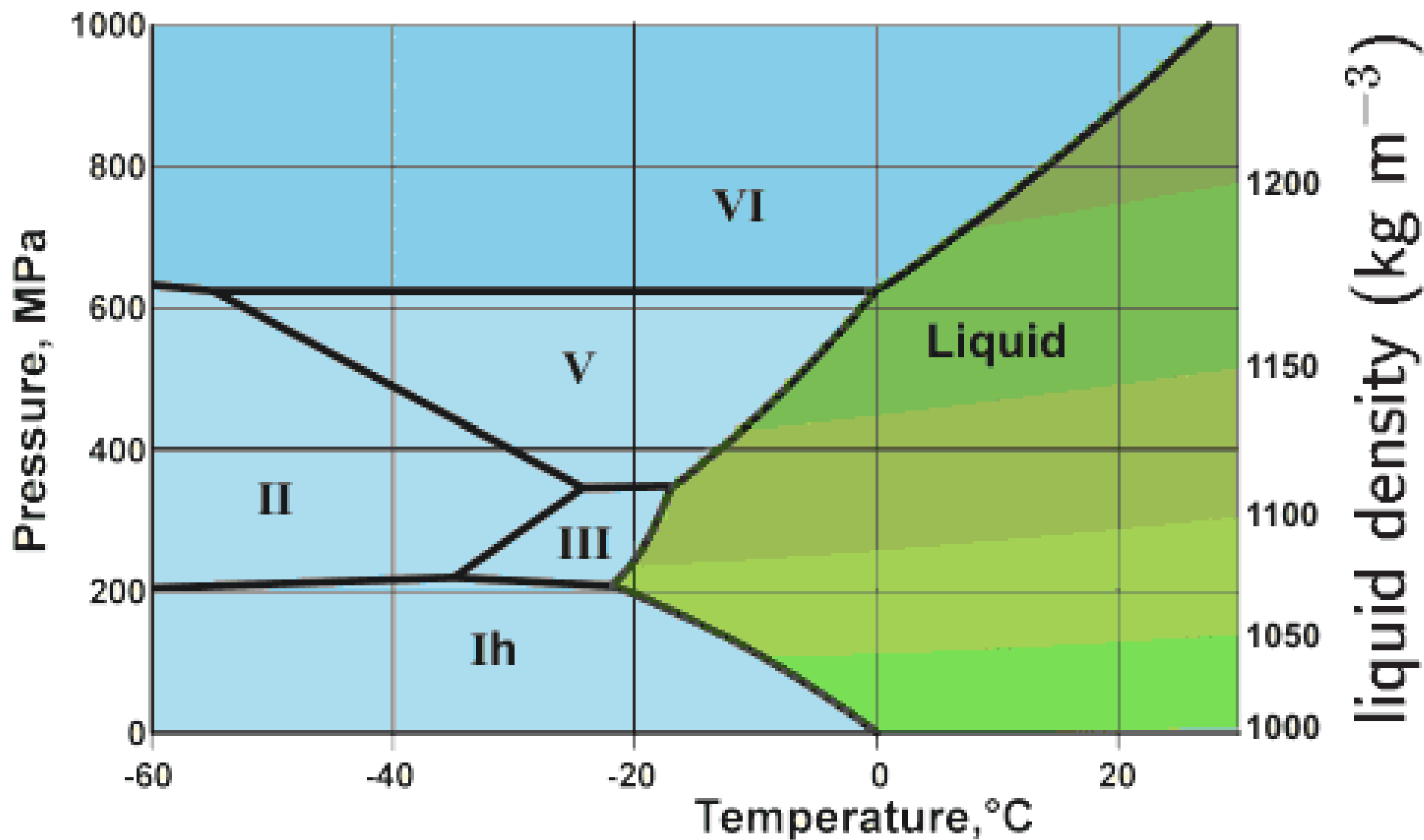


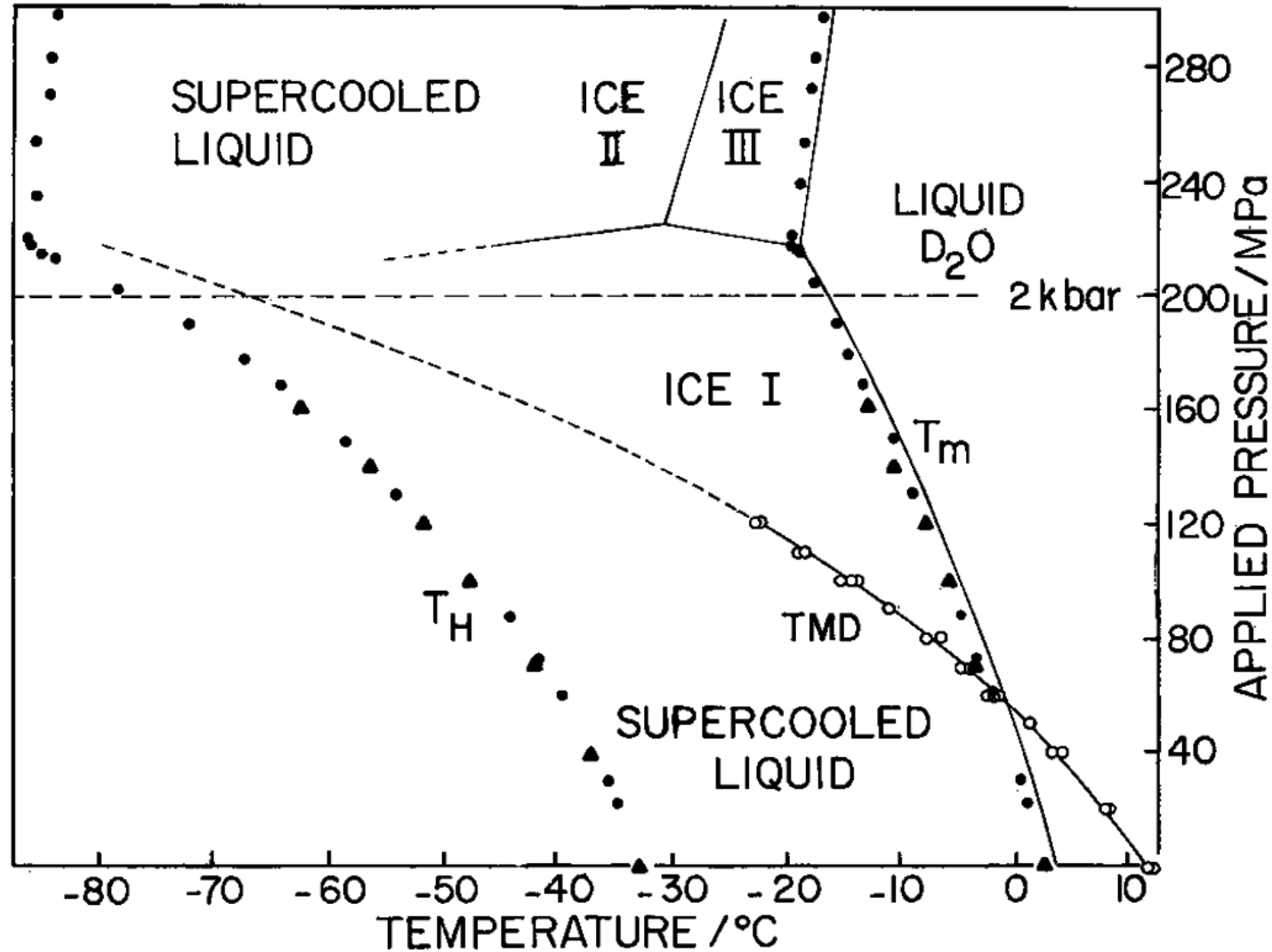
Kam ani vědec nemůže, tam nastrčí singularitu



... později modifikováno





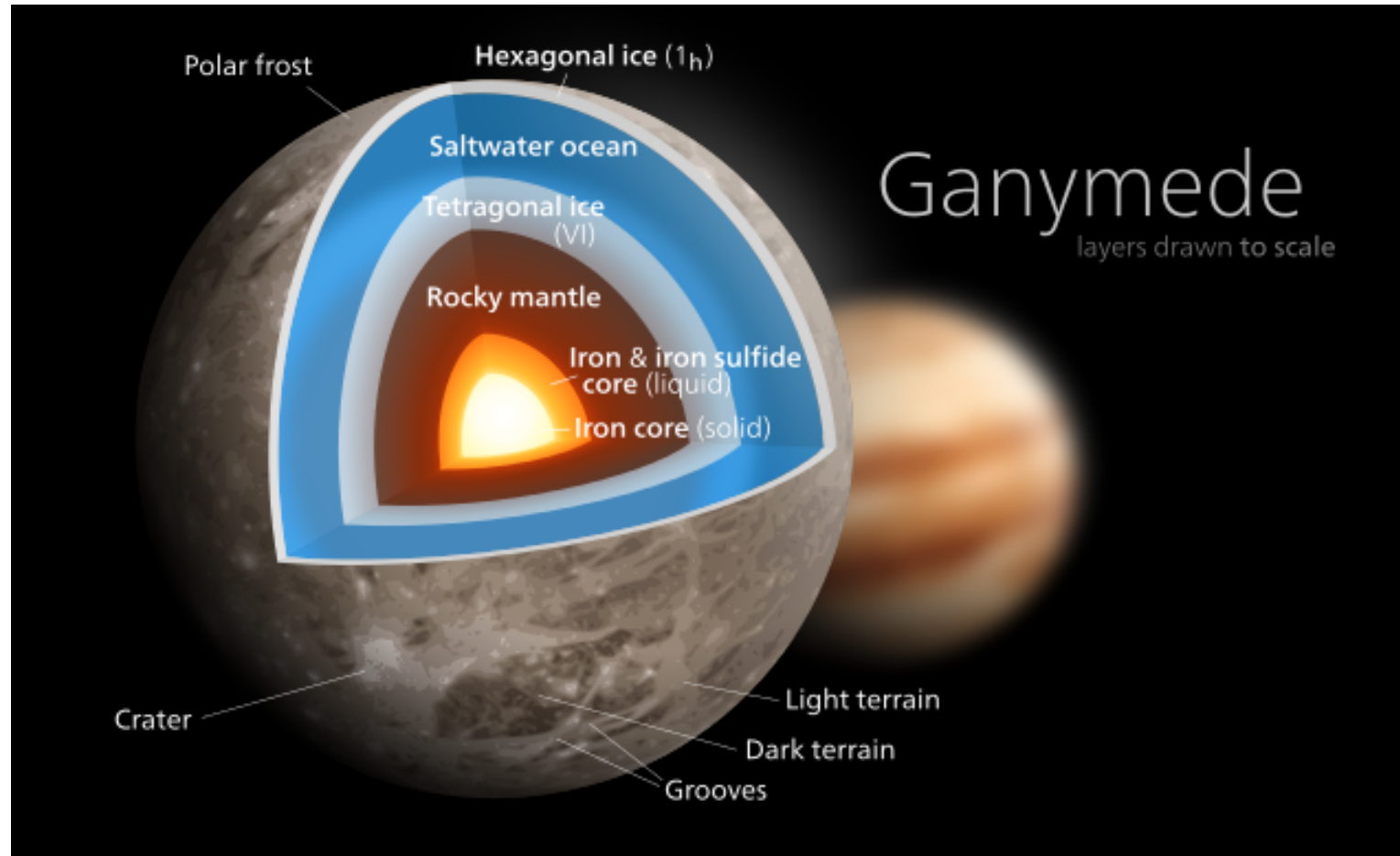


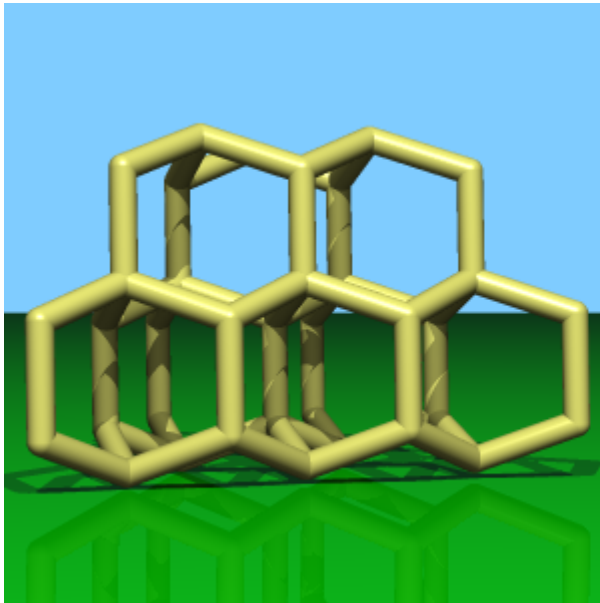
credit: Angell, Kanno, 1976 Science 193, 1121 (1976)

TMD = teplota maximální hustoty (Temperature of Maximum Density)

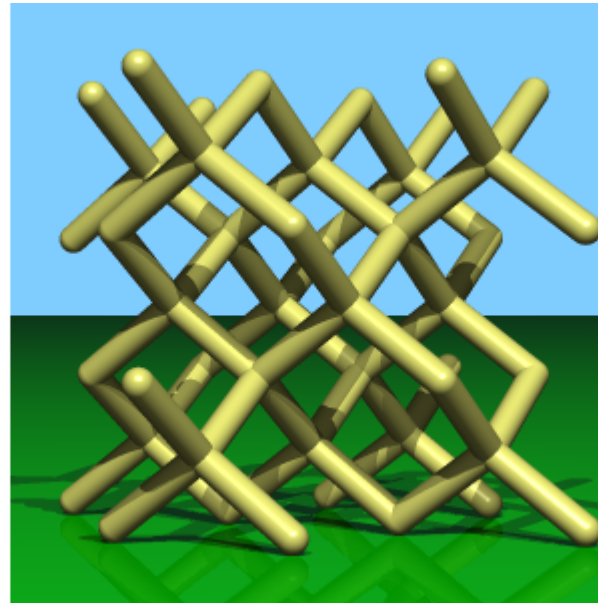
T_H = teplota homogenní nukleace

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

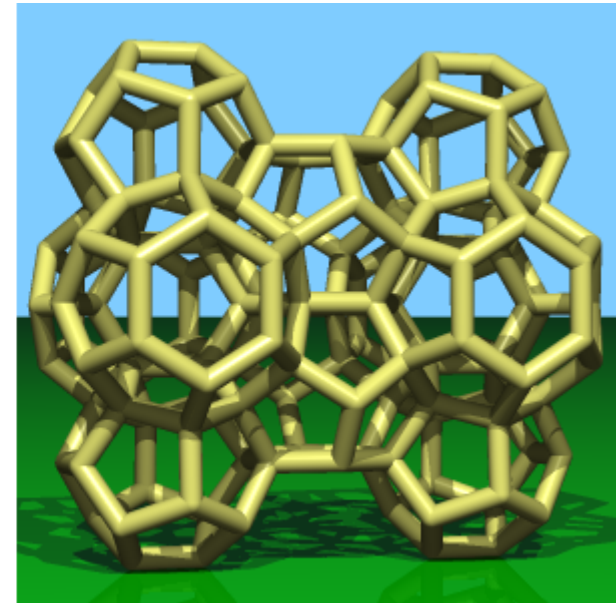




obyčejný led Ih



led Ic



klatrát typu I

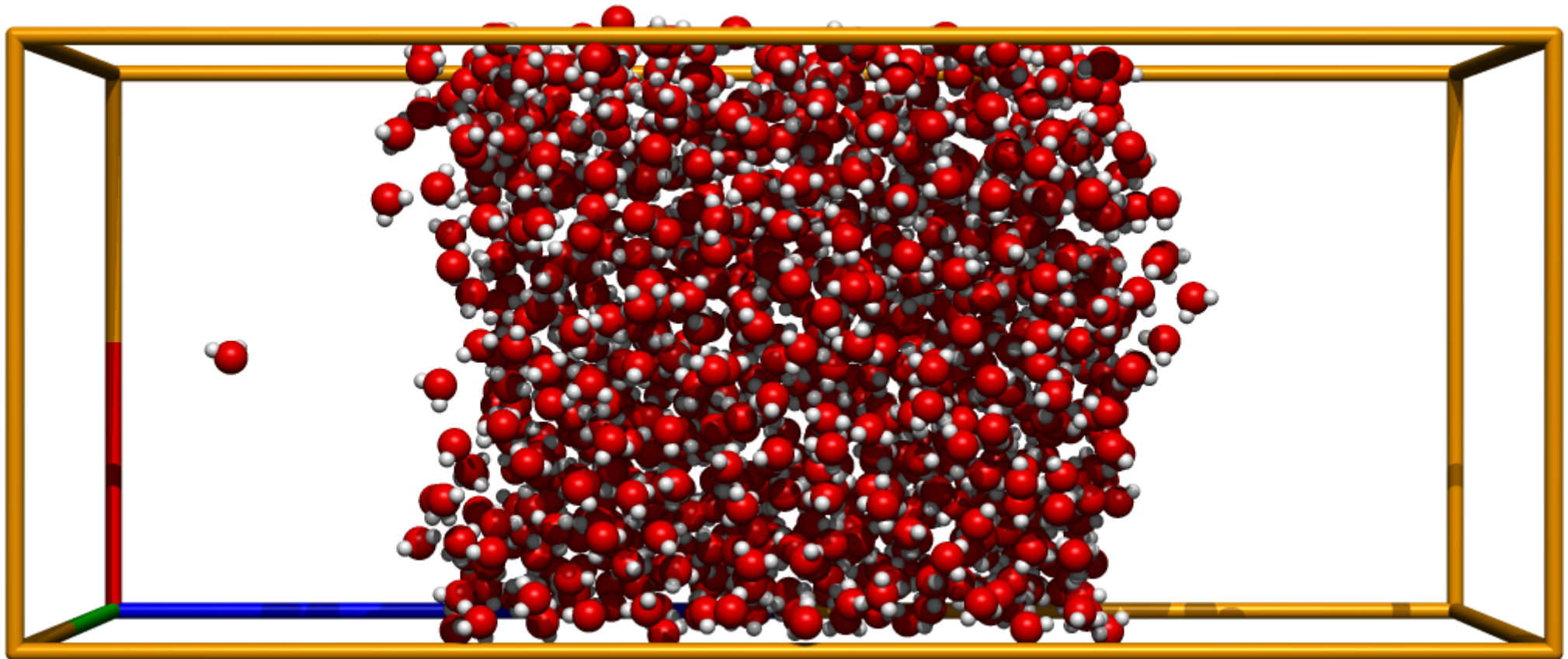
starší přístupy (Roentgen): dvě struktury: ledu-podobná a vodě-podobná

moderní přístupy: studujeme síť vodíkových vazeb

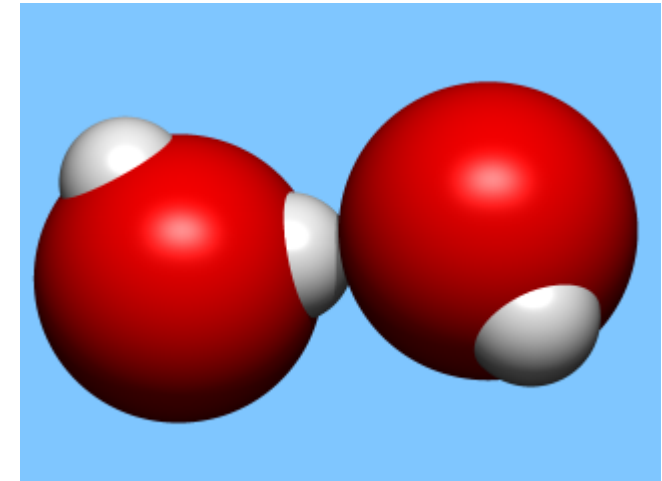
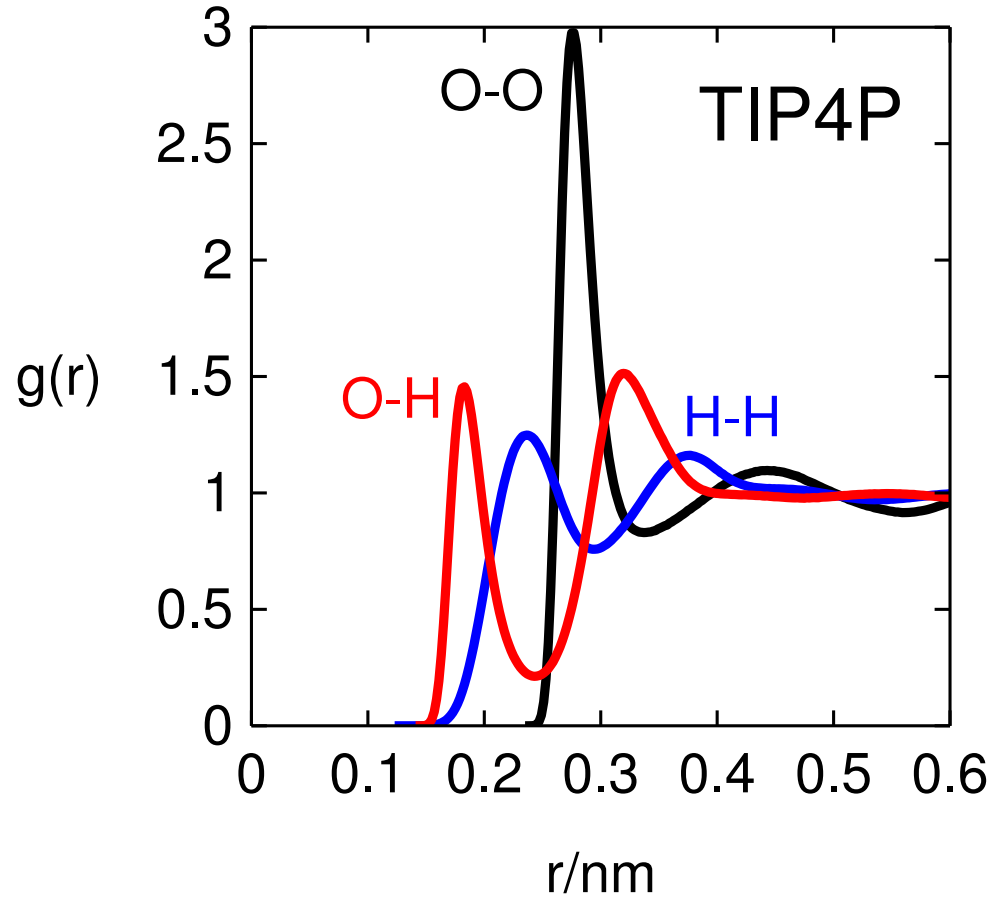
Vodíková vazba (můstek):

- slabší než kovalentní vazba: C–C
- silnější než disperzní (van der Waalsova) síla: CH₄···CH₄
- směrová závislost
- typická doba života = pikosekundy ($1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$)
- kromě vody: NH₃, organické kyseliny, alkoholy (**asociující kapaliny**); bílkoviny, DNA, ...
- v modelech obvykle popsána parciálními náboji

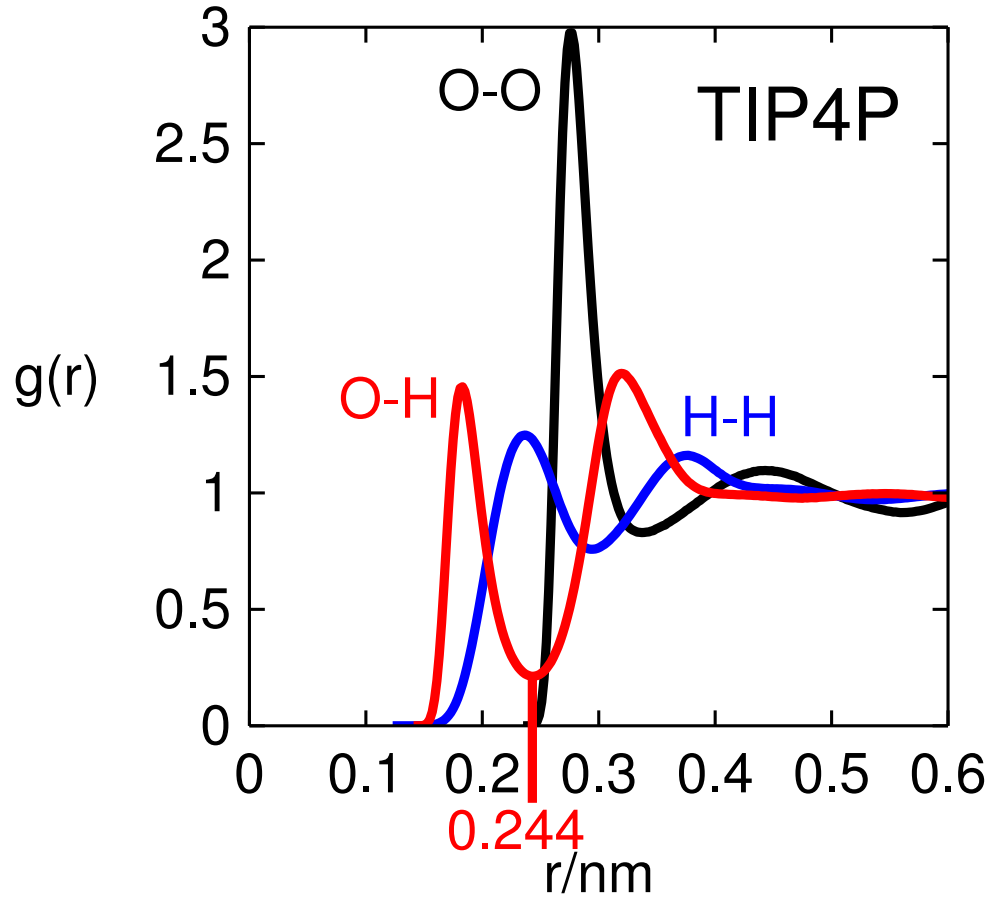
- v počítači modelujeme (simulujeme) vzorek několika set molekul vody
- vypočteme korelační funkce a další vlastnosti a srovnáme s experimentem
- studujeme další vlastnosti vodíkových vazeb



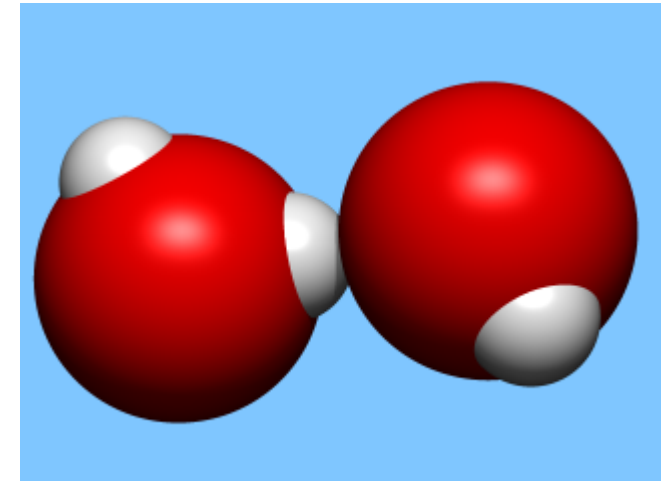
Kdy jsou dvě molekuly vázány vodíkovou vazbou?



Kdy jsou dvě molekuly vázány vodíkovou vazbou?

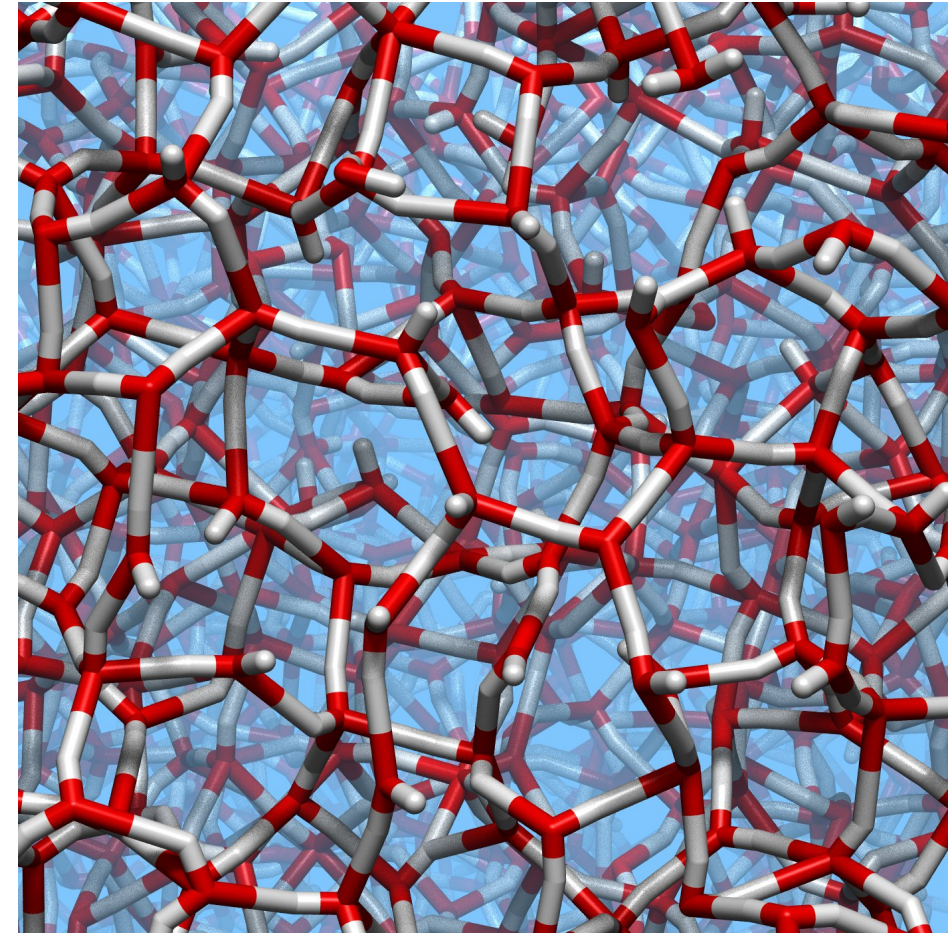
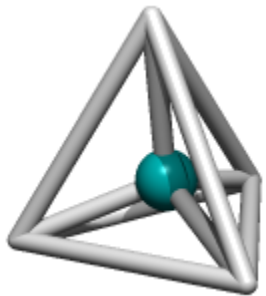


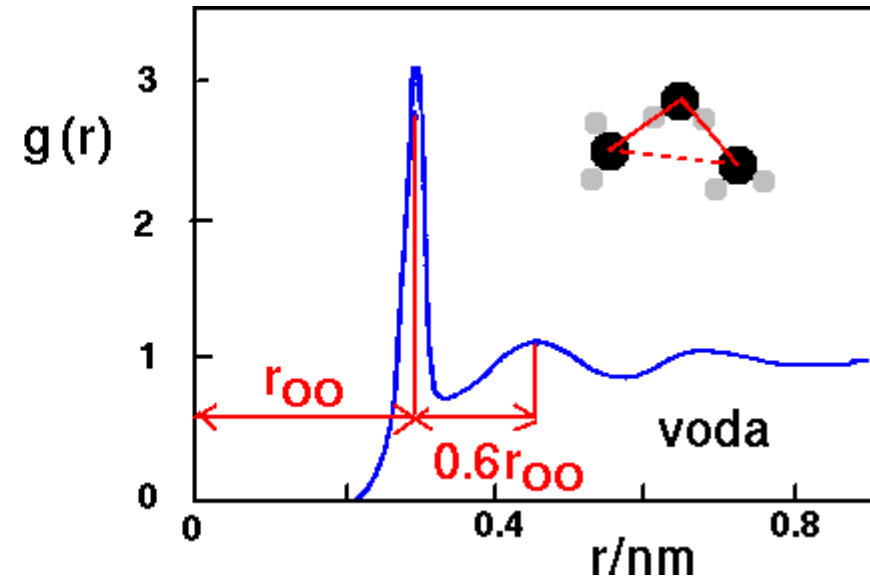
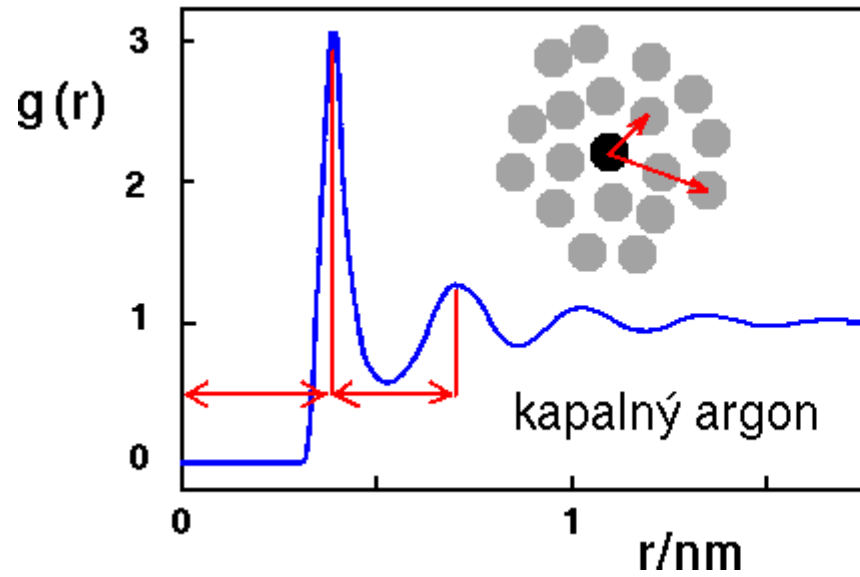
... když $|OH| < 0.244$ nm



Voda jako síť vodíkových vazeb

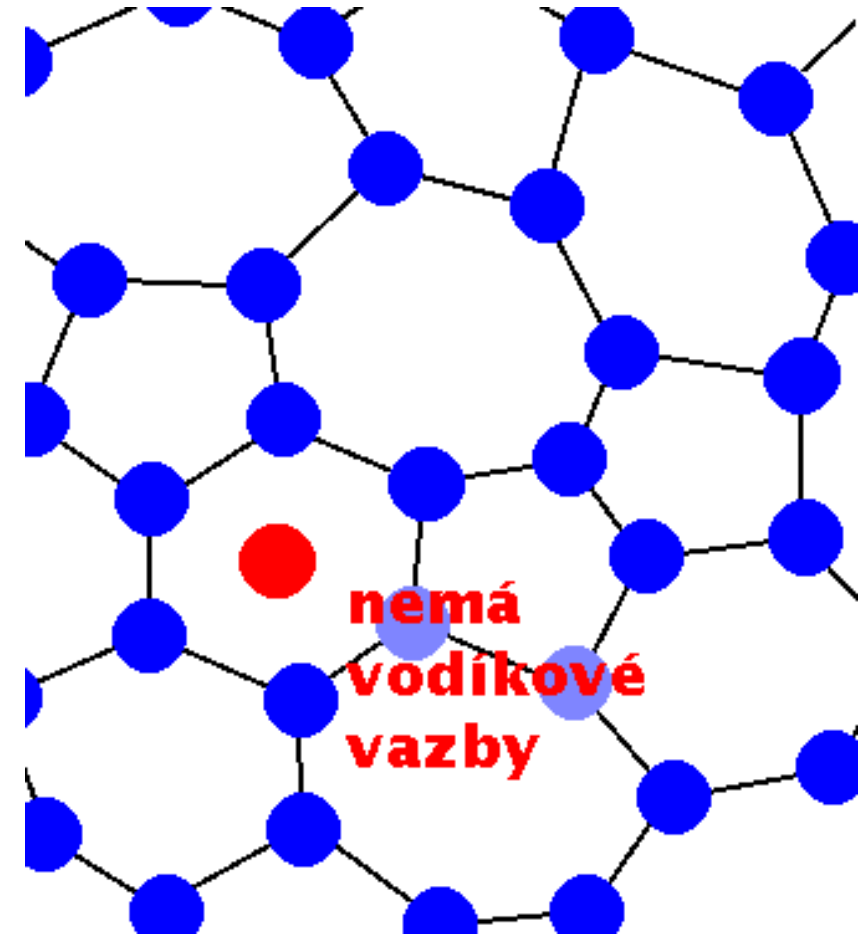
- systém vodíkových vazeb je propojen
- v průměru 3–4 vazby na molekulu
- nejvíce je molekul s 3–4 vazbami
- nejbližší sousedi molekuly jsou často uspořádáni do čtyřstěnu
- síť obsahuje kruhy: 5–6 nejčastější
- typický čas změny struktury je 1 ps na 1 vazbu
- výraznější při nižších teplotách

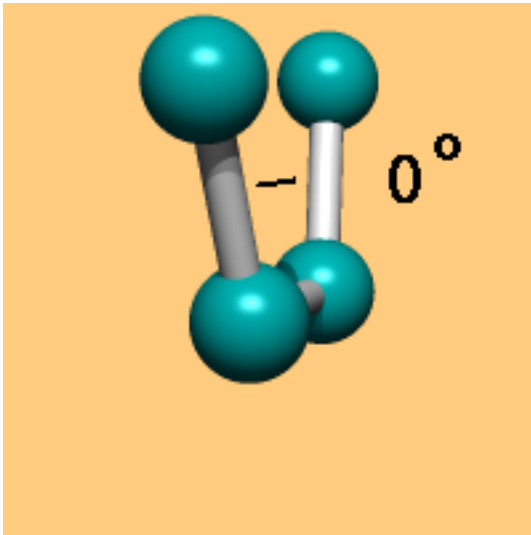




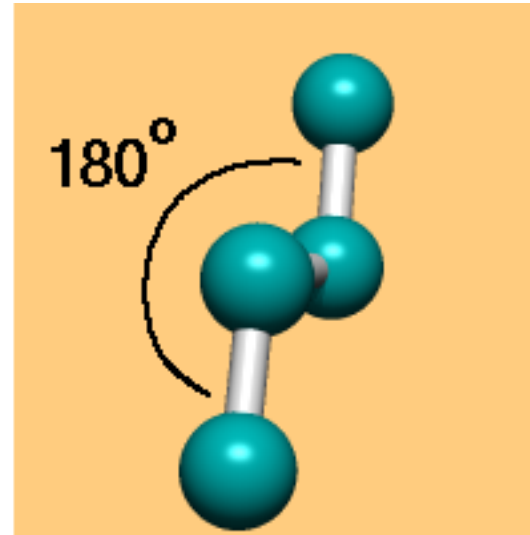
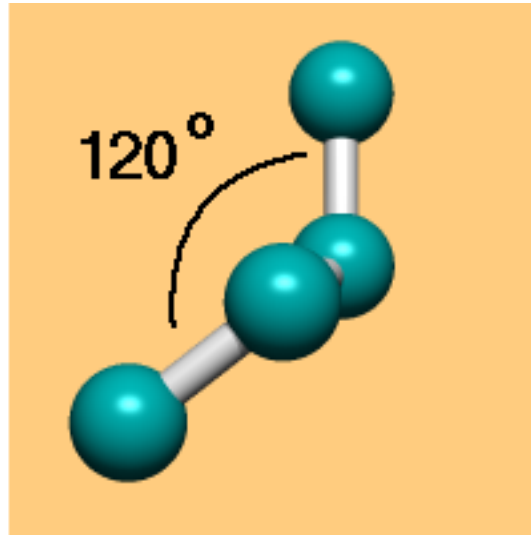
... ale podobně CCl_4 , Si

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

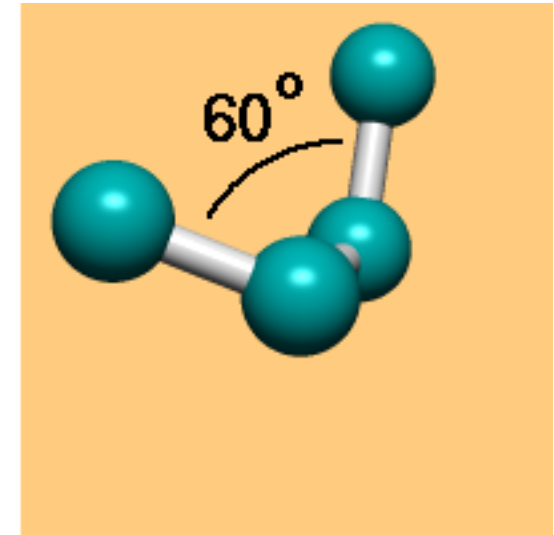




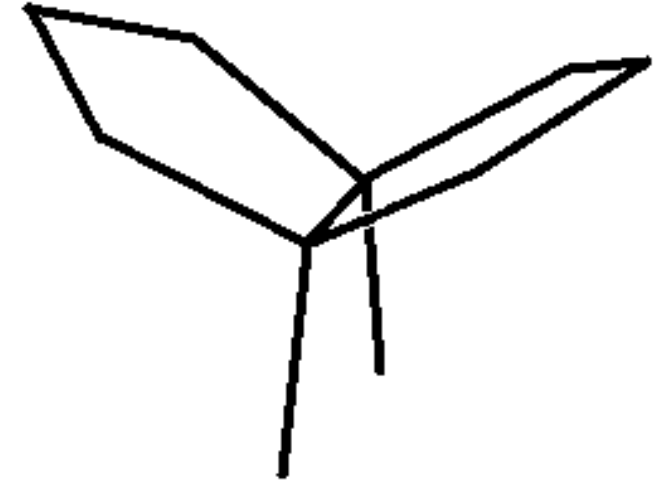
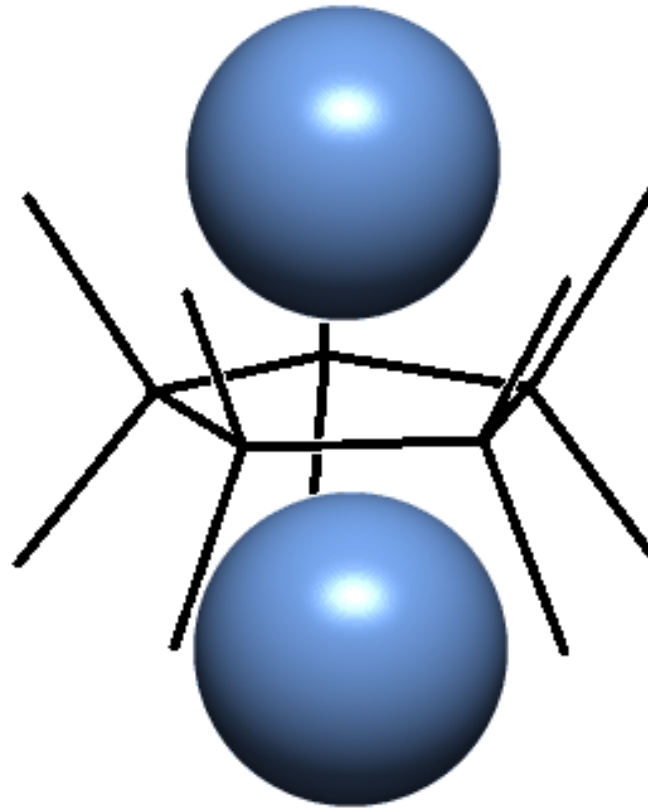
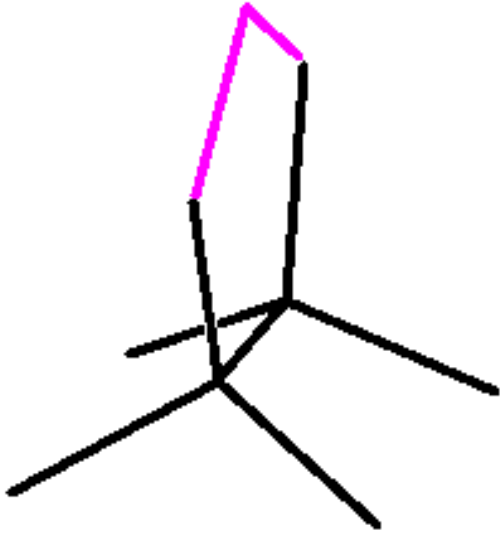
zákrytové tetramery



střídavé tetramery



[Speedy, 1984]

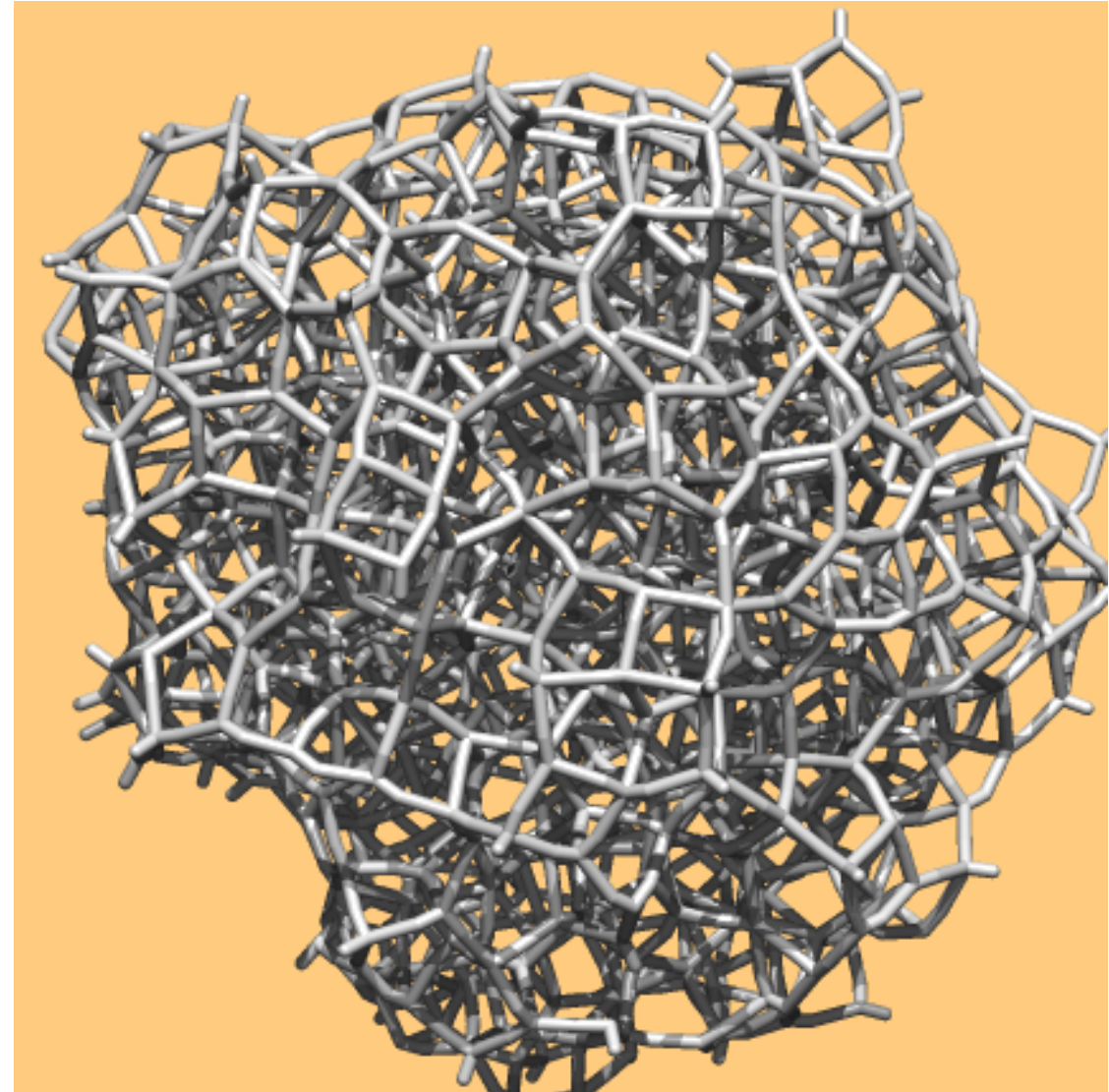


- Máme zákrytový tetramer \Rightarrow bude nejspíš v pětiúhelníku (úhel 108°)
- Máme pětiúhelník \Rightarrow mnoho zákrytových tetramerů
- U pětiúhelníků jsou dutiny
- Máme střídavý tetramer \Rightarrow bude nejspíš v šestiúhelníku ...

- vodíkové vazby mají hodně energie
- se zvyšující se teplotou je jich méně a jsou slabší
... 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

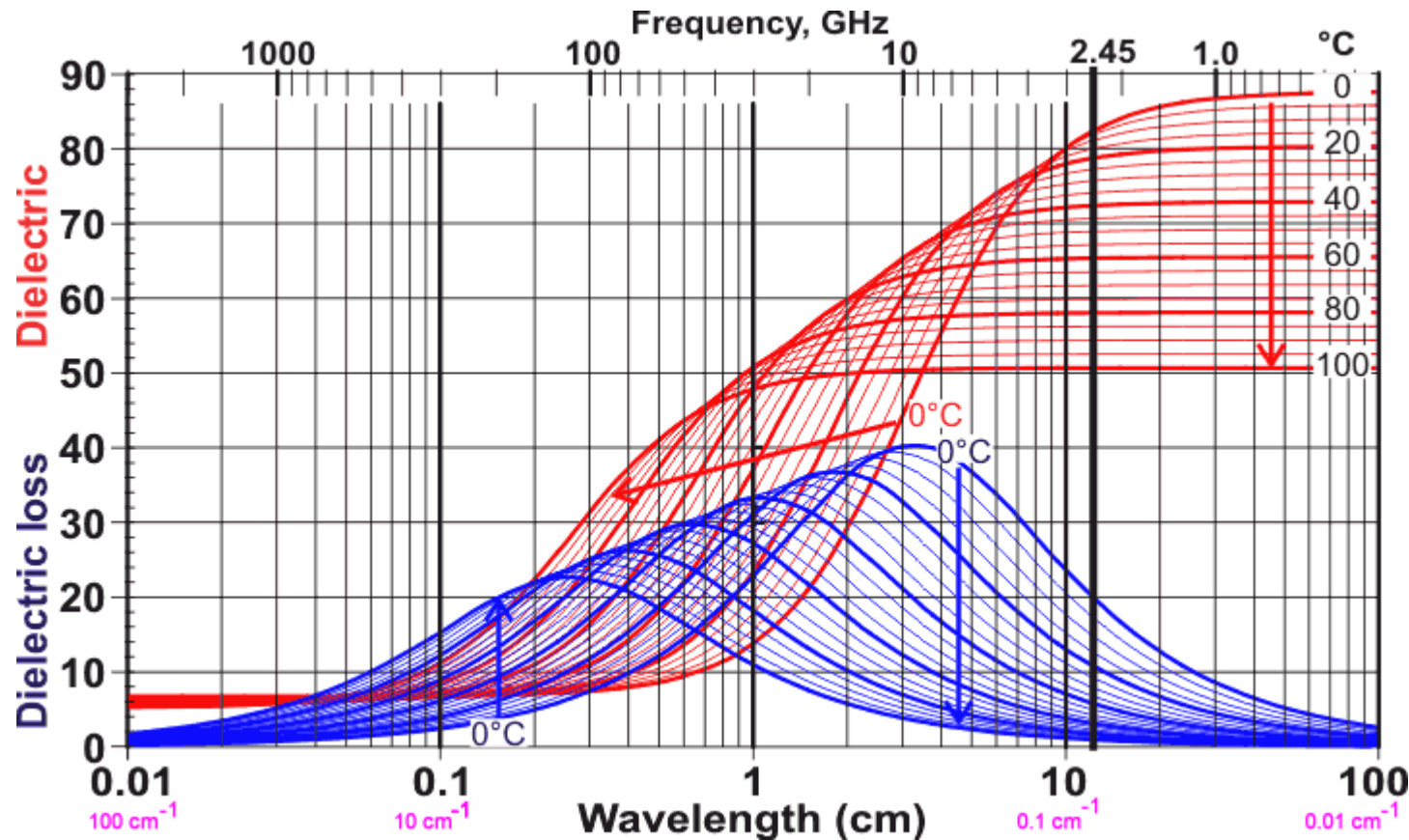
- velká viskozita: síť vazeb brání pohybu vrstev kapaliny
- snížení viskozity s tlakem: poruší se systém vodíkových vazeb (molekuly se natlačí do prázdných míst)
- malá stlačitelnost: tuhá síť (i když mezi molekulami je hodně místa – ale pro nízké teploty se zvyšuje)
- a to vše se zvýrazní pro nízké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

- 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)

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



credit: http://www1.lsbu.ac.uk/water/microwave_water.html

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

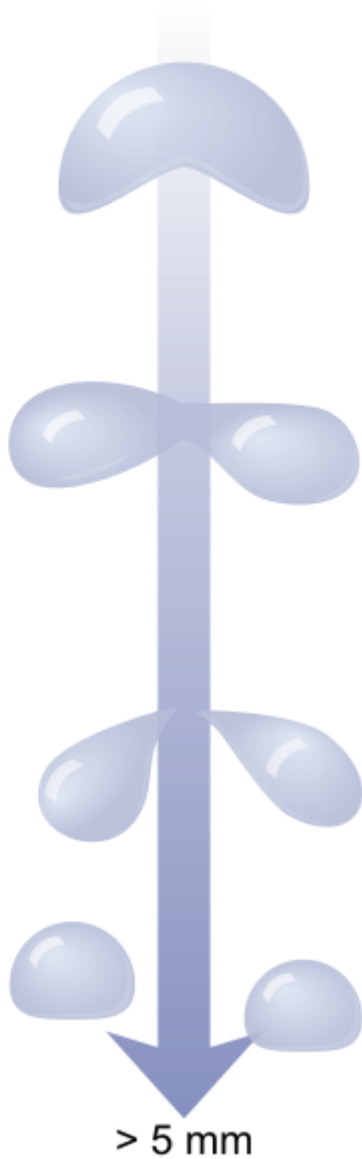
Do 3 stejných nádob dejte po 100 g:

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

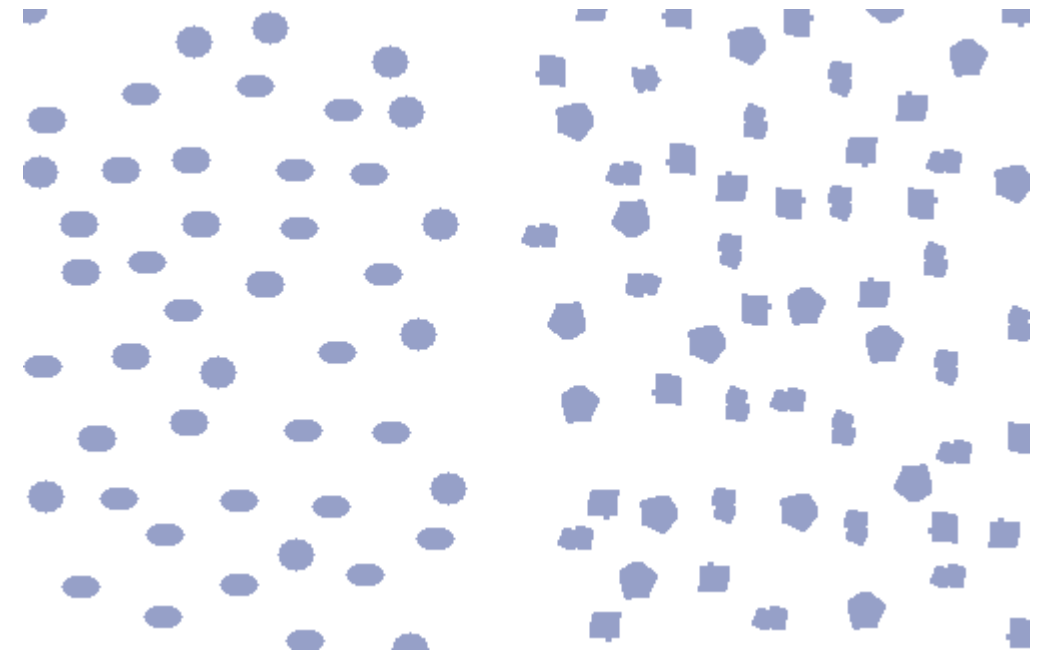
Nechte ustálit teplotu (roztok se rozpouštěním soli mírně ochlazuje). Pak umístěte symetricky do mikrovlnky a zapněte ji na půl minuty až minutu. Který vzorek bude nejteplejší a který nejstudenější? (Při měření pozor na to, že vzorky bez izolace rychle chladnou.)

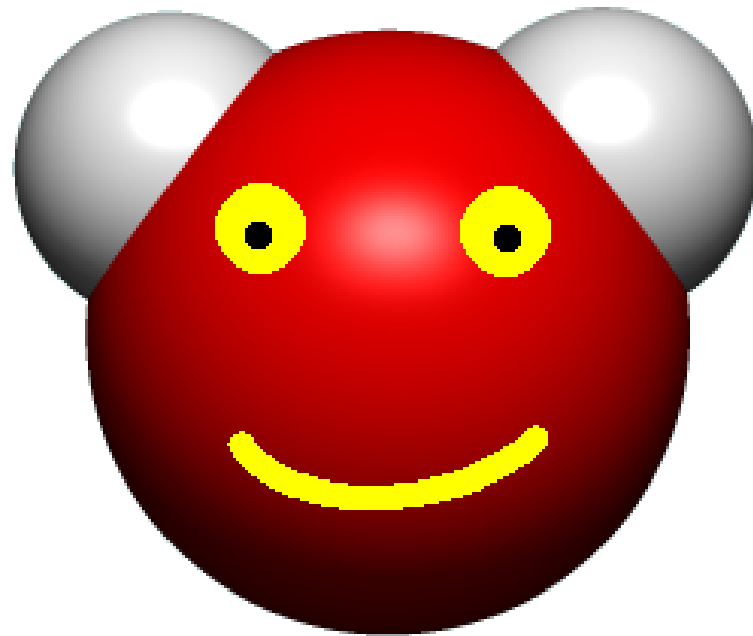


- středně teplý
- nejteplejší (k dipólové relaxaci se přidává Jouleovo teplo)
- nejstudenější (vysoká vodivost působí jako Faradayova klec, vzorek se rovněž zahřívá u povrchu a rostou ztráty tepla)



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





<http://www.vscht.cz/fch/software/simolant/index-cz.html>

Výukový software pro počítačové simulace skupenských přeměn.
Pomocí dvourozměrného modelu látky lze pozorovat:

- kondenzaci plynu a krystalizaci kapaliny
- tavení a vypařování při zahřívání
- směšování kapalin a plynů
- kapilární elevaci a depresi
- defekty krystalu v pohybu
- plyn v gravitačním poli
- dopad tělesa na pevnou překážku

