

# TRZECI SKŁADNIK WODY

Wojciech Łużny

16 grudnia 2005

- Jest najprostszym związkiem dwóch najbardziej rozpowszechnionych reaktywnych pierwiastków we Wszechświecie;
- Jest drugą (po  $H_2$ ) najczęściej występującą cząsteczką we Wszechświecie;
- Nasze ciała zawierają ok. 2/3 wody;
- Życie nie może istnieć i ewoluować bez ciekłej wody.
- Jest najbardziej intensywnie badaną substancją, a zatem pewną niespodzianką jest fakt, iż właściwości i zachowanie się wody są wciąż tak słabo rozumiane – nie tylko przez ludzi w ogólności, ale również przez uczonych zajmujących się nią na co dzień.

- „We live in the hope and faith that, by the advance of molecular physics, we shall by-and-by be able to see our way as clearly from the constituents of water to the properties of water, as we are now able to deduce the operations of a watch from the form of its parts and the manner in which they are put together.”

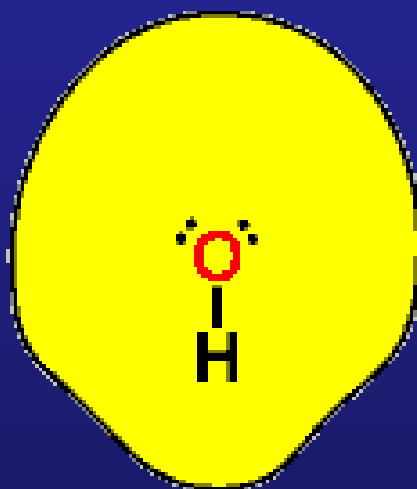
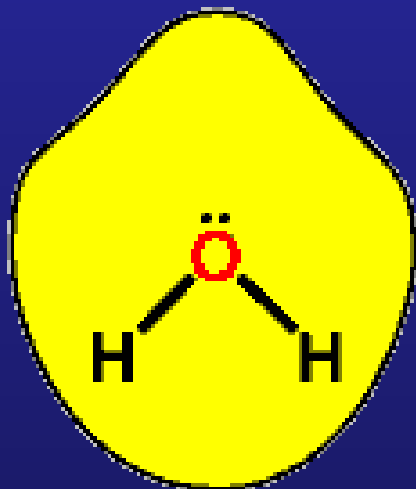
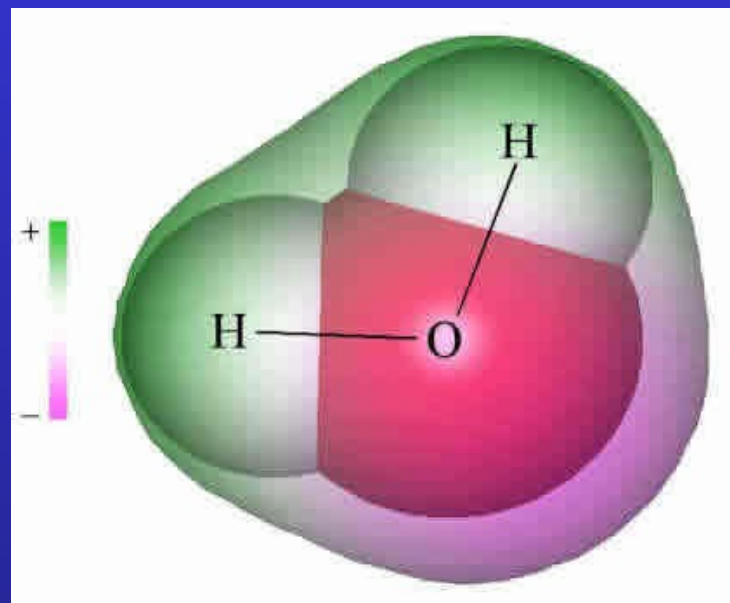
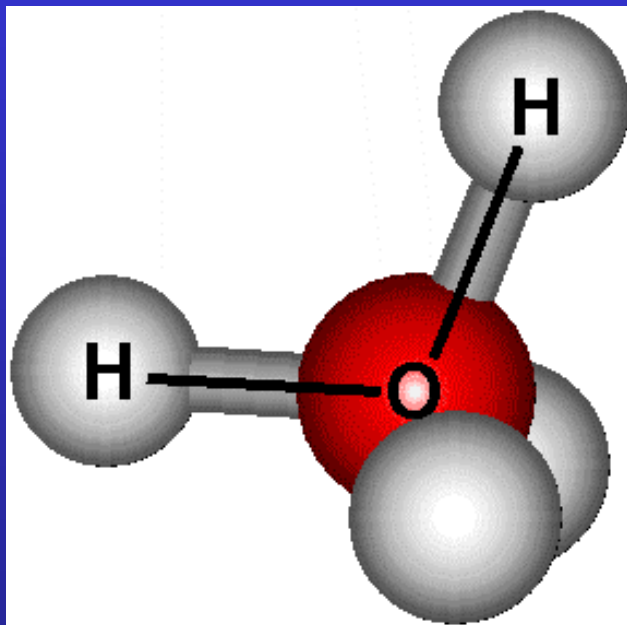
T. H. Huxley, *On the Physical Basis of Life* (1869)

- „Water is H<sub>2</sub>O, hydrogen two parts, oxygen one, but there is also *a third thing*, that makes it water and nobody knows what it is.”

D. H. Lawrence (1885-1930)

## Plan wykładu:

1. **Struktura cząsteczki wody**
2. **Modele molekularne**
3. **Wiązania wodorowe**
4. **Diagram fazowy**
5. **Struktura ciekłej wody**
6. **Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienia**
7. **Niespodzianka**

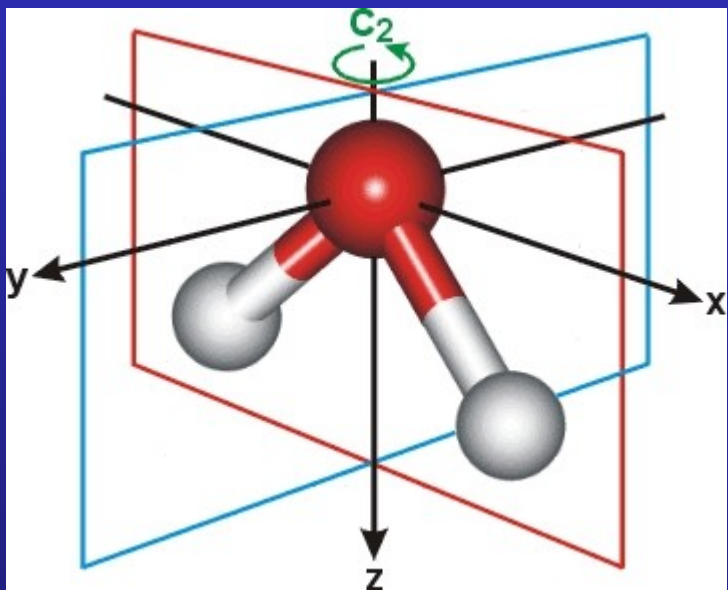


Średni promień Van der Waalsa:  
**0.282 nm**  
(identyczny z izoelektronowym Ne)

# Struktura elektronowa cząsteczki:

$1s_{\text{O}}^{2.00}$   $2s_{\text{O}}^{1.82}$   $2p_{x_{\text{O}}}$ <sup>1.50</sup>  $2p_{z_{\text{O}}}$ <sup>1.12</sup>  $2p_{y_{\text{O}}}$ <sup>2.00</sup>

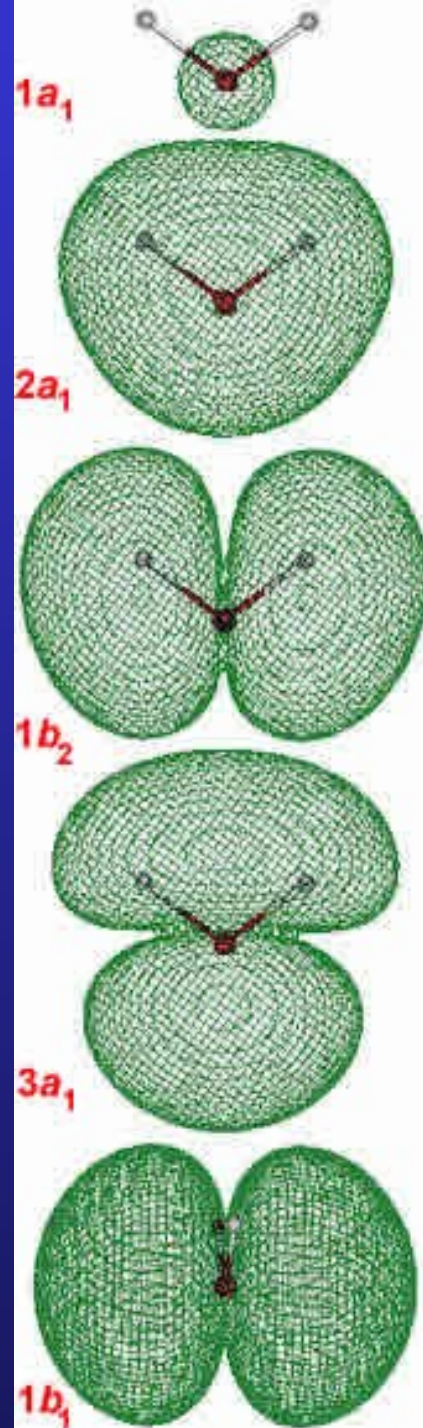
$1s_{\text{H1}}^{0.78}$   $1s_{\text{H2}}^{0.78}$



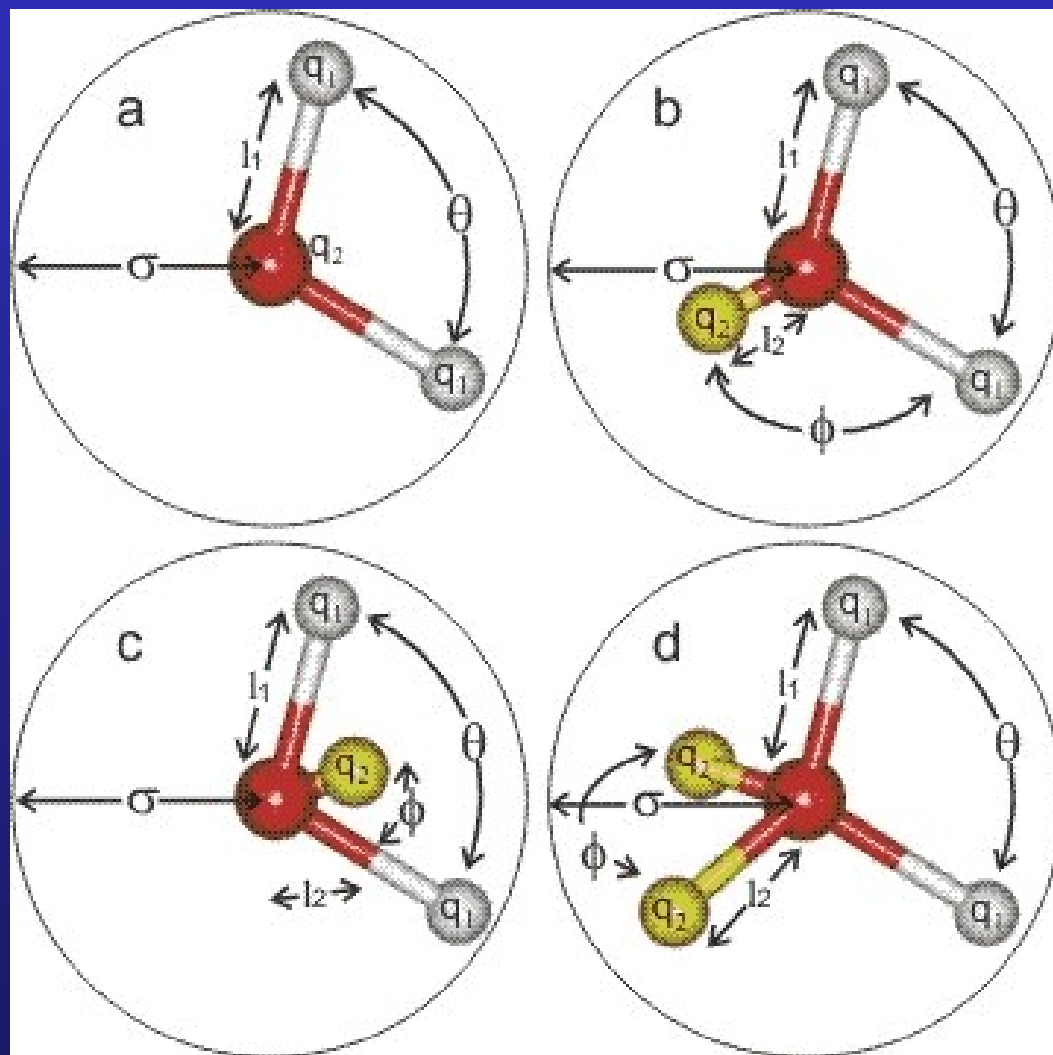
Orbitale molekularne  
izolowanej cząsteczki:

Obliczone energie:

-559 eV, -37 eV, -19 eV, -15 eV, -14 eV



Ostatni artykuł przeglądowy [2002] podaje 46 różnych modeli cząsteczki wody.



Model	Typ	$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [kJ/ mol]	$l_1$ [Å]	$l_2$ [Å]	$q_1$	$q_2$	$\theta$ [°]	$\phi$ [°]
SSD	-	3.016	15.32	-	-	-	-	109.4 7	109.4 7
SPC	a	3.166	0.650	1.000	-	+0.410	-0.820	109.4 7	-
SPC/E	a	3.166	0.650	1.000	-	+0.423 8	- 0.8476	109.4 7	-
TIP3P	a	3.1506	0.636 4	.9572	-	+0.417 0	- 0.8340	104.5 2	-
PPC	b	3.2340	0.600 0	.9430	0.06	+0.517 0	- 1.0340	106.0 0	127.0 0
TIP4P	c	3.1536	0.648 0	.9572	0.15	+0.520 0	- 1.0400	104.5 2	52.26
TIP4P -FQ	c	3.1536	0.648 0	.9572	0.15	+0.63	-1.26	104.5 2	52.26
SWFL EX	c	<i>Użyto czterech wartości</i>		.968	0.14	+0.6213	- 1.2459	102.7	51.35
TIP5P	d	3.1200	0.669	.9572	0.70	+0.2410	-0.2410	104.5	109.4



<b>Model</b>	Moment dipolowy [D]	Stała dielek.	Wsp.samo-dyfuzji $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	Średnia en.konfi g. [kJ/mol]	Max. gęstości [°C]
SSD	2.35	72	2.13	-40.2	-13
SPC	2.27	65	3.85	-41.0	-
SPC/E	2.35	71	2.49	-41.5	-38
PPC	2.52	77	2.60	-43.2	+4
TIP3P	2.35	82	5.19	-41.1	-13
TIP4P	2.18	53	3.29	-41.8	-25
TIP4P-FQ	2.64	79	1.93	-41.4	+7
SWFLE X	2.69	116	3.66	-41.7	-
TIP5P	2.29	81.5	2.62	-41.3	+4
POL5/T	2.71	98	1.81	-41.5	+25

„Generally each model is developed to fit well with **one** particular physical structure or parameter (e.g. the density anomaly, radial distribution function or the critical parameters)”

„Number of 46 models indirectly indicates their lack of success in reproducing the properties of real water.”

# Wiązania wodorowe

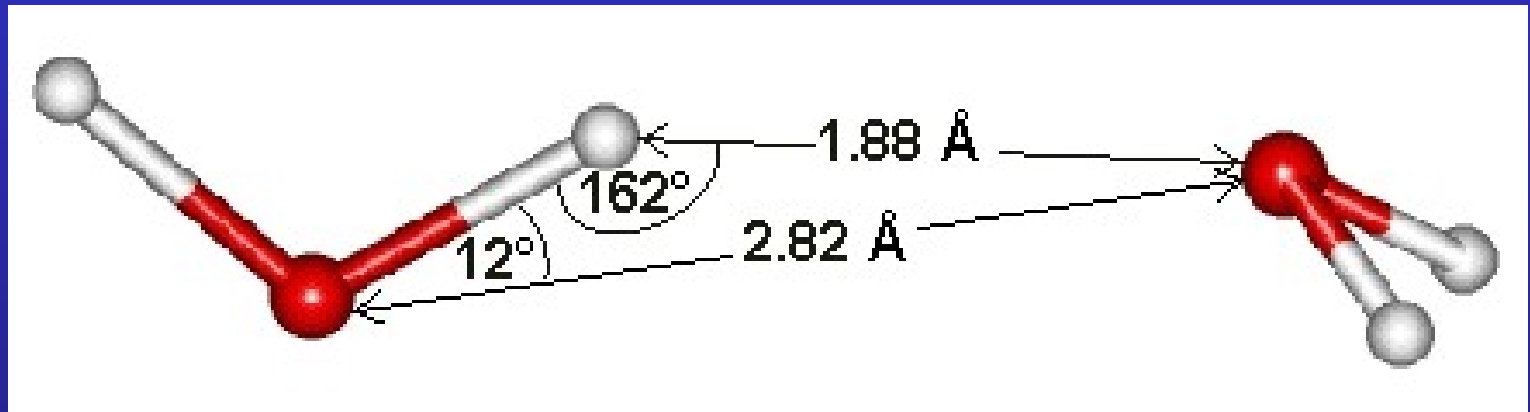
- W.w. pojawia się, kiedy dodatnio naładowany atom wodoru jest przyciągany przez stosunkowo duże siły dwóch ujemnie naładowanych atomów z różnych cząsteczek;
- W wodzie atom wodoru jest kowalencyjnie związany z atomem tlenu w swojej cząsteczce (en. ok. 492 kJ/mol), ale równocześnie jest dodatkowo przyciągany przez inny atom tlenu - z sąsiedniej cząsteczki (23.3 kJ/mol;  $\approx 10 \cdot kT$  w 25°C; vdW: 5.5 kJ/mol);
- To wiązanie jest częściowo (ok. 90%) elektrostatyczne, zaś częściowo (ok. 10%) kowalencyjne:



- Tworząc wiązanie, **donorowy** atom wodoru oddala się od „swojego” atomu tlenu, zaś wolna para elektronowa oddala się od „swojego”, **akceptorowego** atomu tlenu, przybliżając do donorowego atomu wodoru. Oba atomy tlenu zbliżają się do siebie.

# Wiązania wodorowe c.d.

Dimer ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>

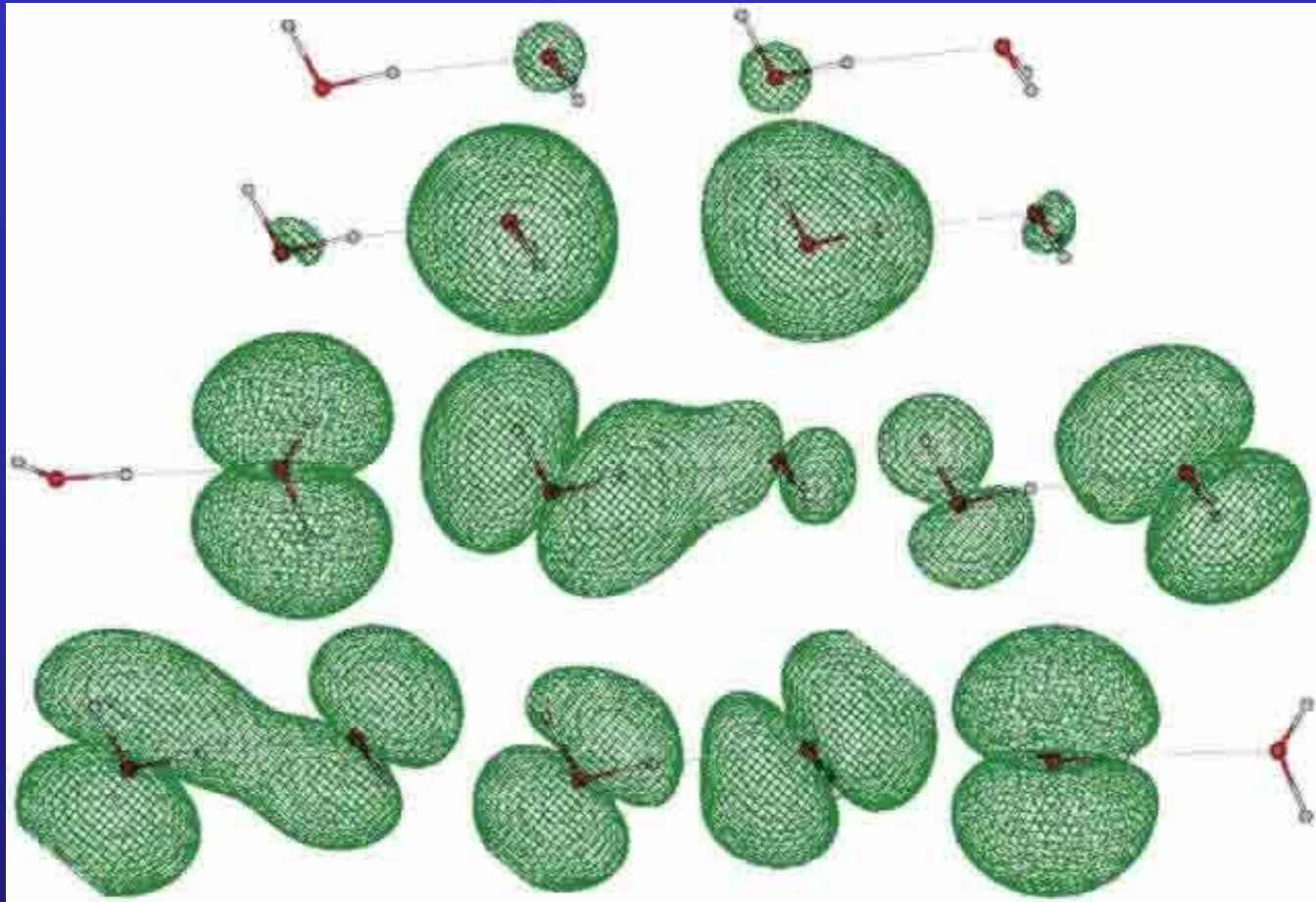


Dimery są bardzo stabilne, nawet w fazie gazowej:

**$10^{16}$  dimerów/cm<sup>3</sup>**

(w temp.  $40^\circ\text{C}$ , przy wilgotności 100%)

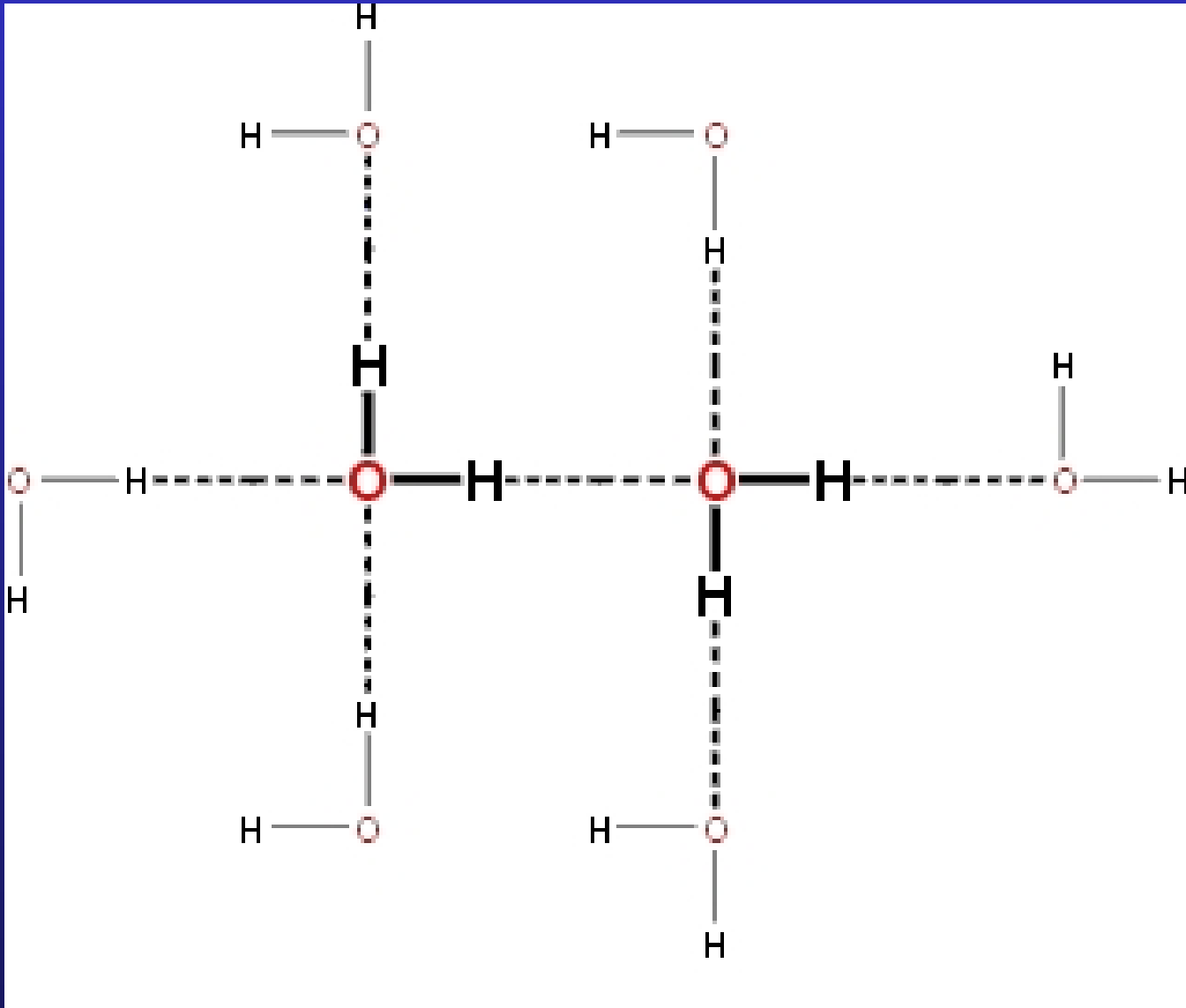
# Wiązania wodorowe c.d.



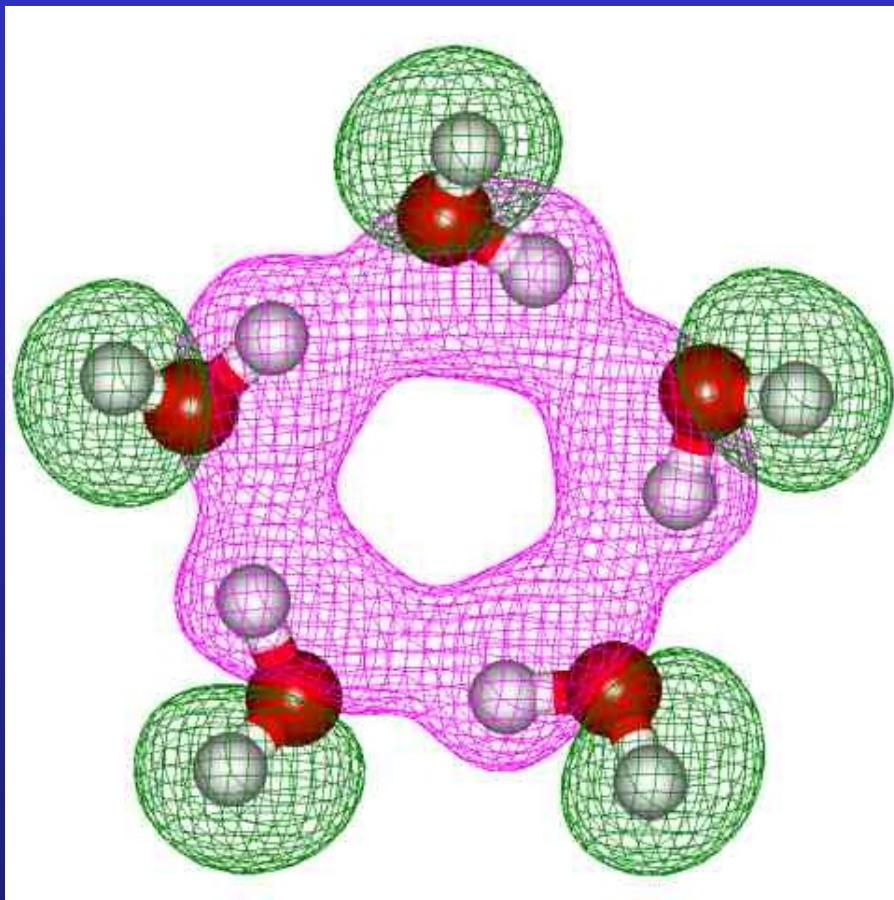
## Wiązania wodorowe c.d.

- Woda w fazie ciekłej zawiera daleko więcej wiązań wodorowych niż jakakolwiek inna ciecz: koncentracja tych wiązań jest niemal równa koncentracji wiązań kowalencyjnych.
- Układ wiązań wodorowych w wodzie może się kolektywnie i gwałtownie przebudować, w odpowiedzi na zmianę warunków fizykochemicznych. Układ w.w. przechowuje daleko zasięgowe informacje o cząsteczkach rozpuszczonych w ciekłej wodzie, oraz o jej powierzchniach.
- W wodzie ciekłej układ wiązań wodorowych jest przypadkowy: dla losowo wybranej molekuly cztery wiązania wodorowe (dwa atomy donorowe i dwa akceptorowe) są z równym prawdopodobieństwem „podłączone” do którejkolwiek z czterech pozycji wokół atomu tlenu.
- Cząsteczka wody otoczona przez cztery wiązania wodorowe wykazuje silne tendencje do łączenia się z innymi, tzn. do tworzenia klasterów.

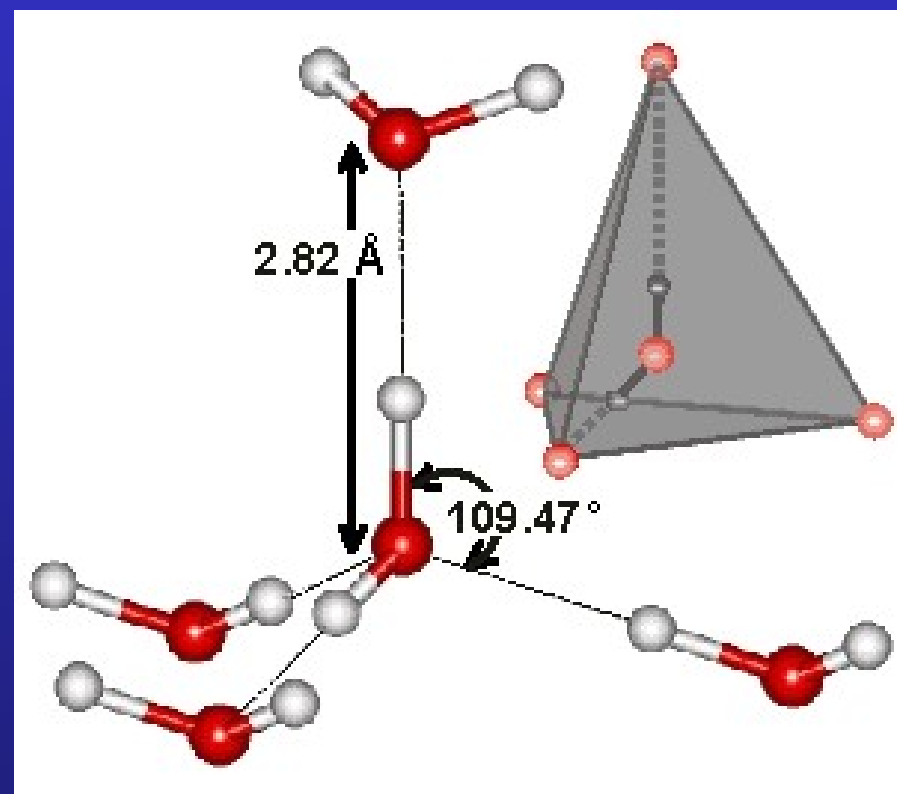
# Wiązania wodorowe c.d.



# Wiązania wodorowe c.d.



Pentamer ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>5</sub>



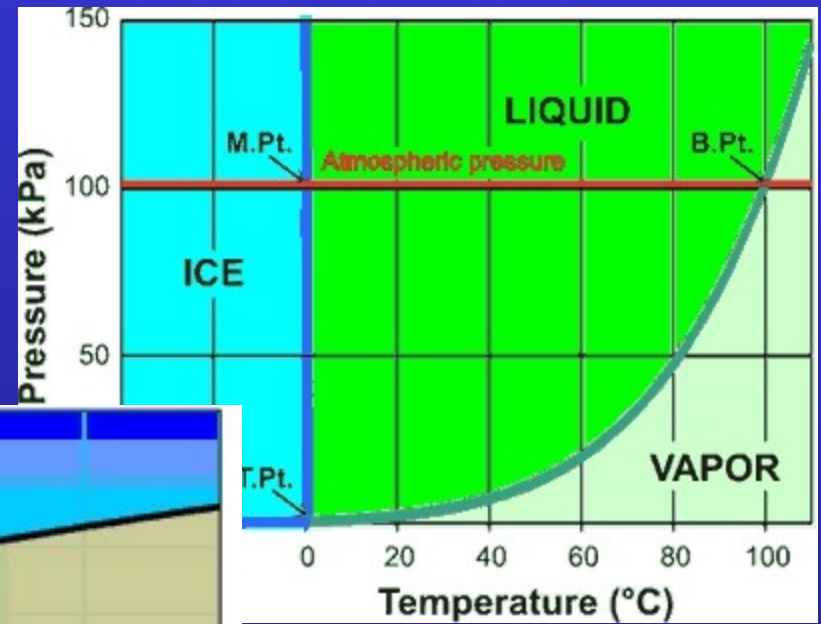
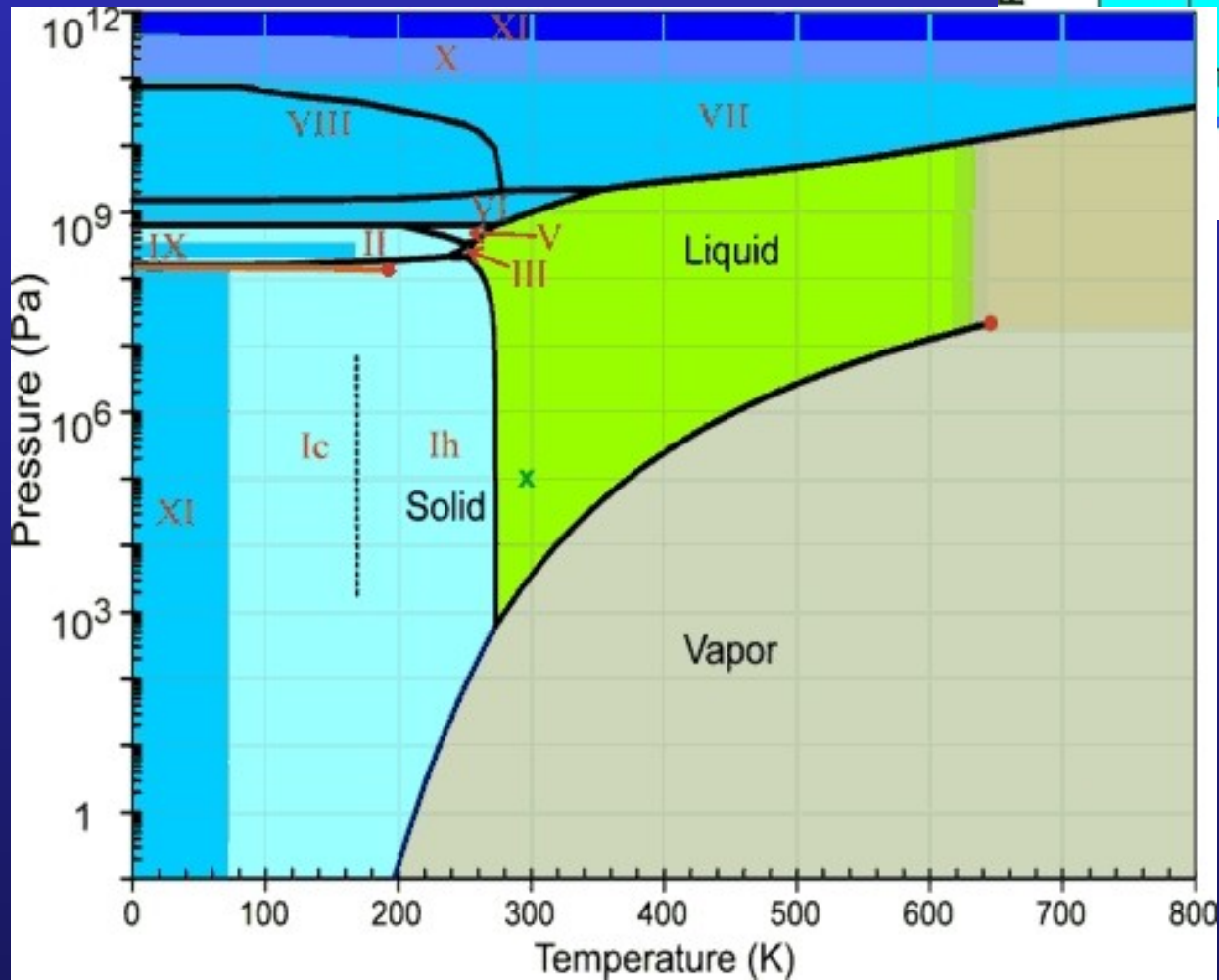
Tetraedr ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>



## Wiązania wodorowe c.d.

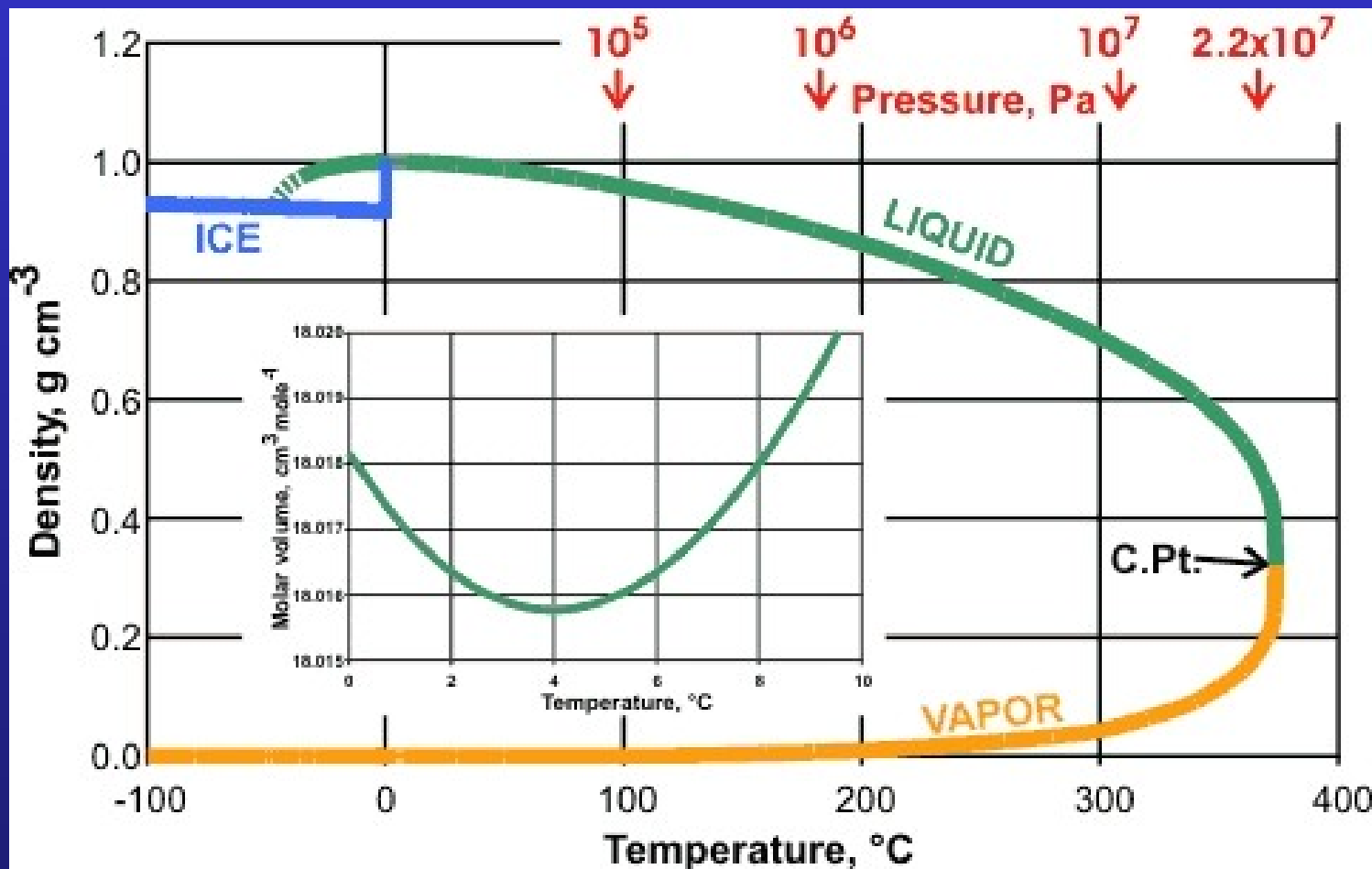
- Badania EXAFS pokazują, że w temperaturze pokojowej 80% cząsteczek wody tworzy jedno silne wiązanie wodorowe ze swoją grupą **-OH** oraz jedno słabsze wiązanie wodorowe z grupą **-OH** z innej cząsteczki (co prowadzi do powstawania pentamerów),
- zaś pozostałe 20% cząsteczek wody uczestniczy w tetraedrycznie koordynowanych czterech wiązaniach wodorowych.
- Ten układ wiązań jest bardzo dynamiczny - czas życia w.w. 1-20 ps, zaś średni czas „braku” wiązania wynosi ok. 0.1 ps.

# Diagram fazowy wody



# Diagram fazowy wody c.d.

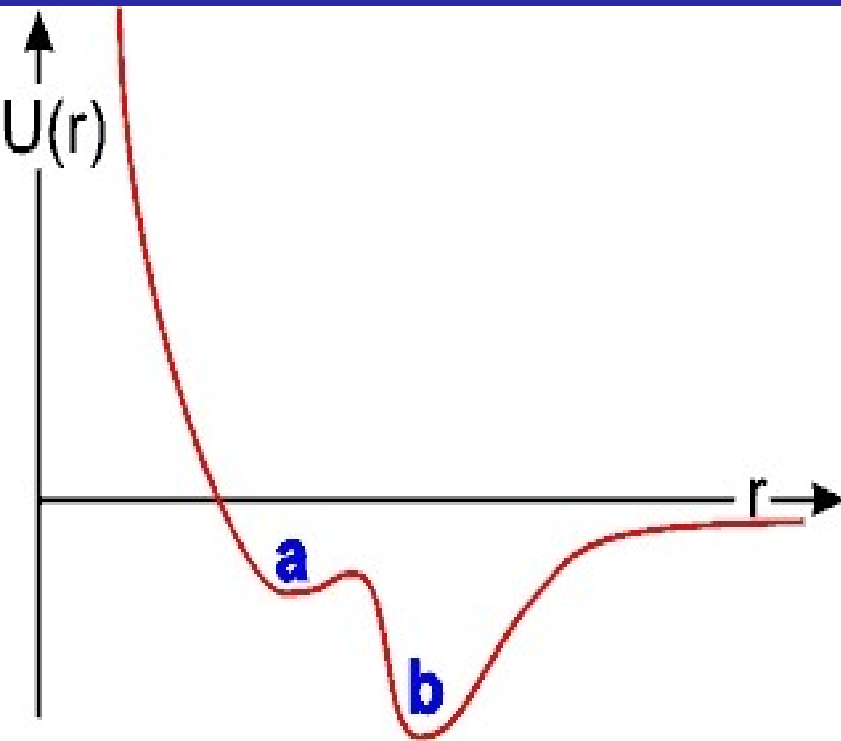
3.984°C



Zależność gęstości różnych faz wody, w równowadze z fazą ciekłą, od temperatury (linia ortobaryczna)

# Struktura ciekłej wody

- Wiele zagadkowych właściwości wody wynika z faktu, że cząsteczki wody tworzą nieskończoną sieć połączoną wiązaniami wodorowymi, zawierającą klastery o dobrze określonej strukturze.

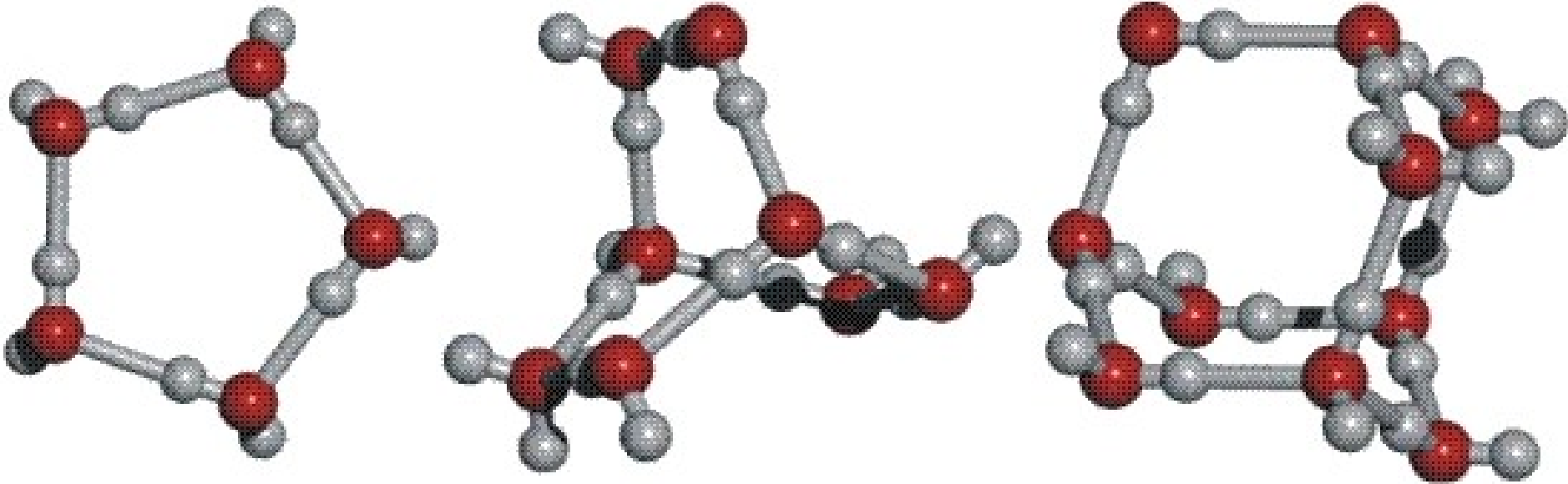


- Płytkie minimum  $a$ , wynikające z oddziaływań niewiążących, leży o 20% bliżej środka cząsteczki, niż głębsze minimum  $b$ , pochodzące od wiązań wodorowych.
- W kategoriach przestrzennych,  $a$  jest znacznie bardziej „rozległe” niż  $b$ , które z uwagi na wysoką kierunkowość wiązania wodorowego wykazuje bardzo ograniczony zasięg przestrzenny.

## Struktura ciekłej wody c.d.

- W niższych temperaturach, zwłaszcza poniżej  $T_{\max}$ , będzie preferowana struktura o niższej gęstości, z dużą koncentracją wiązań wodorowych, o wysokim stopniu uporządkowania.
- W wyższych temperaturach oddziaływania niewiążące przeważają, powodując stopniowy rozpad klasterów.
- A zatem, wiązania wodorowe - z natury łączące cząsteczki - utrzymują je w większej odległości, niż oddziaływania niewiążące.
- Konflikt tych dwóch efektów (i ich zależności od warunków) jest odpowiedzialny za większość „niezwykłych” własności wody.

## Struktura ciekłej wody c.d.



Cykliczny pentamer, dwucyklo-oktamer, tricyklo-dekamer

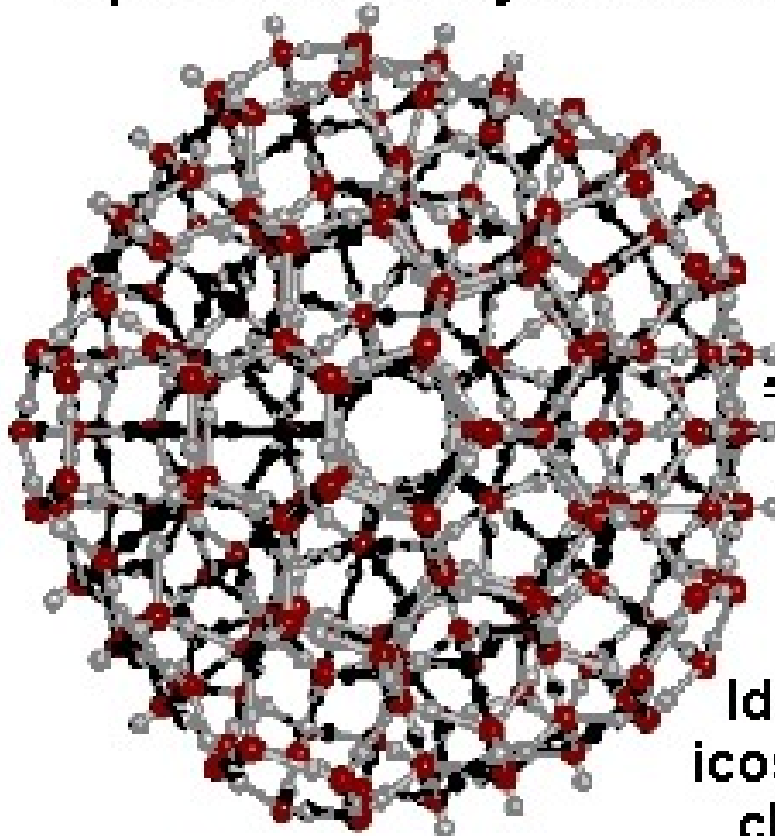
Te trzy małe klasterki są stosunkowo stabilne, a ich wzajemne oddziaływanie prowadzi do powstawania większych klasterów o symetrii ikosaedru.

# Struktura ciekłej wody c.d.:

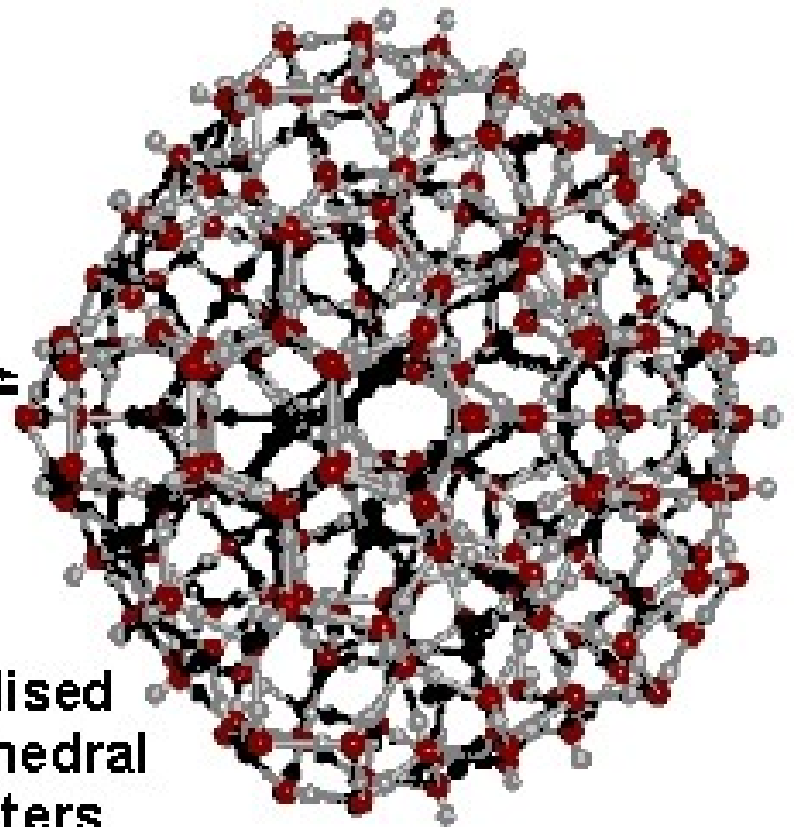
woda jako sieć dwudziestościennych klasterów



Open low density structure

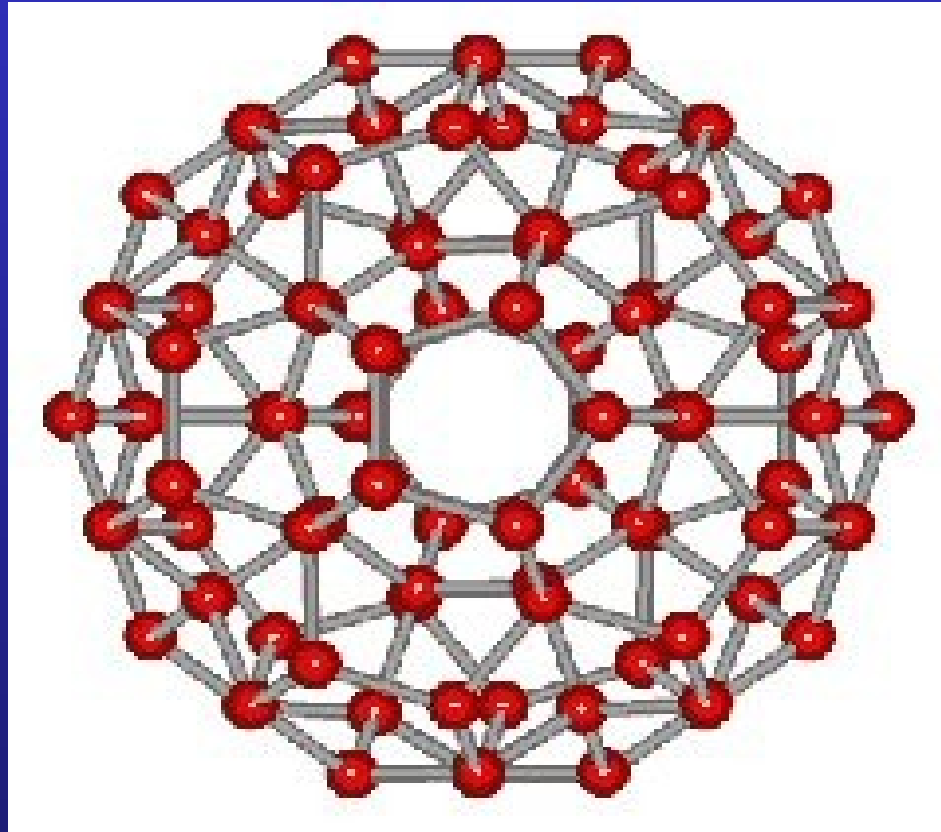


Condensed structure



Idealised  
icosahedral  
clusters

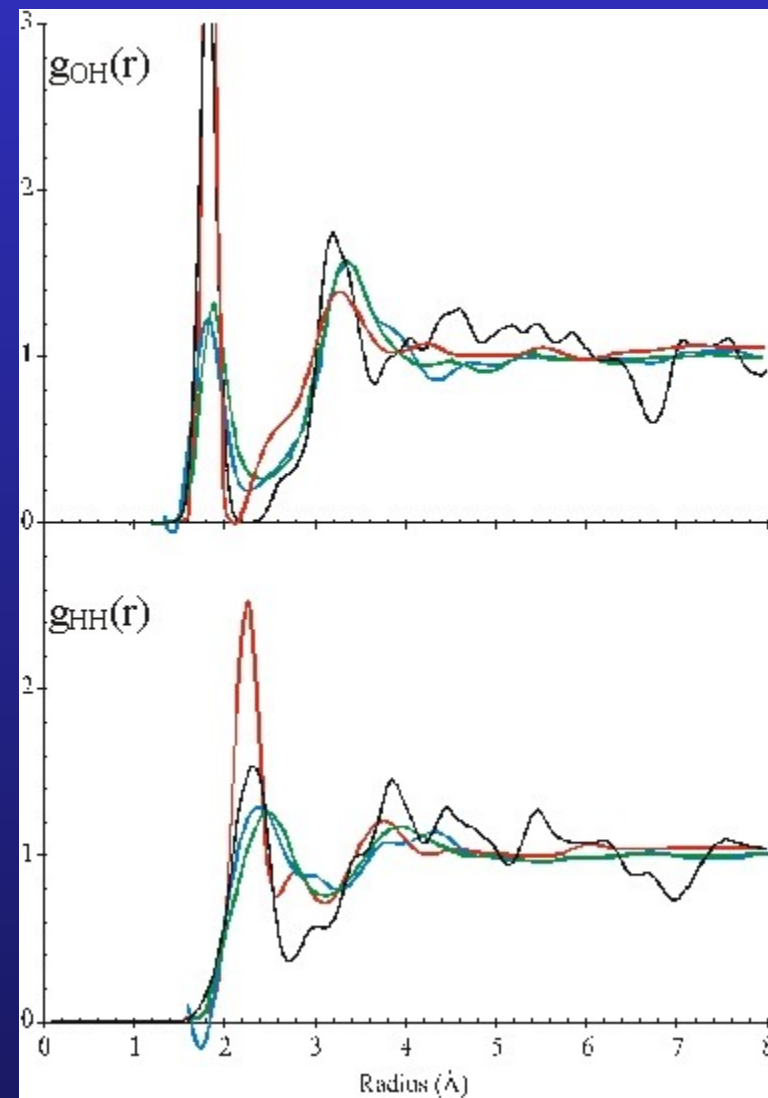
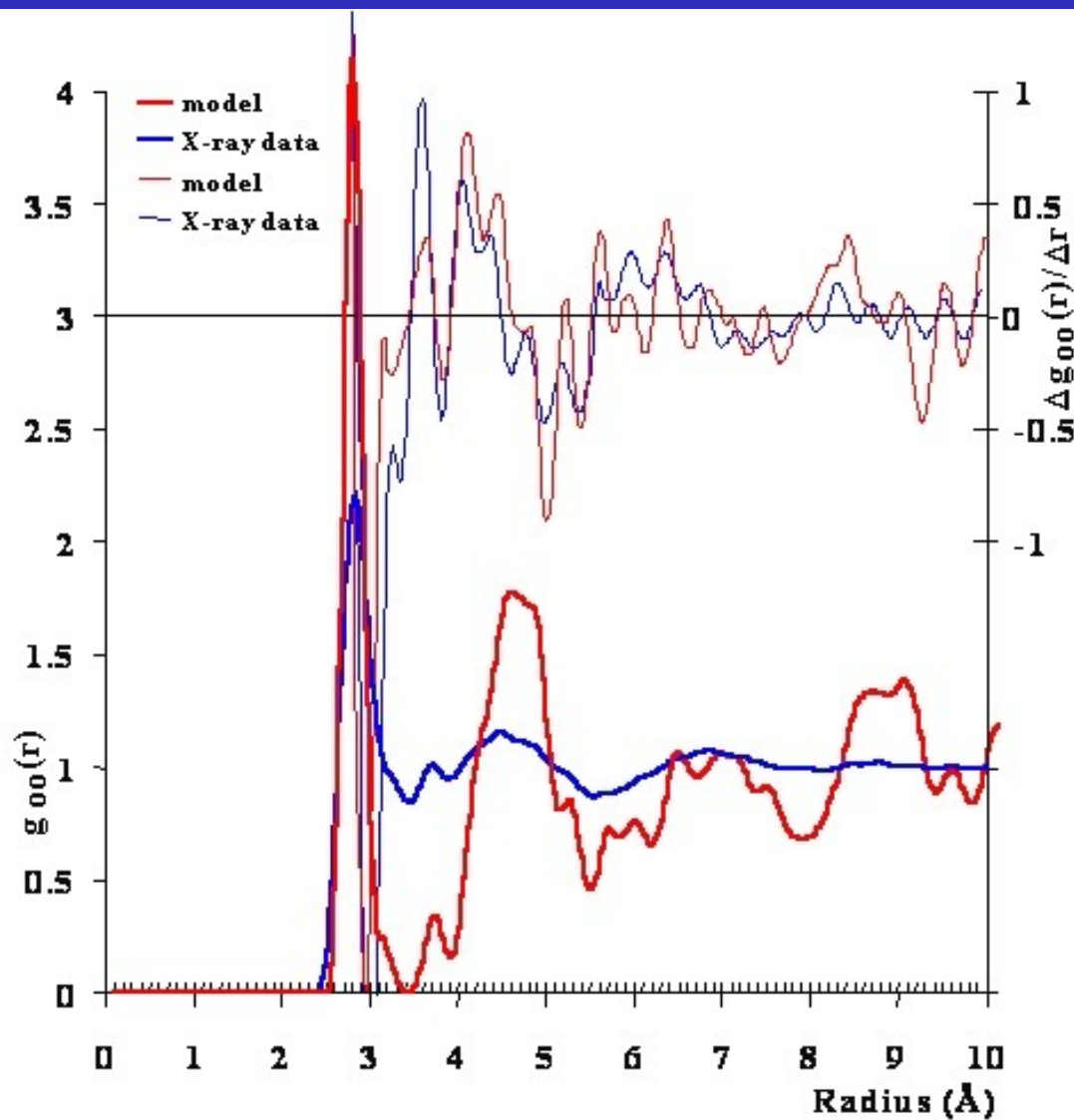
## Struktura ciekłej wody c.d.:



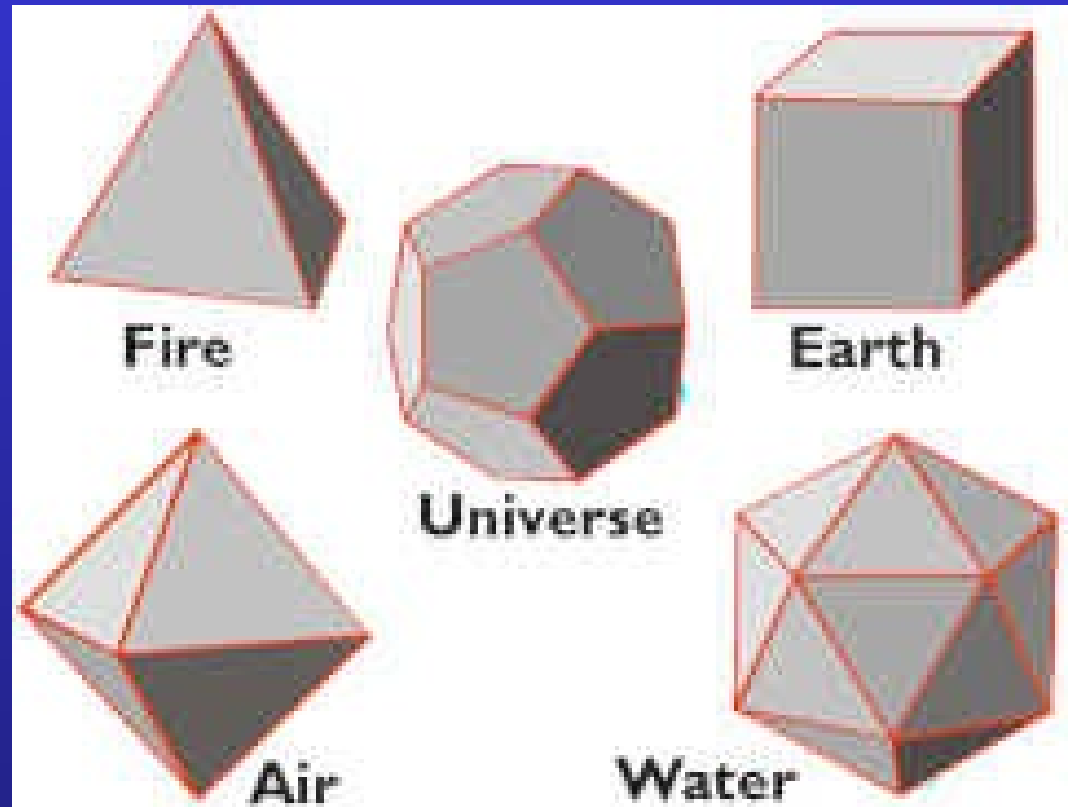
*ES – expanded structure, CS – collapsed structure*



# Struktura ciekłej wody c.d.:



# Platon: bryły i żywioły



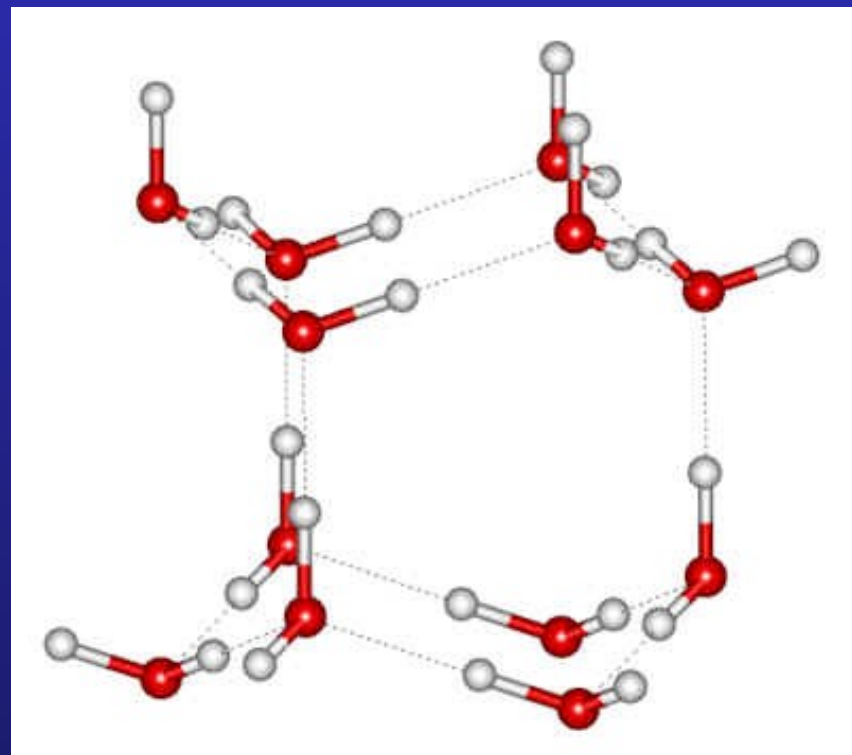
*"Plato thought that water could be represented by an icosahedron.  
So do I."*

**Martin Chaplin; London South Bank University**

# Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienie

## 1. Zmiana gęstości podczas topnienia - krzepnięcia.

- Kiedy woda topi się w  $0^{\circ}\text{C}$ , jej gęstość rośnie o 9%.
- Struktura lodu (Ih) jest otwarta, ma niski współczynnik upakowania - każda cząsteczka ma czterech tetraedrycznie skoordynowanych sąsiadów, połączonych wiązaniami wodorowymi.
- Podczas topnienia część tych wiązań pęka i struktura ulega częściowemu kolapsowi.



# Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienie c.d.

## 2. Anomalia gęstości.

- Maksimum gęstości jest spowodowane przez dwa przeciwstawne efekty, wynikające z rosnącej temperatury:
  - zapadanie się struktury spowodowane zanikiem wiązań wodorowych - wzrost gęstości,
  - rozszerzalność termiczna - spadek gęstości.
- W niższych temperaturach jest większa koncentracja ES; wzrost temperatury powoduje wzrost koncentracji CS.
- Zmianie ES na CS ze wzrostem temperatury towarzyszy dodatnia zmiana entropii i entalpii, ponieważ struktura staje się mniej uporządkowana, zaś część wiązań wodorowych ulega „wygięciu”.

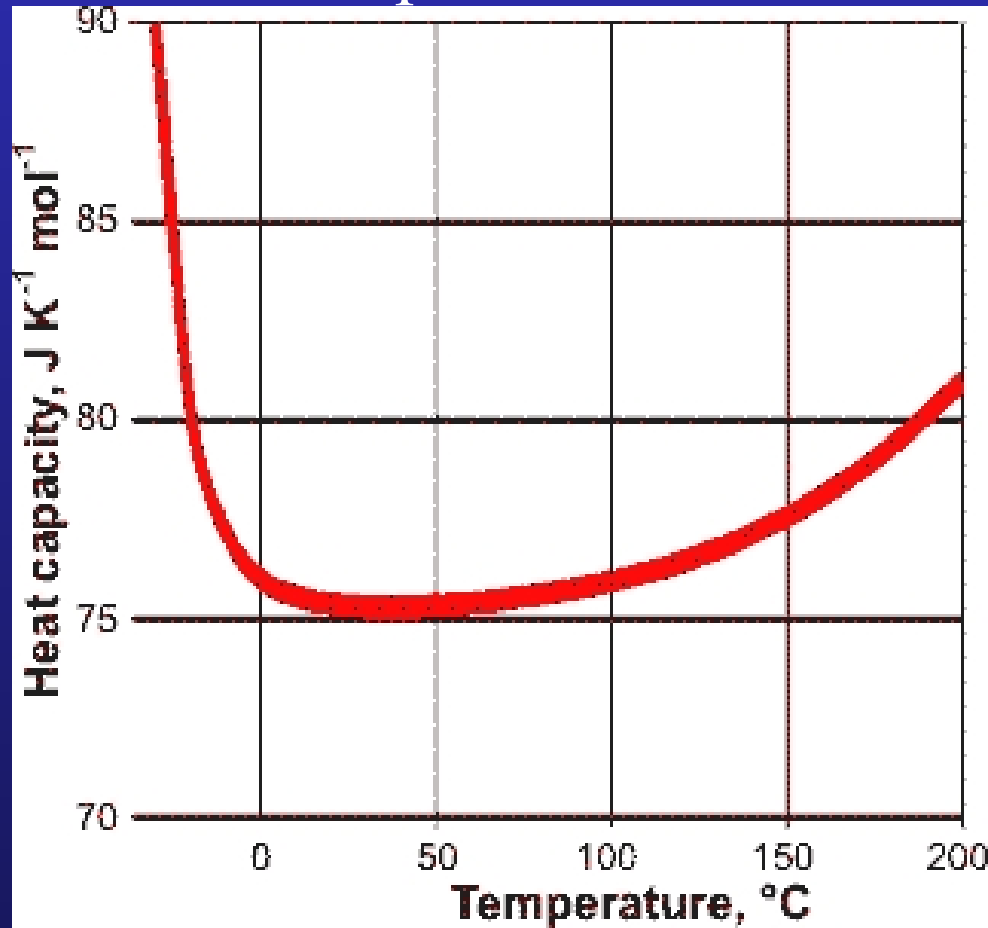
# Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienie c.d.

## 3. Duże ciepło właściwe.

- Wartości:  $c_p = 75.327 \text{ J/mol K}$ ,  $c_v = 74.539 \text{ J/mol K}$  [25°C]
- Podczas podgrzewania, coraz bardziej intensywny ruch cząsteczek powoduje wyginanie i zrywanie wiązań wodorowych. Ponieważ energia pochłaniana w tych procesach nie jest powoduje wzrostu energii kinetycznej cząsteczek, na podniesienie temperatury jest potrzebna duża energia termiczna.
- Woda ciekła ma ok.dwukrotnie większe ciepło właściwe niż lód lub para, ponieważ czynnik związany ze zużywaniem energii termicznej podczas podgrzewania na wyginanie i zrywanie wiązań wodorowych nie występuje w ani w fazie stałej, ani gazowej.

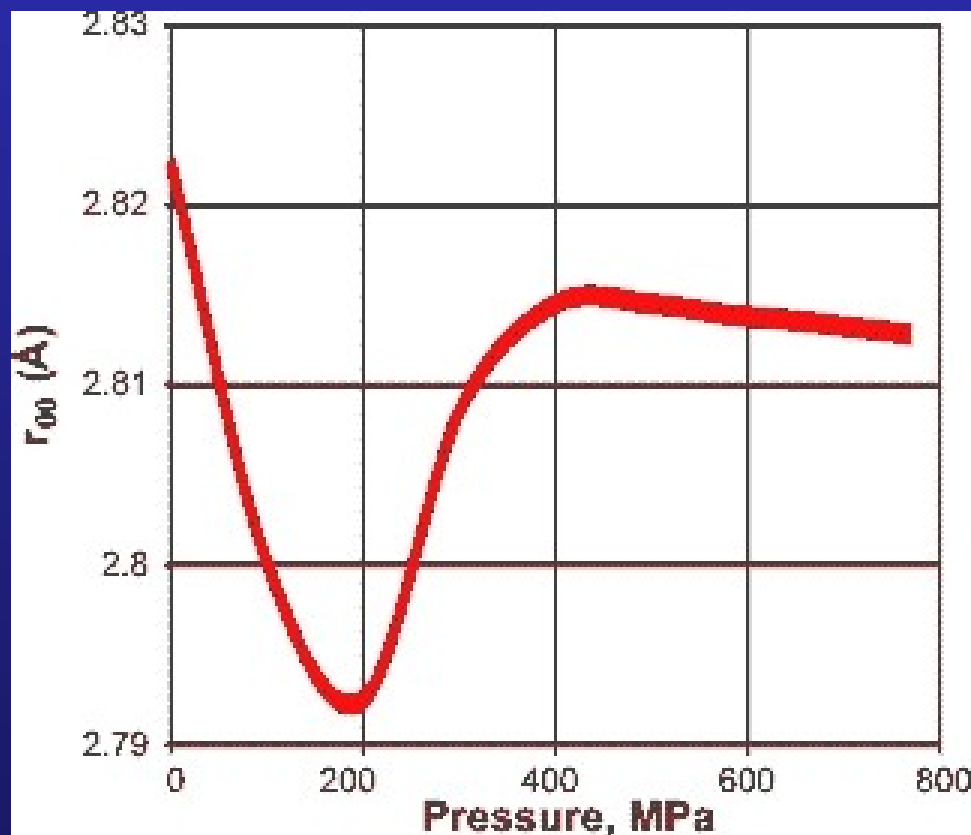
## Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienie c.d.

4. Ciepło właściwe  $c_v$  maleje monotonicznie z temperaturą, zaś ciepło właściwe  $c_p$  ma minimum w temp. 36°C.



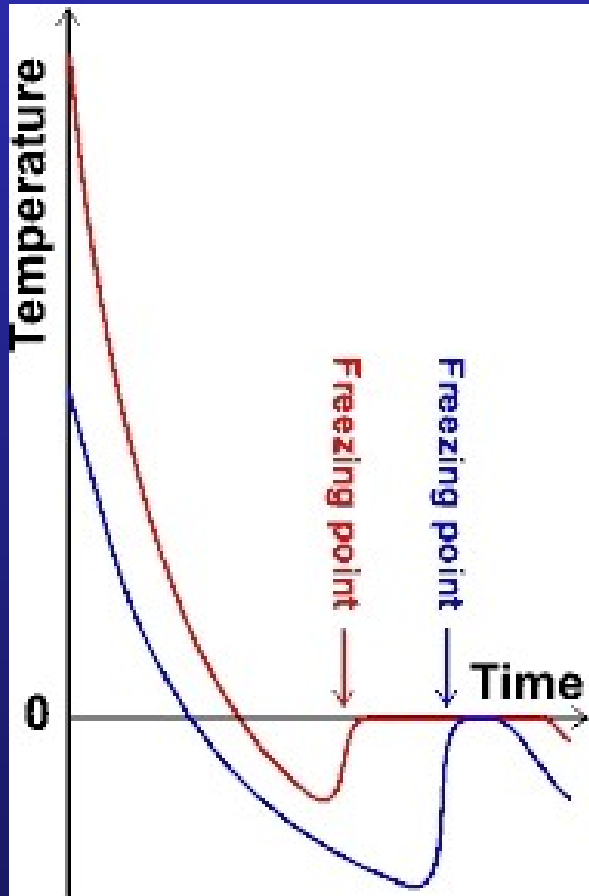
## Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienie c.d.

### 5. Zależność wzajemnej odległości molekuł od ciśnienia.



# Wybrane anomalie wody i ich wyjaśnienie c.d.

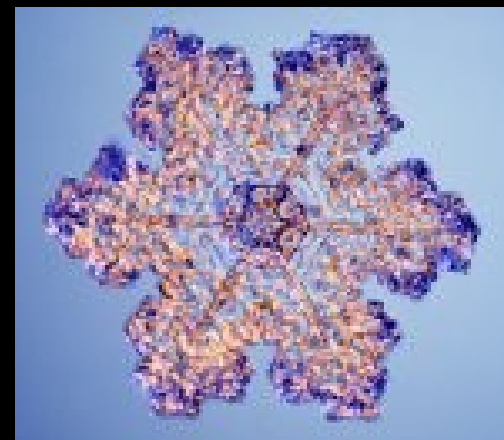
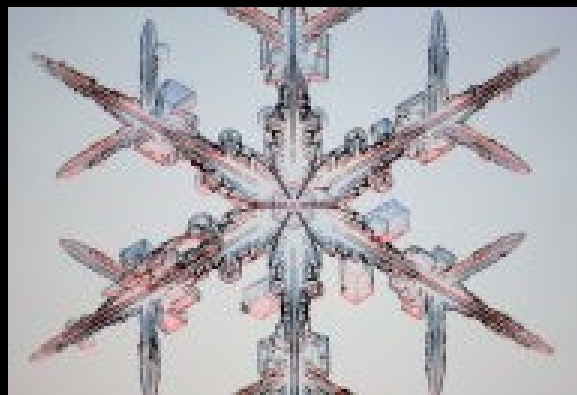
## 6. Efekt Mpemby: woda gorąca może zamarznąć szybciej niż woda zimna.



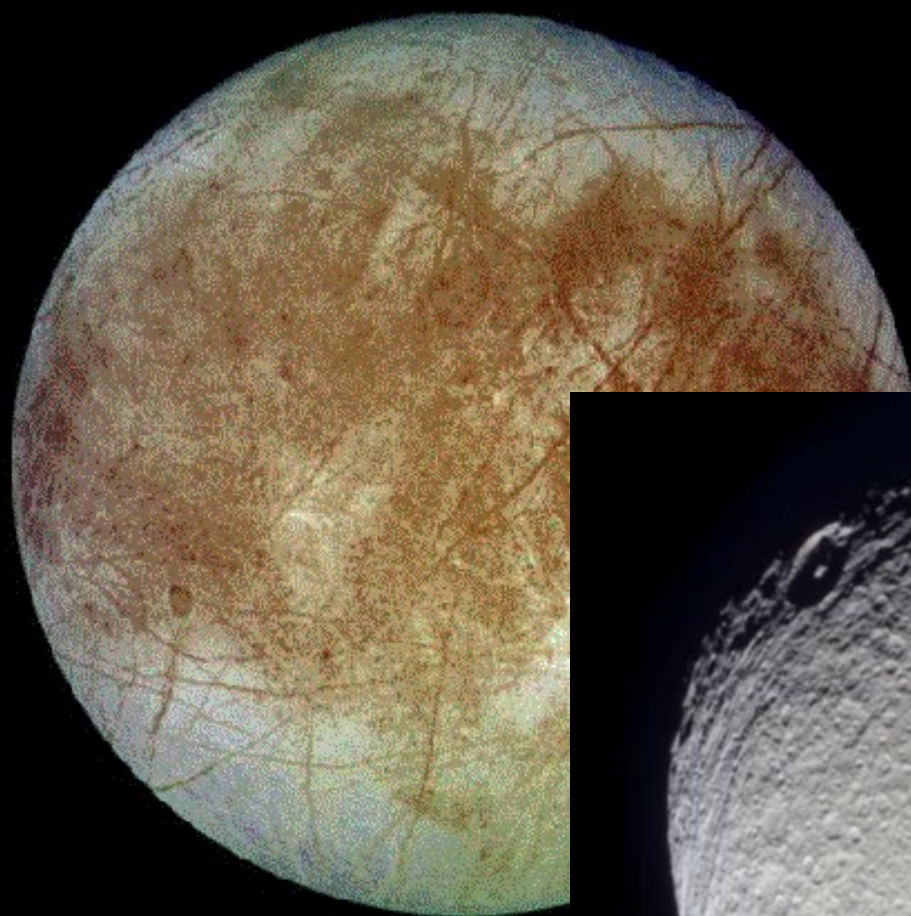
- Arystoteles (IV wiek p.n.e);
- Erasto Mpemba: uczeń *Iringa School*, Tanzania (lata 60-te XX w.);
- Istnieje wiele różnych hipotez;
- Woda zimna ( $< 18^{\circ}\text{C}$ ) ulega większemu przechłodzeniu, niż woda uprzednio podgrzana do temp.  $> 90^{\circ}\text{C}$ ;
- Woda uprzednio gorąca zamarza w wyższej temperaturze (tzn. mniej przechłodzona), ale w powstałym lodzie jest znaczący udział fazy ciekłej;
- Woda uprzednio zimna zamarza w niższej temperaturze, tworząc lód o większym udziale fazy stałej.



# Niespodzianka:







# Woda w kuchence mikrofalowej

## Wykaz źródeł:

<http://www.lsbu.ac.uk/water/>

<http://www.colorado.edu/physics/2000/applets/h2o.html>

<http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/photos/photos.htm>

<http://antwarp.gsfc.nasa.gov/apod/>

B.Guillot, A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water, *J. Mol. Liquids* **101** (2002) 219-260