

УДК 54.01

Аномальные свойства воды

Г.М. Шилин

Студент, кафедра «Информационные системы и телекоммуникации»

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

Научный руководитель: А.А. Гуров., к.х.н., доцент кафедры «Химия»

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Shilingri@gmail.com

О значении воды хорошо сказал Антуан де Сент-Экзюпери: «У тебя, вода, нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя невозможно описать, тобой наслаждаться, не ведая, что ты такое... Ты самое большое богатство в мире». Да, действительно, вода - ценнейший природный ресурс, играющий исключительную важную роль не только в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни, но и в промышленном и сельскохозяйственном производствах. Общеизвестна необходимость воды для бытовых потребностей человека, всех растений и животных. Для многих живых существ она к тому же еще служит и средой обитания.

Потребности в воде огромны и год от года возрастают. Много воды потребляют химическая и целлюлозно-бумажная промышленность, черная и цветная металлургия. Развитие энергетики также требует больших объемов воды. Значительное ее количество расходуется животноводством, а также требуется на бытовые нужды населения. Большая часть воды после ее использования в хозяйственно-бытовых нуждах возвращается в реки в виде сточных вод. Дефицит пресной воды уже сейчас становится мировой проблемой.

Единственное химическое соединение, которое находится в природе в жидком, твердом и газообразном состояниях – это вода. При обычных условиях она представляет

собой прозрачную бесцветную жидкость без вкуса и запаха. Вода – продукт соединения водорода и кислорода, природная смесь каждого из которых состоит из трех изотопов: протия с массой 1,0078, дейтерия с массой 2,0141 и трития с массой 3,0170 у водорода и изотопов водорода с массовыми числами 16, 17 и 18 соответственно. Поэтому природная вода представляет собой смесь из 9 видов молекул, определяющих свойства воды. С термодинамической точки зрения вода является устойчивым соединением. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при $T=298,15$ К равна $-237,24$ кДж/моль, а водяного пара равна $-228,61$ кДж/моль.

Многие физические свойства воды и их изменения имеют необычный характер, поэтому описание свойств воды обычно начинают с рассмотрения аномалий, играющих важную роль в поддержании жизни на нашей планете. К этим необычным свойствам, которые ярко выделяются на фоне свойств ее гомологов, гидридов серы, селена, и теллура, относятся следующие:

1. Аномально высокие температуры плавления ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) и кипения ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и, соответственно, высокие значения изменения энтальпии и энтропии, соответствующие этим процессам (рис. 1).

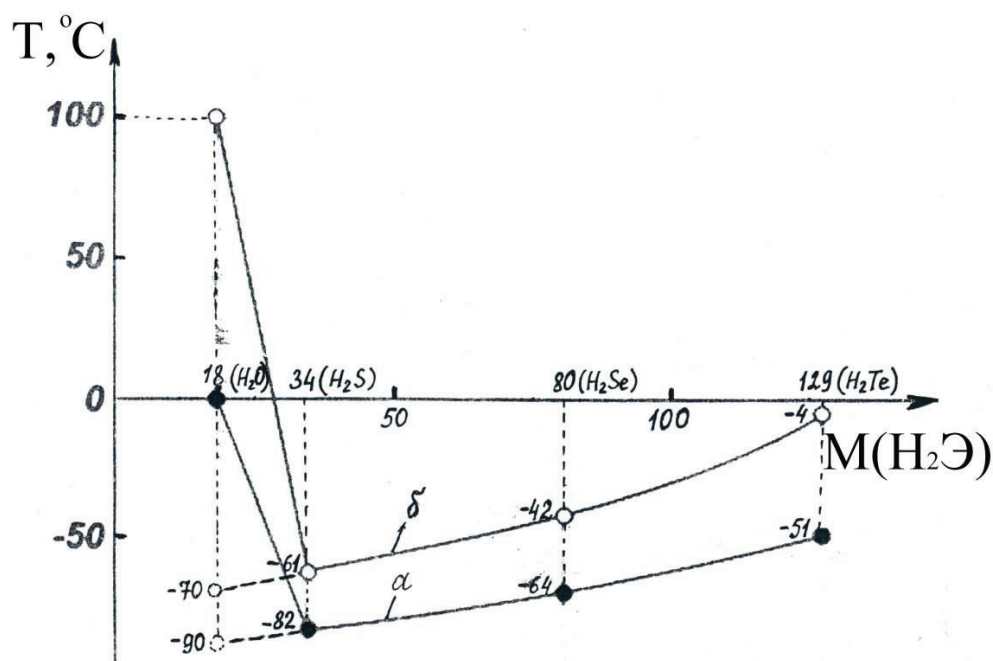


Рис. 1. Закономерности изменения температур плавления (а) и кипения (б) гидридов элементов 16 группы (VI A подгруппы) Периодической системы

Молекула воды является первым и самым легким представителем гомологического ряда, однако гидриды серы, селена и теллура при комнатной температуре находятся в газообразном состоянии. И вода, если бы она была обычным членом этого ряда, должна

была бы в соответствии со значением своей молекулярной массы закипать при ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) и превращаться в лед при ($-90\text{ }^{\circ}\text{C}$), а, следовательно, не могла бы быть основой жизни на Земле. Значение удельной энтальпии плавления воды, равное при температуре $273,15\text{ K}$ $6,012\text{ кДж/моль}$, является наиболее высоким среди твердых и жидких веществ, за исключением аммиака и водорода. Благодаря этому сглаживаются на Земле сезонные переходы; весну и осень в средних и высоких широтах можно таким образом рассматривать как сезоны фазовых переходов воды. Сравнительно легко нагреваясь или охлаждаясь при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, вода, снег и лед для перехода в другое агрегатное состояние требуют значительных расходов энергии, именно поэтому эти переходы обычно растягиваются во времени. Следует отметить, например, что при замерзании 1 м^3 воды выделяется столько же теплоты, сколько при сжигании примерно 10 кг угля. Высокое значение удельной энтальпии испарения, равное при $T = 373,15\text{ K}$ $40,683\text{ кДж/моль}$, приводит к тому, что большая часть достигающей Земли солнечной энергии расходуется на испарение воды, препятствуя тем самым перегреву ее поверхности. Конденсация паров воды в атмосфере сопровождается выделением этой энергии, которая может переходить в кинетическую энергию компонентов атмосферы, вызывая смерчи и ураганные ветры.

2. *Аномальный вид температурной зависимости плотности.* У обычных жидкостей плотность всегда уменьшается с ростом температуры, у воды же она, наоборот, сначала растет, достигая максимума при температуре $3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ $4\text{ }^{\circ}\text{C}$), а затем падает (рис. 2).

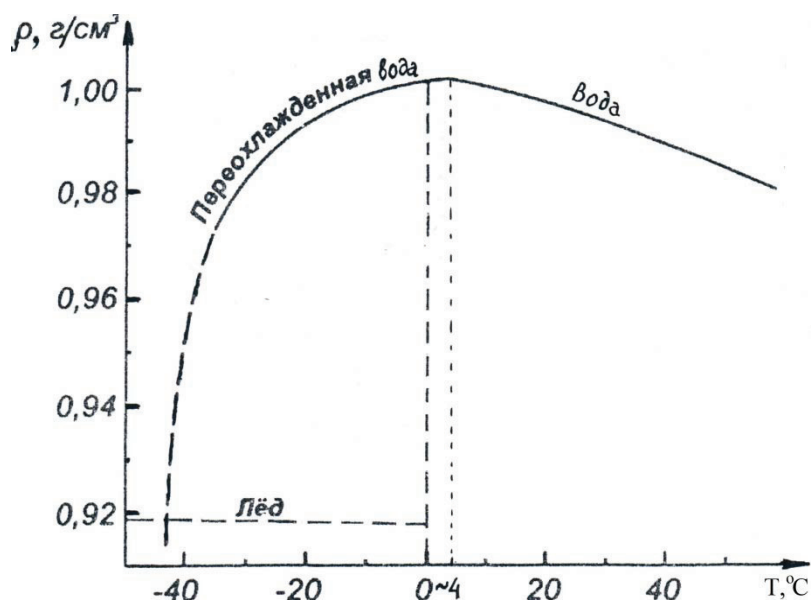


Рис. 2. Температурная зависимость плотности воды

Благодаря этому с наступлением морозов поверхностный слой воды, охлажденный до 4 °С, как более тяжелый опускается на дно водоема, вытесняя более теплые и легкие слои на поверхность. В дальнейшем, когда весь водоем охладится до 4 °С, будет охлаждаться только поверхностный слой, который, как более легкий, будет оставаться на поверхности водоема. Поскольку плотность льда на 10% меньше плотности воды, то он, как более легкий, будет плавать на поверхности водоема. Лед и покрывающий его снег являются хорошей защитой водоема от промерзания, так как оба обладают малой теплопроводностью. Так, например, свежесыпавший снег при температуре 273 К имеет теплопроводность, равную $90 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К), а теплопроводность уплотненного снега близка к теплопроводности строительного войлока, которая составляет $44 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К). Это способствует сохранению жизни в водоемах средних и высоких широт в зимнее время. Вода, превращаясь в лед, благодаря увеличению объема приобретает огромную силу - способность разрушать крепчайшие породы, и вместе с тем это спасает нашу планету от оледенения, так как максимум плотности, наблюдающейся при 4 °С (рис. 3), предотвращает конвективное перемешивание жидкости и опускание на дно поверхностных слоев воды, остывших до температуры ниже 4 °С, что замедляет дальнейшее охлаждение и промерзание водоемов. Кроме плотности, аномальные зависимости наблюдаются у температурного коэффициента объемного расширения льда и жидкой воды, который имеет отрицательное значение при температурах ниже -210 и 4 °С.

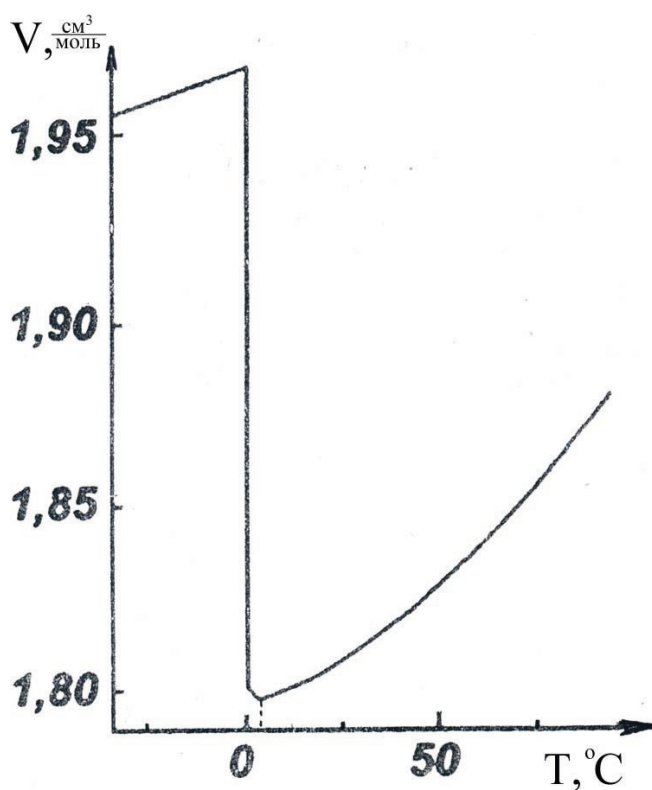


Рис. 3. Температурная зависимость молярного объема льда и воды

3. *Необычное поведение сжимаемости при увеличении температуры.* Для обычных жидкостей сжимаемость, т.е. уменьшение объема с ростом давления, возрастает при увеличении температуры. Это объясняется тем, что при высоких температурах жидкости более рыхлы, имеют меньшую плотность, а следовательно, и легче сжимаются.

Максимальное изменение сжимаемости происходит при плавлении. Указанные особенности изменения сжимаемости жидкой воды и льда объясняются характером водородных связей в них.

4. *Аномальная температурная зависимость теплоемкости.* Величина теплоемкости показывает, какое количество теплоты необходимо затратить, чтобы поднять температуру вещества на один градус. Значение стандартной мольной теплоемкости воды выше, чем у всех твердых и жидких веществ, за исключением жидкого аммиака и водорода, и при температуре 273,15 К составляет 75,3 Дж/(моль·К). Благодаря большому значению теплоемкости воды океаны сглаживают колебания температуры, и перепад последней от экватора до полюса в Мировом океане составляет всего 30 К. При нагревании веществ их теплоемкость, как правило, увеличивается. Исключение составляет лишь вода, изменение теплоемкости которой с ростом температуры аномально: при плавлении теплоемкость возрастает почти вдвое, а в интервале температур от 0 до 100 °С она в целом практически не изменяется, имея минимум при температуре около 37 °С, т.е. от 0 °С и до 37 °С теплоемкость несколько уменьшается, а от 37 °С и до 100 °С она начинает несущественно повышаться, при этом теплоемкость водяного пара приближается к теплоемкости льда. Минимальное значение теплоемкости воды, наблюдается при температуре около 37 °С. Это так называемая нормальная температура тела человека (36,6-37,0 °С) и именно при этой температуре происходят в организме человека сложные биохимические процессы в наиболее энергетически выгодных условиях. У воды же ее значение возрастает в два раза. Такого большого скачка не наблюдается ни у одного вещества. Теплоемкость льда равняется теплоемкости твердого аммиака и близка к теплоемкости одноатомных кристаллов. Теплоемкость металлов при плавлении практически не меняется, для веществ же, состоящих из многоатомных молекул, ее значение, как правило, уменьшается, что, по-видимому, связано с возможностью свободного вращения молекул в жидкостях. Существенно большее значение теплоемкости в жидком состоянии у таких веществ, как H_2O и NH_3 означает, что в них открываются какие-то новые энергоемкие процессы, на которые тратится подводимое тепло и обуславливает появление избыточной теплоемкости. Причем это

характерно для всего интервала температур, при которых эти вещества находятся в жидком состоянии. Эта аномалия исчезает только в паре. Для переохлажденной воды теплоемкость еще больше возрастает, т.е. такая вода еще в большей степени аномальна по сравнению с обычной. Вследствие высоких значений теплоемкости, энтальпий плавления и испарения лед трудно растопить, а воду заморозить или испарить, поэтому вода - важный регулятор климатических условий на Земле, стабилизирующий температуру на ее поверхности и, таким образом, смягчающий климат. В результате не происходит резкого перепада температур зимой и летом, ночью и днем, поскольку существует своеобразный термостат, гигантский регулятор - воды Мирового океана.

5. *Теплопроводность*, определяющая характер теплового движения в жидкости. У обычных жидкостей, например, у четыреххлористого углерода, теплопроводность с ростом температуры уменьшается (рис. 4).

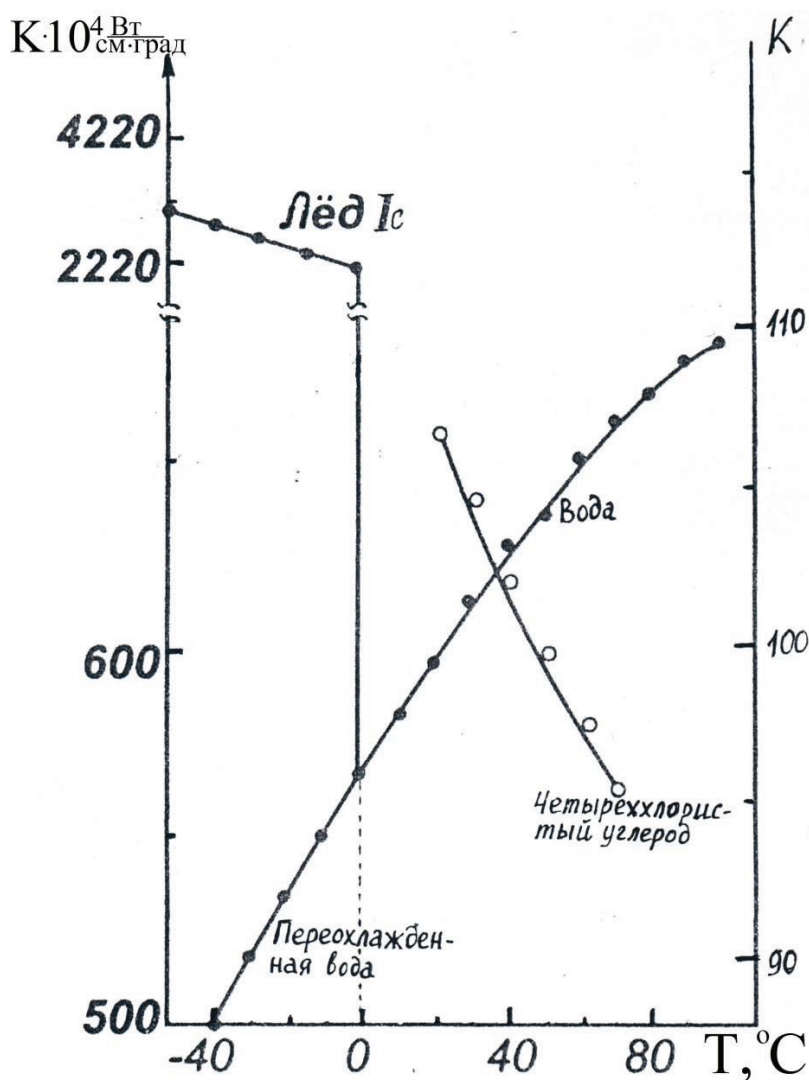


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности льда, воды, и четыреххлористого углерода

У воды же, как видно из рис. 4, она напротив увеличивается. Причем характер изменения теплопроводности с ростом температуры сохраняется и у переохлажденной воды. Как следует из рис. 4, теплопроводность при плавлении льда уменьшается приблизительно в четыре раза. Все обычные жидкости с ростом давления изменяют характер температурной зависимости теплопроводности, у воды этого не наблюдается. Так относительное увеличение теплопроводности воды при давлении 1200 кг/см^3 составляет около 50 %, у обычных же жидкостей эта величина при том же давлении приближается к 270 %. Слабая зависимость теплопроводности воды от давления объясняется ее малой сжимаемостью.

6. *Высокое поверхностное натяжение.* При $T = 298,15 \text{ K}$ оно достигает $71,9 \cdot 10 \text{ Дж/м}^2$. Это поверхностное натяжение настолько велико, что смоченные водой две пластины из стекла удастся разъединить только с помощью огромных усилий. Из всех известных жидкостей силы поверхностного натяжения воды по своей величине уступают только поверхностному натяжению ртути. Аномально высокое поверхностное натяжение воды приводит к тому, что она в свободном состоянии принимает шарообразную форму (капли дождя, росы) и на водной поверхности появляются рябь и волны уже при слабом ветре. Поэтому резко возрастает площадь водной поверхности и интенсифицируются процессы теплообмена между атмосферой и гидросферой. С высоким поверхностным натяжением воды связаны и капиллярные силы, благодаря действию которых вода способна подниматься на высоту до 10-12 м от уровня грунтовых вод. На границе двух сред (вода - воздух) силы межмолекулярного притяжения действуют с одной стороны, стягивая поверхность жидкости. На структуру поверхностного слоя воды влияют два фактора - полярность молекул воды и сетка водородных связей.

7. *Необычная зависимость вязкости от давления.* У обычных жидкостей с повышением давления вязкость увеличивается, у воды же характер изменения другой (рис. 5).

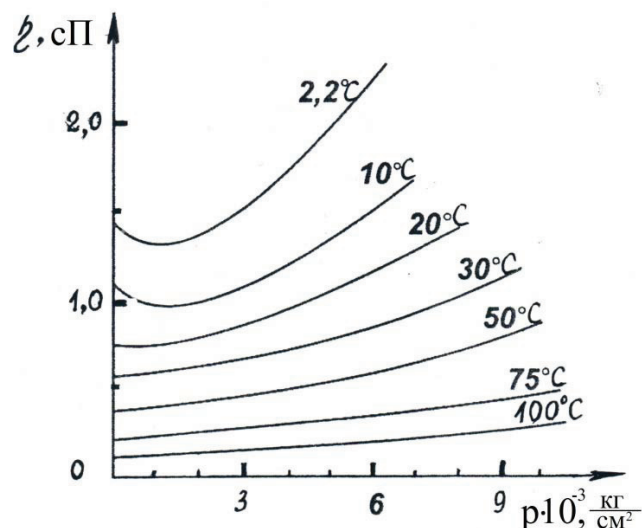


Рис. 5. Зависимость сдвиговой вязкости воды от давления для различных значений температуры

Как видно из рис. 5, при низких температурах с ростом давления вплоть до 2000 атм вязкость воды уменьшается, а затем начинает постепенно расти. При повышенных температурах ($> 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) характер зависимости начинает изменяться и при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ кривая близка по характеру зависимости к кривым обычных жидкостей, у которых увеличение вязкости с ростом давления вызвано уменьшением длины свободного пробега молекул вследствие более плотной упаковки последних.

8. *Аномально высокое значение диэлектрической проницаемости.* При температуре 298,15 К диэлектрическая проницаемость воды достигает значения, равного 78,3. Это, а также полярность молекул воды, определяет ее самую большую растворяющую способность по отношению к веществам с полярной и ионной структурой. Поэтому в природе нет химически чистой воды, и человеку всегда приходится иметь дело с растворами на ее основе. Она является универсальным растворителем в процессах, происходящих не только в неживой природе, но и в живых организмах.

Морская вода, в отличие от пресной, ведет себя несколько иначе: она замерзает при $t = -1,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (переохлажденная вода), максимум плотности наблюдается уже при $t \approx -3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. она превращается в лед, не достигнув наибольшей плотности. Поведение переохлажденной воды - воды, остающейся в жидком состоянии ниже температуры замерзания, является странным: с одной стороны, ее плотность значительно уменьшается по мере переохлаждения, но, с другой стороны, ее значение приближается к значению плотности льда при понижении температуры.

Таким образом, как видно из рассмотренных выше примеров, необычные свойства любой воды характеризуются появлением экстремумов (минимумов или максимумов) на

кривых зависимостей от температуры (или от давления). Это означает, что имеют место два противоположных процесса, которые и определяют эти свойства: один — это обычное тепловое движение, усиливающееся с ростом температуры и делающее воду, как любую другую жидкость, неупорядоченной, другой - необычный процесс, присущий только воде, за счет которого она становится более упорядоченной при низких температурах. Разные свойства воды по-разному чувствительны к этим двум процессам, и поэтому положение экстремума наблюдается для каждого необычного свойства при своей температуре. В этой связи вода действительно является необычной жидкостью, и природа ее аномальных свойств кроется в специфических особенностях структуры.

Список литературы

1. Гуров А.А./ Арбузова Л.А. / Стукалова Н.П. Физическая химия воды и водных растворов. М. : МГИУ, 2013. 338с.
2. Ивчатов А.Л./ Малов В.И. Химия воды и микробиология. М.: Инфра-М, 2006. 218с.
3. Берне Ф./ Кордонье Ж. Водоочистка. М.: Химия, 1997. 288с.
4. Арабаджи В. И. Загадки простой воды. - М.: «Знание», 2003.
5. Ахматов М.В. Вода, которую мы пьем. - М.: 2006.
6. Петрянов И.В. Самое необыкновенное вещество в мире - М.: «Педагогика», 2005.
7. Таубе П.Р./Баранова А.Г. Химия и микробиология воды: Учебник. М. :Высшая школа, 1983.
8. Карюхина Т.А./Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология.М.: Стройиздат, 1983.