DEVET OBLIK LEDU

Marko Budiša

Povzetek

Voda, najbolj samoumevna tekočina, kadar pomislimo na lastno preživetje, morda izgleda na prvi pogled nezanimivo: nekaj prozornega, ponavadi mrzlega, kar spolzi med prsti in po potrebi osveži suha usta. A struktura vode skriva več kot le to, najbolj očiten "čudež", ki ga v vodi najdemo, je vodikova vez. Ta vez tudi poskrbi za kristal in njegove visokotlačne oblike, vsaj devet jih je.

1 Vodna molekula

1.1 Sestava

Molekula vode je sestavljena iz enega atoma kisika ter dveh atomov vodika, kot so ugotovili v devetnajstem stoletju. Kisik in vodik nastopata v naravi v več izotopih; najbolj pogosta oblika je $^{1}H_2\ ^{16}O$, najdemo pa tudi:

$H_2\ ^{18}O$	$H_2\ ^{17}O$	$HD\ ^{16}O$
0,20%	0,04%	0,03%

kjer smo z D označili devterij. Mimogrede, težka voda D_2O v naravi ne nastopa, saj se mešanica H_2O in D_2O takoj pretvori v obliko HDO.

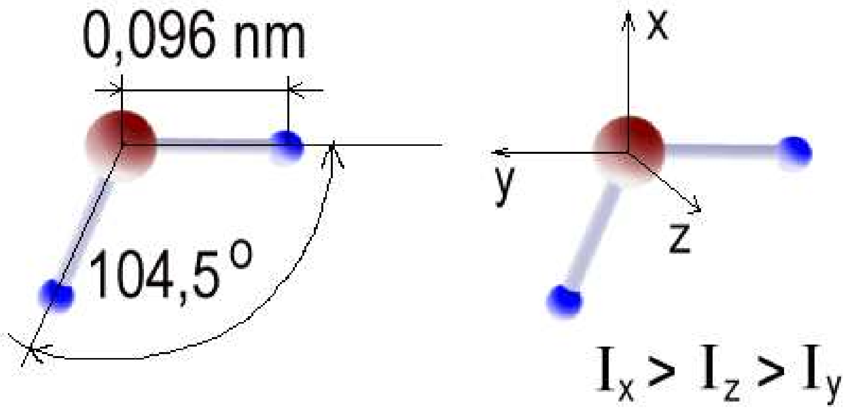
1.2 Vezavna energija

Napravimo naslednji miselni poskus: pri 0^oK počasi potisnemo dva atoma vodika h kisikovemu atomu[1]. Energijska sprememba je kar *vezavna energija* vodne molekule in znaša 9,5 eV[2]. Energija vezi O—H je polovica vezavne energije, njej blizu je disociacijska energija, t.j. energija, ki jo porabimo za razcep ene od O—H vezi. Vendar nobena od O—H vezi nima disociacijske energije enake polovici vezavne. Razcep O—H $\rightarrow$ O, H ima disociacijsko energijo 4,4 eV, kar pomeni, da je disociacijska energija razcepa vezi HO—H $\rightarrow$ OH, H 5,1 eV (sledi iz ohranitve energije). Ko razbijemo O—H vez, gre kisikov atom v energijsko ugodno stanje $1s^2 2s^2 2p^4 (^3P)$ in ne v valenčno stanje; omenjeno stanje je stabilizirano z resonanco dveh nesklopljenih elektronov, energija resonance je okoli 0,7 eV. Če gre po razcepu ene od vezi v vodni molekuli kisikov atom v stanje ^3P, je disociacijska energija za 0,7 eV večja, se pravi 4,4 eV + 0,7 eV = 5,1 eV.

[1] pravzaprav proti ravnovesni legi osnovnega električnega / vibracijskega /rotacijskega stanja

[2] številski podatek dobimo tako, da seštejem termodinamsko vrednost za reakcijo $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ ter spektroskopski vrednosti za $O \rightarrow \frac{1}{2}O_2$ in $2H \rightarrow H_2$;

1.3 Dimenzije molekule

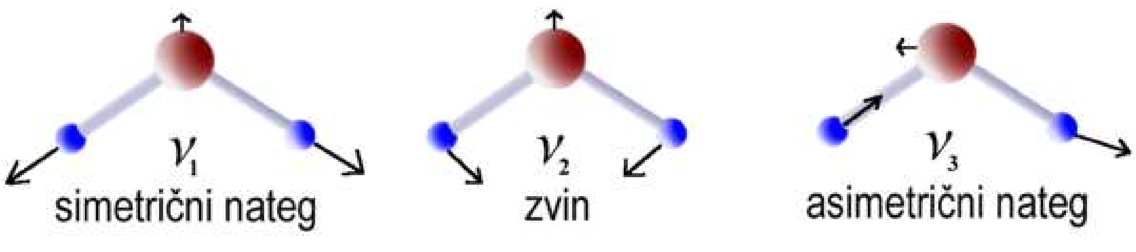


Slika 1: Dimenzije vodne molekule

Na sliki (1) sta na levi strani prikazana kot med vezema ter razdalja med centroma kisikovega in vodikovega atoma v prosti molekuli. Velikosti kroglic, ki predstavljajo atome, niso v sorazmerju z nobeno fizikalno količino. Če je molekula z vodikovo vezjo vezana v kristal, so njene lastnosti nekoliko drugačne; kot med vezema je okoli 105 – 109°, molekulska vez pa se podaljša na 0,079 – 0,101 nm.

Na desni strani slike (1) so nakazani vztrajnostni momenti vodne molekule, največji je vztrajnostni moment okoli osi x, sledita pa mu tisti okoli osi z in okoli osi y. V navedenem vrstnem redu so vrednosti vztrajnostnih momentov 6,4 in 2 $\cdot 10^{-47}$ kg m^2.

1.4 Vibracije molekule



Slika 2: Normalni načini nihanja

Atomska jedra v molekuli vse prej kot mirujejo drug glede na drugega. Celo pri 0° K vibrirajo. Opišemo jih z omejenim številom osnovnih vibracij (normalni načini nihanja, slika 2). Preprost izraz z 9 empiričnimi konstantami dobro opiše frekvence vibracijskih prehodov. Z $\mathcal{G}(\nu_1\nu_2\nu_3)$ označimo energijo nad brezvibracijskim stanjem, kvantna števila so $\nu_1\nu_2\nu_3$. Potem je

$$\mathcal{G}(\nu_1\nu_2\nu_3) = \sum_{i=1}^{3} \left[\omega_i(\nu_i + \frac{1}{2}) + \sum_{k\geq i}^{3} x_{ik}(\nu_i + \frac{1}{2})(\nu_k + \frac{1}{2})\right]. \tag{1}$$

ω_i imenujemo *harmonične frekvence*; s temi bi molekula nihala, če bi bile njene vibracije idealno harmonične. x_{ik} so *anharmonične konstante* in označujejo odmik od harmoničnega nihanja.

Iz enačbe (1) zelo hitro dobimo energijo ničelne točke (vsa kvantna števila so nič):

$$\mathcal{G}(0,0,0) = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + \frac{1}{4}(x_{11} + x_{22} + x_{33} + x_{12} + x_{13} + x_{23})$$

in ta znaša 0,57 eV[3].

Absorpcijske črte, ki ustrezajo vibracijskim frekvencam, so v infrardečem delu spektra, manj močne segajo tudi do zelenega dela vidnega spektra. Delno so odgovorne za modro (akvamarinsko) barvo vode.

1.5 Molekularna orbitalna teorija

Vodna molekula ima dipolni moment, kar v kali zatre zamisel, da bi zgradbo razložili s pomočjo ravne verige H—O—H. Lahko tudi nahranimo računalnik s podatki in mu prepustimo reševanje Schrödingerjeve enačbe (za fiksna jedra). Če predpostavimo, da je vsaka od O—H vezi sestavljena iz 2p orbitale kisika in 1s orbitale vodika, sicer računalniku olajšamo delo, vendar pa rezultati niso skladni z opažanji. Da dobimo med vezema kot okoli 105°, moramo hibridizirati orbitale. To pa privede do zanimivega rezultata: kisikovi elektroni dobe svoje orbitale na nasprotni strani atoma glede na položaj vodikovih atomov. Simetrični orbitali, vsaka ima par elektronov, sta ena nad, druga pod ravnino molekule (to je tista, ki vsebuje vsa tri atomska jedra). Vse skupaj namiguje na tetraedrični značaj vode, ki ga opazimo v kristalu.

1.6 Za konec uvoda o molekuli pa še vprašanje

Iz podatkov o stanjih (rotacijska iz vztrajnostnih momentov / vibracijska / neomejena elektronska) bi lahko sklepali, da je voda pri sobni temperaturi in normalnem

[3]pravzaprav gre za prispevek ničelnih vibracij k osnovni energiji

začnem tlaku plin. Večina molekul bi bila v osnovnem vibracijskem / elektronskem stanju, znaten del bi jih bil v vzbujenih rotacijskih stanjih. Zakaj je torej voda pri navedenih pogojih kapljevina?

2 Na kratko o vodikovi vezi

Atoma vodika (lokalni primanjkljaj negativnega naboja) vodne molekule tvori močno *vodikovo* vez s kisikovim prostim elektronskim parom (pribitek negativnega naboja) sosednje vodne molekule. Vodikova vez ima pomembno vlogo pri določanju lastnosti vode (fazni diagram, vrelišče, tališče). Ne nastopa samo v vodi, tudi v drugih spojinah z vodikom.

Medmolekulsko povezovanje na vodikov način poteka nekako takole: kovalentna vez X—H reagira z akceptorskim mestom Y. Kovalentna vez s tem sicer oslabi, a ne razpade[4]. X—H je donorska skupina, X je močno elektronegativen atom[5]. Akceptorska skupina Y je lahko prosti elektronski par elektronegativnega atoma, hibridna orbitala ali vodikov atom, ki si ga delita dva prosta elektronska para.

Vodikova vez je največkrat linearna in močno lokalizirana. V nekaterih primerih je kot X—H$\cdots$Y znatno manjši od 180° in vez je oslabljena. Razdalja X—H$\cdots$Y je znatno manjša od Van der Waalsovih radijev[6].

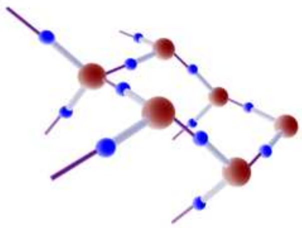
Entalpija vodikove vezi je reda velikosti 0,04 – 0,4 eV, kar je več kot pri ostalih Van der Waalsovih interakcijah, a manj kot pri kemijskih vezeh (nekaj elektronvoltov). Devterijeva entalpija (entalpija vezi, v kateri nastopa težki izotop vodika) je signifikantno večja od vodikove, kar pride do izraza zlasti pri bioloških procesih. Vodikova vez, ki se nahaja blizu množice drugih (vodikovih) vezi, je močnejša (množičnost okrepi vodikovo vez).

[4] sicer bi ne govorili o medmolekulskem povezovanju, ampak o kislinski reakciji
[5] to so kisik, dušik, žveplo, fluor, brom, jod, klor, ogljik
[6] vodikova vez je označena s pikami, molekulska pa s črtami

3 Led

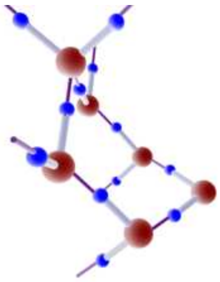
Z besedo *led* poimenujemo trdno fazo vode. Vendar pa je za običajnega človeka *led* samo tisti vodni kristal, ki ga najdemo v običajnih okoliščinah (pri normalnem tlaku in pod 0ºC). Ta je heksagonalen in njegova oblika ima prste vmes pri nekaterih snežinkah. Vsekakor pa je raznolikost vodnih (ledenih) kristalov precej večja od snežinkinega šesterokota.

3.1 Običajni led (heksagonalni, 1h)

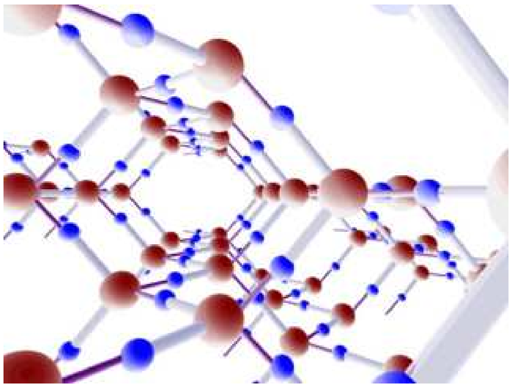


Slika 3: Šest vodnih molekul, povezanih v konfiguracijo stola

Vsak kiskov atom je v centru tetraedra, ki ga tvorijo najbližji sosedi, in ima dve O—H···O povezavi s sosednjim kisikovim atomom ter dve O···H—O. Razdalja med najbližjima vodikovima atomoma je 0,276 nm. Takšna urejenost pomeni odprto rešetko, kjer je medmolekulska kohezija velika. Rešetko sestavljajo nagubane plasti, ki vsebujejo šesterokotne obroče vodnih molekul s konfiguracijo stola. Tri molekule plasti s tremi iz sosednje plasti ravno tako tvorijo šesterokoten obroč, le da ima ta konfiguracijo banje oziroma kadi. Posledica odprte urejene strukture so tudi jaški v kristalni rešetki (in to v treh smereh). Prazen prostor med molekulami doprinese k dejstvu, da led plava na svoji talini.



Slika 4: Šest vodnih molekul, konfiguracija kadi



Slika 5: Jašek med plastema ledu 1c

3.1.1 Položaj vodikovih atomov

Atom vodika naj bi bil med atomoma kisika v kristalni mreži. Nekje vmes. Ampak kje? V posameni vezi skačejo iz konfiguracije O—H···O v O···H—O in obratno; niso fiksni. Idealen led bi sledil Benarlovim pravilom:

- vsako mesto v rešetki je zasedeno z molekulo vode, ki je tetraedrično povezana s svojimi sosedi;
- molekule so nedotaknjene, vsak kisikov atom ima v bližini natanko dva vodikova;
- v vsaki vezi je natanko en proton.

Nered položajev protonov v ledu tudi pri absolutni ničli ostane - led ima residualno entropijo (S(0)). Ker pri $\stackrel{T\to 0}{\longrightarrow}$

$$c_p(T)\longrightarrow 0,$$

je

$$S(T) = S(0) + \int \frac{c_p(T)}{T} dT.$$

Izmerjenj dobimo

$$S(0) = 0,82 \text{ enote}.$$

Pauling je razvil približno teorijo, ki razloži to vrednost. Kristal z N molekulami vsebuje $2N$ OH—O vezi. Protoni v vsaki vezi imajo dva mogoča položaja (bliže enemu ali drugemu kiskikovemu atomu), vseh konfiguracij je 2^{2N}. Čeprav je ob štirih vezeh 16 možnih kombinacij za vsako molekulo, le šest od teh ustreza Benarlovim pravilom. Pauling je zmanjšal število možnih konfiguracij na

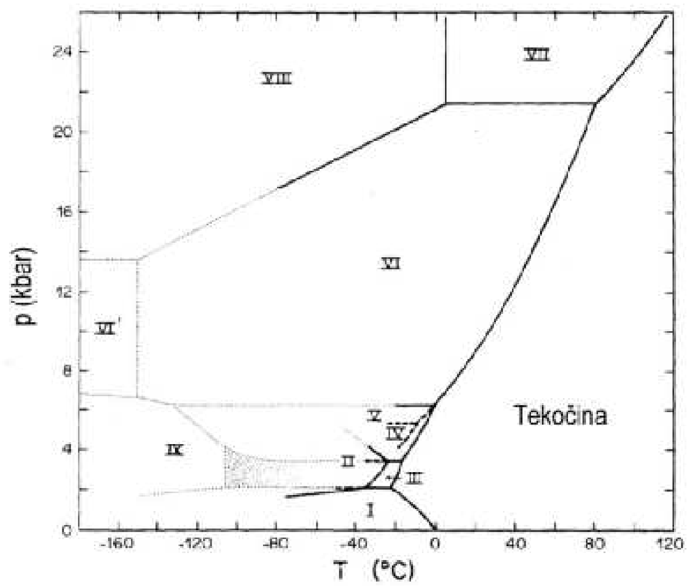
$$2^{2N}\left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N = \Omega.$$

Izračunajmo entropijo:

$$S = k \ln \Omega = Nk \ln \frac{3}{2} = 0,81 \text{ enote}.$$

In še v razmislek: res je sicer, da so nekatere urejene konfiguracije vodikovih atomov eneregijsko ugodnejše od neurejenih in te bi morale prevladati v ohlajenem ledu, a ker so procesi med ohlajenjem v ledu vse počasnejši, ostane kristal *zamrznjen* v eni od energijsko manj ugodnih konfiguracij.

3.2 Struktura polimorfnih oblik ledu



Slika 6: Fazni diagram za vodo v območju velikih tlakov in nizkih temperatur

faza	kristalni sistem	ρ kg/dm^3	število molekul v osn. celici (Z)
I h	HEXAGONALNI	0,931	4
I c	KUBIČNI	0,93	8
II	ROMBOEDRIČNI	1,18	12
III	TETRAGONALNI	1,16	12
V	MONOKLINIČNI	1,23	28
VI	TETRAGONALNI	1,31	10
VI'	ORTOROMBIČNI	1,31	10
VII	KUBIČNI	1,49	2
IX	TETRAGONALNI	1,16	12

Kljub raznovrstnosti kristalografskih celic in simetrij so strukture različnih vrst ledu grajene s skupnim vzorcem – tetraedrično vodo, povezano s štirim sosedi preko vodikovih vezi. Molekulske konfiguracije se zelo malo razlikujejo od tistih v plinasti fazi. Vezi O—O so dolge med 0,275 in 0,296 nm in se podaljšujejo zaradi slabenja ob zvijanju (deformiranju).

3.2.1 Led II, III, V

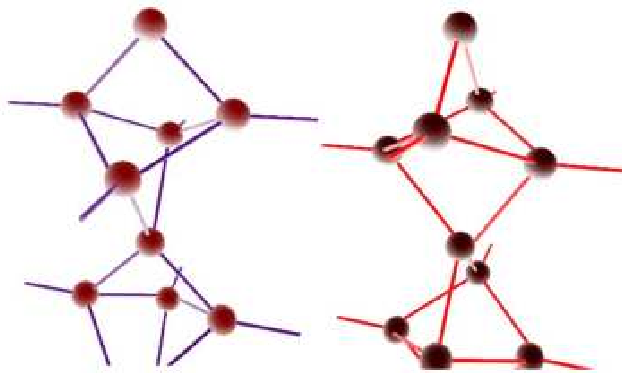
Tetraedri so manj pravilni kot tisti v ledu I, vodikove vezi so motene (neurejene). Najbližji nevezani sosedi so 0,32 – 0,35 nm stran (v ledu I 0,45 nm). Večja kompaktnost ni posledica krajših vezi, pač pa njihove zvitosti/deformiranosti. Led V in III sta ledu I podobna po neurejenosti položajev vodikovih atomov, medtem ko je led II (in podhlajeni III) urejen.

Opis ledu II: ima obroče kot led I, vendar so prepleteni s sodenjimi, ki so nekoliko zavrteni. Ker je entropija od sosednjih faz nižja za $k\ln(3/2)^N$, vemo, da je ta oblika urejena.

V ledu V je tetraedrična konfiguracija še bolj deformirana kot v ledu II in III.

3.2.2 Led VI, VII, VIII

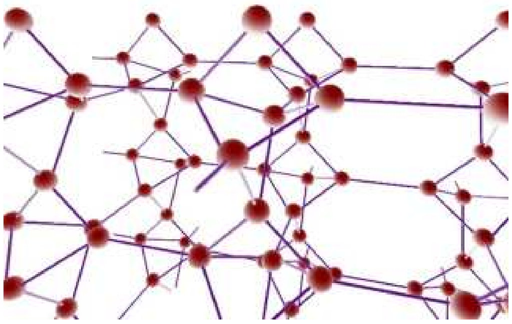
Te oblike so najbolj goste (znane) oblike ledu, kar je posledica prepletenosti struktur — dve identični strukturi, vsaka od njiju najde prostor v praznem prostoru (jašku) druge, medsebojnopa nista povezani. Nevezani sosedje so tako lahko bliže kot vezani.



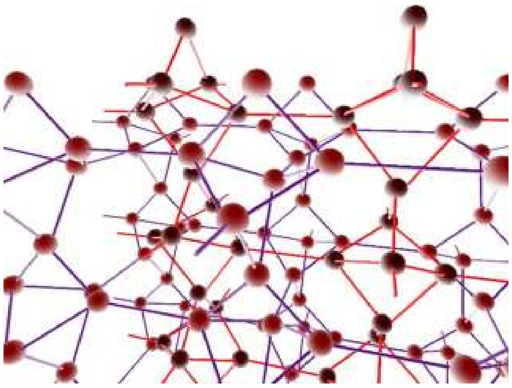
Slika 7: Struktura ledu VI: desna veriga je enaka levi, le da je zavrtena.

3.2.3 Led Ic

Nastane s segrevanjem višjetlačnih faz (ali pa iz podhlajene tekočine) in ob nadaljnem segrevanju ireverzibilno preide v led Ih. Struktura kubičnega ledu je na prvi pogled enaka kot heksagonalna, vendar nima obročev v obliki kadi (slika 4), samo obroče v obliki stola (slika 3).



Slika 8: Struktura ledu VI: mreža, ki jo tvori leva veriga s slike 7.



Slika 9: Struktura ledu VI: prepleteni mreži leve in desne verige s slike 7.

3.3 Zaključek

Skupne lastnosti polimorfnih oblik ledu so:

- nedotaknjene H—O—H molekule; dolžina vezi in koti med njimi se malo[7] razlikujejo od tistih v izolirani molekuli;
- vodikova vez vsako molekulo povezuje s štirimi sosedi;
- oblika molekule z vezmi je bolj ali manj tetraedrična.

Posebej za visokotlačne faze velja

- nevezane molekule so lahko bliže skupaj kot 0,45 nm;
- kot znotraj vodikove vezi je lahko več kot za 10^o različen od 180^o;
- najbližji povezani sosed je dlje stran kot 0,276 nm (kolikor je v ledu Ic).

V nizkotemperaturnem področju

- so položaji vodikovih atomov urejeni.

[7] manj od 5^o

Kazalo

Literatura

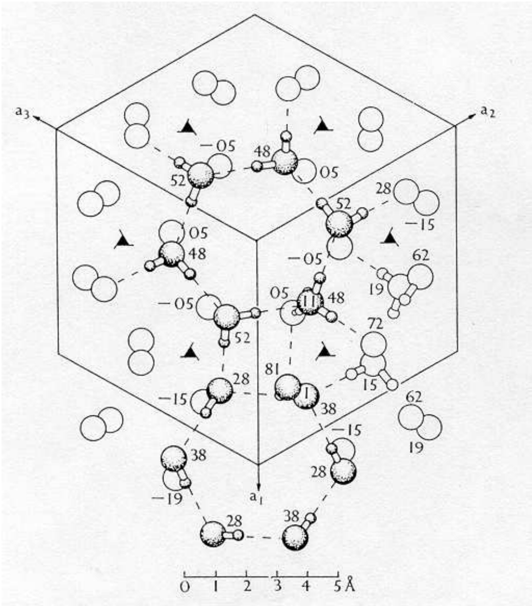
[1] J. R. Grigera, L. Blum, H. E. Stanley: *Biophysics of water*, unpublished

[2] Kauzmann – Eisenberg: *The Structure & Properties of Water*

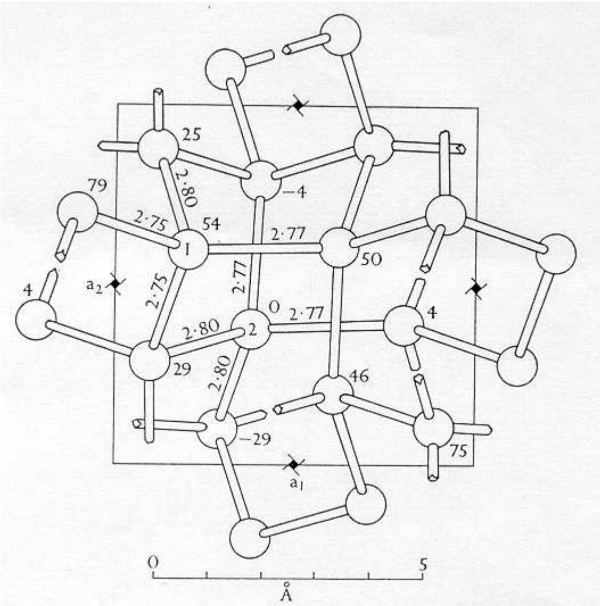
[3] B. Kamb: *Christallography of Ice*, (v zborniku Ed. E. Whaley et al:*Physics and Chemistry of Ice*)

4 Dodatek: skice polimorfnih oblik ledu

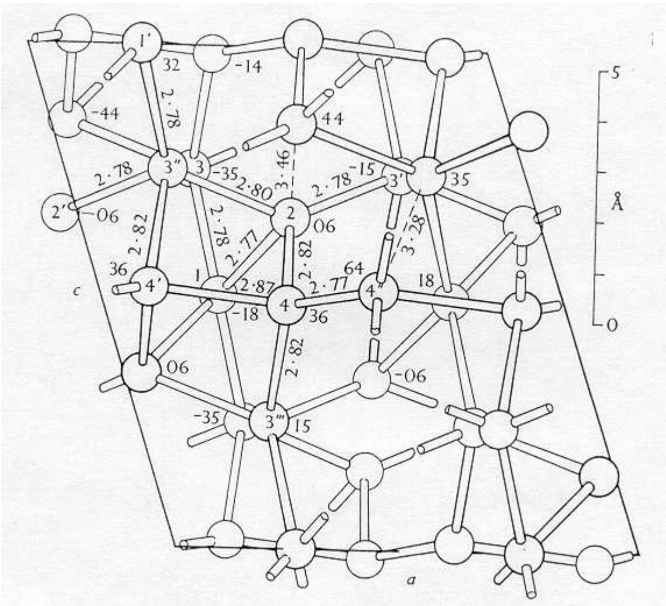
Skice so vzete iz vira 3.



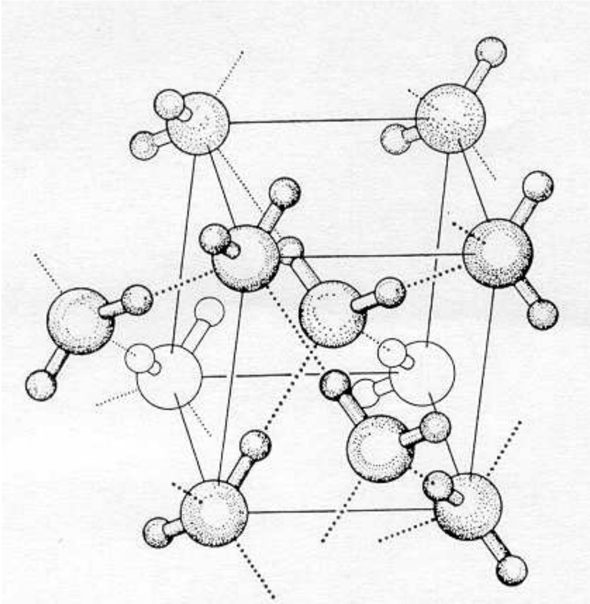
Slika 10: Struktura ledu II



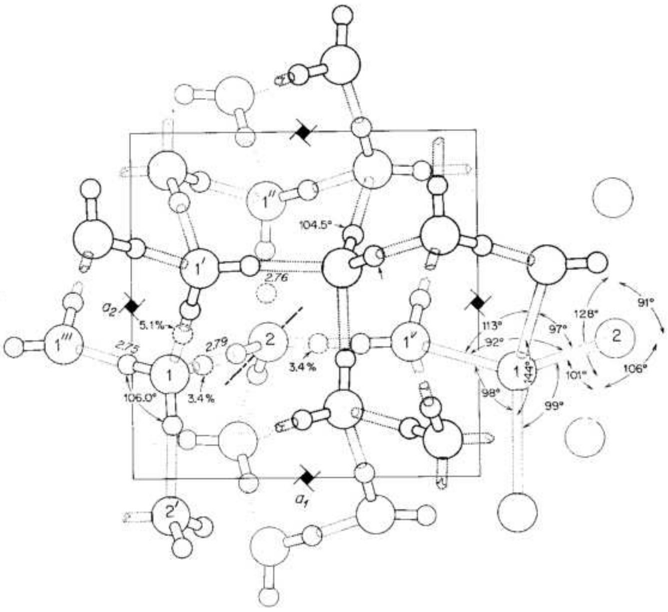
Slika 11: Struktura ledu III



Slika 12: Struktura ledu V



Slika 13: Struktura ledu VII in VIII



Slika 14: Struktura ledu IX