

Voda, samá voda

Pavel Jungwirth

Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky a Centrum pro biomolekuly a komplexní molekulové systémy, Flemingovo nám. 2, 16610 Praha 6, tel.: 220410314, FAX: 220410320, e-mail: pavel.jungwirth@uochb.cas.cz, <http://www.molecular.cz/~jungwirth>

Obsah

- 1. Úvod**
- 2. Anomálie vody**
- 3. Molekulová struktura vody**
- 4. Vodní mýty**
- 5. Vodní otazníky**
- 6. Závěr**

1. Úvod

Z doby dětských her si dobře vzpomínám, že když se člověk poslepu blížil k cíli, volali na něj „přihořívá“, zatímco jinak to byla „samá voda“. Jako děti jsme tak správně rozpoznali alespoň dva ze čtyř Aristotelových prvků (což jsou oheň, země, vzduch a voda), přičemž oheň jsme spojovali s něčím vzrušujícím, zatímco voda byla ten nudný element všude okolo. Dnes už nejen vím, že voda není prvek, ale také že je cokoli, jen ne nudná. O vzrušení, které nám přináší studium vody a vodných roztoků na molekulové úrovni, je i tento článek. Autor se při jeho psaní inspiroval jak výsledky vlastního bádání, tak i četbou přehledných článků a monografií, z nichž vyniká půvabná a i pro laika dobře srozumitelná kniha “H₂O A Biography of Water” od britského popularizátora vědy Philipa Balla.¹

2. Anomálie vody

Voda je zvláštní látka s neobvyklým chováním. Kdyby se nevyskytovala všude kolem nás a my ji tak nebrali za vzor kapaliny, musely by nás její anomálie okamžitě praštit do očí. Je jednou z mála látek, která se, alespoň v mírném podnebném pásu, běžně vyskytuje ve všech třech skupenstvích – kapalném, plynném i tuhém. To ještě není anomálie, zvláštní ale je, že tuhá fáze vody (led) má menší hustotu než kapalná. Kdyby se voda chovala jako spořádané kapaliny a neměla maximum hustoty při 4 °C, místo bruslení bychom o Vánocích sbírali kapry brodíce se vodou na povrchu odspodu zamrzlých rybníků. To ale není jediná anomálie vody; doposud jich bylo rozpoznáno přes šedesát.² Kromě hustotního maxima v kapalně fázi je to například neobvykle vysoký bod tání a varu, velká tepelná kapacita a dielektrická konstanta, se kterou souvisí fenomenální schopnost vody rozpouštět ionty solí.

Navíc je voda jako jedna z mála kapalin schopna autoionizace (autolýzy) podle reakčního schématu $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. Byť je tato reakce silně endogenní s $\Delta G = 19.1 \text{ kcal/mol}$, je zodpovědná za konečnou hodnotu pH neutrální vody. Jak známo, je tento záporný dekadický logaritmus aktivity (tj. zhruba řečeno koncentrace) hydroxoniových iontů $\text{H}^+(\text{aq})$ roven sedmi, neboli každá zhruba šesisetmilióntá molekula vody je rozložená na ionty. Autoionizační reakce je vratná a většina takto vzniklých iontů ve zlomku vteřiny rekombinuje. Jen občas se vzniklé ionty oddělí a putují po řetězci vodních molekul s průměrnou dobou života kolem 70 mikrosekund.³ Pro představu, autoionizační „nehoda“ se každé vodní molekule přihodí zhruba dvakrát denně.

3. Molekulová struktura vody

Přesvědčení, že voda je dále nedělitelný Aristotelovský prvek, se začalo hroutit koncem 18. století, kdy francouzský chemik Lavoisier rozložil vodu na vodík a oxid při průchodu páry rozžhavenou hlavní pušky. Ve stejné době se také ukázalo, že je možné syntetizovat vodu zapálením vodíku za přítomnosti kyslíku. Zakladatel moderní atomové teorie Dalton předpověděl, že látkový poměr vodíku a kyslíku ve vodě je 1:1, což nebyl vzhledem k omezené přesnosti tehdejších experimentů tak špatný odhad. V roce 1814 upravil švédský chemik Berzelius tento poměr na konečných 2:1 a zavedl pro vodu označení H^2O , odkud už je jen krůček k dnešní notaci H_2O .

Od znalosti chemického vzorce vody je ještě dlouhá cesta k porozumění struktury její molekuly. Ze školy víme, že molekula vody má nelineární geometrii s úhlem H-O-H rovným 104.5° . Ale proč má vodný úhel právě tuto hodnotu? K pochopení je třeba si uvědomit, že molekula vody není zahnutý rovinný útvar, jak

by se na první pohled mohlo zdát. Je to spíše prostorový čtyřstěn, kde střed tvoří atom kyslíku, dva rohy atomy vodíku a zbylá dva volné elektronové páry na kyslíku. H-O-H úhel v pravidelném čtyřstěnu by byl 109.5° ; v molekule vody je tento úhel o pět stupňů menší díky vzájemnému odpuzování mezi volnými elektronovými páry, což tlačí vodíky mírně k sobě. Kromě struktury je ještě třeba znát rozložení náboje v molekule vody. Kyslík se svými volnými elektronovými páry přitahuje elektronovou hustotu z vodíků; dva vrcholy čtyřstěnu jsou tedy záporně a druhé dva kladně nabitě. Takové prostorové rozložení náboje se navenek chová jako dipól, který pro izolovanou molekulu vody nabývá hodnoty 1.9 Debye.¹

Díky nerovnoměrnému rozložení náboje se voda neprojevuje jako jednoduchá kapalina (např. kapalný argon). Molekuly vody spolu interagují především prostřednictvím elektrostatických sil, kdy kladně nabitý pól jedné molekuly přitahuje záporně nabitý pól druhé. Tato interakce se nazývá vodíková vazba,⁴ a protože čtyřstěn má čtyři vrcholy, každá molekula vody se může podílet na stejném počtu těchto vazeb. Přitom ve dvou z nich vodík nabízí a ve dvou přijímá. Vodíková vazba je směrová a poměrně silná (asi dvacetkrát silnější než disperzní interakce mezi dvěma atomy argonu). Navíc polarizuje vodní molekuly, které se na ní podílí, takže průměrný dipólový moment vzroste ve vodě o 40 % proti plynné fázi.

Čtyři směrové vodíkové vazky na každou molekulu vody umožňují při teplotách pod 0°C vznik perfektně uspořádané hexagonální krystalické mřížky, tak jak ji známe z ledu či sněhových voček. Při vyšších teplotách se však vlivem tepelného pohybu molekul jejich dlouhodosahové uspořádání zhroutí a ani s nejbližšími sousedy už nemá molekula vody čtyři, ale v průměru jen zhruba 3.5 vodíkové vazby. Díky tomu se molekuly mohou dostat k sobě o kousek blíže, proto má voda větší hustotu než led.¹

4. Vodní mýty

Složitá struktura vodíkových vazeb je příčinou mnoha vodních anomálií. To může svádět k představě, že ve vodě je možné takřka cokoli a čas od času vědci tomuto pocitu podlehnou. Je jen málo oblastí vědeckého zájmu, které jsou opředeny více mýty než voda. Některé z nich jsou velmi úporné a drží se v povědomí veřejnosti dlouho poté, co byly zcela zpochybněny seriózními vědeckými studiemi.

V polovině 60. let se v tehdejším Sovětském svazu objevily první zprávy o tzv. polyvodě. V úzkých kapilárách se za určitých okolností nad sloupcem normální vody vytvářela vrstva s neobvyklými vlastnostmi – s větší hustotou, bodem varu kolem 200 °C a jakoby polymerní strukturou. Podobné experimenty byly záhy zreprodukovány i na Západě, kde také vymysleli mediálně chytlavý název polyvoda.⁵ V časopise Nature dokonce vyšlo vážně míněné varování, aby s ní vědci zacházeli s maximální opatrností, protože i jen kapka polyvody by mohla proměnit veškerou vodu na Zemi v hustou rosolovitou břečku.⁶ Co se týče seriózních studií, záhy se ukázalo, že pozorované vlastnosti takzvané polyvody způsobují příměsi, které se uvolňují z kapilár. To byl konec polyvody ve vědeckých kruzích, byť lze čas od času v obskurních časopisech pozorovat pokusy o její vzkříšení.

S polyvodou a s výše zmíněným varováním souvisí i mýtus o existenci krystalické struktury vody při pokojové teplotě a normálním tlaku. Umělecky byla tato představa nejlépe ztvárněna v skvělé vědecko-fantastické knize Kolíbka od Kurta Vonneguta (jehož bratr byl mimochodem seriózní badatel zabývající se ledem celou svou vědeckou kariérou). Kniha pojednává o vysokoteplotním ledu č. IX, jehož únik z rozbité zkumavky a následný kontakt s vodou způsobí zamrznutí všech zemských vodních zdrojů a konec lidské civilizace. Pravdou je, že led má kromě formy, kterou

důvěrně známe ze zimních radovánek či z mrazáku (hexagonální led č. I) ještě nejméně sedm známých modifikací s odlišnou krystalovou strukturou. Ty vznikají z hexagonálního ledu překrystalizováním za extrémních tlaků tisíců až miliónu atmosfér a je vědeckým faktem, že některé jsou stabilní i při teplotách vyšších než 0 °C.¹ Ne však při normálním atmosférickém tlaku, kdy takový led okamžitě roztaje, takže o konec civilizace zamrznutím se příliš bát nemusíme. Spíše bychom se měli obávat o osud jiné zvláštní krystalové modifikace vody, tzv. klatrátů.⁷ To jsou pravidelné molekulové „klece“, které vznikají za vysokých tlaků kolem rozpuštěných nepolárních molekul. Na mořském dně je takto například vázáno ohromné množství metanu, který by se při malém zvýšení teploty mohl uvolnit do atmosféry a dramaticky tak přispět ke skleníkovému efektu.

Další velmi rozšířený mýtus se týká paměti vody. V roce 1988 vyšel v Nature článek, který ukazoval, že krevní buňky reagovaly na protilátky i v roztocích, které byly extrémně zředěné.⁸ Dokonce tak, že pravděpodobnost nalezení ve zkumavce byť jen jediné molekuly protilátky se prakticky rovnala nule. Z toho autoři usoudili, že voda si musí pamatovat na molekuly rozpuštěné látky, které v ní před zředěním byly a jakýmsi způsobem se do ní otiskly. Tyto výsledky se však později nepodařilo zreprodukovat dokonce ani v laboratoři autorů. Navíc spektroskopické studie s použitím ultrarychlých laserových pulzů přesvědčivě ukázaly, že díky termálnímu pohybu molekul vody je jejich „paměť“ je extrémně krátkodobá a nepřesahuje zlomek miliardtiny sekundy.⁹ Přesto v lidové fantazii živené nejrůznějšími šarlatány žije voda s dlouhodobou pamětí dál pod nejrůznějšími, často komerčními názvy.

Z trochu jiného soudku je příběh o studené fúzi. Pozemské zásoby vody v sobě skrývají nezměrné množství energie, které lze uvolnit termojaderným slučováním. K tomu se hodí zejména těžší izotopy vodíku – deuterium a tritium, kterých je na

Zemi tolik, že by v principu mohly zajistit energetické potřeby lidstva na dlouhá tisíciletí, navíc bez uvolňování skleníkových plynů. Problémem zůstává, že technologii termojaderné fúze zatím zvládli pouze vojáci ve formě vodíkové bomby. K mírovému využití je třeba v reaktoru udržet vodík nebo jiná lehká jádra při extrémních teplotách a hustotách dostatečnou dobu, aby jaderná reakce vydala více energie, než se do ní vložilo. Ač se o to vědci usilovně snaží už více než padesát let v magnetických nádobách či pomocí laserů, praktické řešení je stále v nedohlednu. Do této situace přišla jako blesk z čistého nebe v roce 1989 zpráva z univerzity v Utahu, že termojaderné fúze bylo dosaženo za normálních laboratorních podmínek elektrolýzou těžké vody pomocí paládiových elektrod.¹⁰ Na tiskové konferenci, která odstartovala jejich efemérní slávu, američtí vědci Pons a Fleischmann zveřejnili dva důkazy pro jev, který nazvali studená fúze – z elektrochemické cely se uvolnilo více energie, než do ní bylo vloženo a byly z ní vyzařovány neutrony, které se při jaderném slučování uvolňují. Problémem bylo, že oba efekty byly na hranici měřitelnosti a později se je už nepodařilo zreprodukovat.¹⁰ Lákavá představa laciné výroby energie studenou fúzí v jednoduché elektrochemické cele se tak brzy odebrala do říše snů a vědci se pokorně vrátili k experimentálně extrémně náročným a drahým pokusům, které snad jednou z „horké“ fúze udělají praktický zdroj energie pro lidstvo.

5. Vodní otazníky

Fakt, že řadu za vlasy přitažených představ o vodě je dnes věda spolehlivě schopna poslat do oblasti mýtů, ještě neznamená, že všemu okolo vody rozumíme a že nás už nemůže překvapit. Spíše naopak, voda ještě skrývá celou řadu záhad, na jejichž vědeckém objasnění si zatím více či méně úspěšně vylamujeme zuby. Problémem je, že přes obrovský pokrok v experimentálních, zejména

spektroskopických technikách a ve výpočetních metodách kvantové chemie a molekulově dynamických simulací stále ještě o vodě přesně nevíme jednu zásadní věc. Totiž jak se elektronová struktura molekuly vody a její interakce se sousedními molekulami H₂O či rozpuštěných látek projeví při makroskopických, kolektivních vlastnostech vody a vodných roztoků se všemi pozorovanými anomáliemi. Mohu-li parafrázovat francouzského spisovatele Antoine Saint-Exupéryho, neumíme ještě pořádně ze znalosti cihel (molekul vody) a malty (mezimolekulových interakcí) pochopit katedrálu (vodu či vodný roztok).

Jedním z projevů naší omezené znalosti struktury vody je, že se dodnes nejsme schopni úplně shodnout, kolik vodíkových vazeb připadá na molekulu vody. V ledu je to jednoduché, neboť perfektní hexagonální mřížce odpovídají přesně čtyři. V řídké páře je to také snadné, drtivá většina molekul H₂O je izolovaných a vodíkové vazby tudíž nevytváří. Jak to ale přesně je v kapalně vodě? Obvyklá představa, založená na spektroskopických a rozptylových měřeních a na molekulových simulacích je, že v kapalině má každá molekula vody jen o trochu méně vodíkových vazeb než v ledu (v průměru zhruba 3.5, jak jsme již zmínili výše). Před několika lety se ale v časopisu Science objevila studie, která pomocí rentgenovské spektroskopie a kvantových výpočtů vyvozovala, že v kapalině má každá molekula H₂O v průměru jen dvě silné vodíkové vazby.¹¹ Pokud by tato představa byla správná, mělo by to dalekosáhlé důsledky. Molekuly s 3.5 vodíkovými vazbami mohou vytvářet podobně jako v ledu třídímenzionální síť, zatímco molekuly s dvěma vodíkovými vazbami jsou schopny tvořit pouze řetízky nebo kruhy. Takovou strukturu známe z kapalin, jejichž molekuly v principu mohou tvořit pouze dvě vodíkové vazby a které mají odlišné vlastnosti než voda, jako třeba alkohol. Výše zmíněná rentgenovská studie o vodě vzbudila velký rozruch a inspirovala celou řadu nových experimentů a výpočtů. Ty

však v drtivé většině ukazují, že klasická představa o vodě s více než třemi vodíkovými vazbami na molekulu a třídimenzionální strukturou je správná a učebnice pravděpodobně není třeba opravovat.¹² Pes je zřejmě zakopán v tom, že vodíkové vazby striktně řečeno není možné měřit, a je proto třeba pro ně přijmout operativní definici. V současnosti se zdá, že autoři rentgenovské studie použili příliš přísné kritérium pro vodíkovou vazbu, což je možný důvod, proč jim jejich počet vyšel tak malý.

Další velký otazník kolem vody se týká hypotetické souvislosti mezi podchlazenou kapalinou a přehřátou amorfni fází (vodní analogií skla). Pokud voda není v kontaktu s možným krystalizačním jádrem, jakým mohou být stěny nádoby či zrnko prachu, nemrzne při 0 °C, ale je jí možné podchladit až na -38 °C.¹ Tato nestabilní fáze, která při dotyku nebo zatřesení okamžitě mrzne, má vlastnosti mnohem bližší kapalně vodě než ledu a kapičky podchlazené kapaliny se běžně vyskytují například v mracích. Na druhou stranu při depozici vodní páry na velmi chladnou podložku (při teplotách pod -140 °C) vzniká také nestabilní fáze zvaná amorfni pevná voda, která má podobnou strukturu jako podchlazená kapalina, ale o mnoho řádů větší viskozitu. V tom se podobá krystalickému ledu, na který se samovolně přemění při zahřátí nad cca -120 °C. Pokud je ale amorfni pevné vody jen mikroskopické množství, je možné ji opatrně ohřát až na zhruba -70 °C. Odtud je už jen krůček k podchlazené kapalině, a vědci proto doufají, že se jim jednou povede projít celý teplotní interval bez krystalické, ledové fáze. Voda se tomu ale zatím úspěšně vzpírá. Jedním z možných důvodů je, že nekystalická voda by mohla podle teoretických předpovědí kolem -45 °C nabývat neobvyklých, singulárních vlastností, jako je např. obrovská tepelná kapacita nebo naopak velmi malá kompresibilita.¹

Poslední vodní hádanka, kterou zmíníme, se týká povrchových vlastností vody a roztoků. Díky silným vodíkovým vazbám mezi molekulami vody se voda usilovně snaží minimalizovat svůj povrch, na kterém vzniká velmi silné pnutí, tzv. povrchové napětí. Pokud do vody přidáme látku, která s ní interaguje slaběji než molekuly vody mezi sebou, je taková látka vytlačena na povrch, kde sníží povrchové napětí. Notoricky známým příkladem jsou detergenty, kde tento efekt nejen umožňuje lépe umýt zamaštěné talíře, ale i vytvářet pěnivé bubliny. Naopak rozpustíme-li ve vodě látku, která s ní interaguje silněji než molekuly vody mezi sebou, povrchové napětí vzroste. Takto se chovají anorganické soli (včetně NaCl) a zásady. Klasická teorie říká, že ionty solí jsou proto odpuzovány z povrchu, na kterém by měly zůstat jen molekuly vody.¹³ Dnes se ukazuje, že situace je složitější a že některé anorganické ionty, jako např. chlorid, bromid, či jodid, se přesto mohou na povrchu vody adsorbovat.¹⁴

A co když do vody žádnou sůl nepřidáme? Pořád ještě zbývají hydroxoniové a hydroxidové ionty vznikající samovolně autolýzou vody. Velmi kontroverzní je otázka, jak se tyto ionty chovají na povrchu vody. Téměř všichni vědci, studující tento problém, se dnes shodnou, že jeden z přirozených vodných iontů má tendenci se adsorbovat na povrch vody. Komunita koloidních chemiků je na základě makroskopických elektroforetických a titračních měření přesvědčena, že jde o hydroxidové anionty.¹⁵ Teoretičtí a fyzikální chemici zase na základě molekulových výpočtů, spektroskopických experimentů a měření povrchového napětí usuzují, že na povrchu vody se adsorbují hydroxoniové kationty.¹⁶ Takový „snímek“ z molekulové simulace s povrchovým iontem H_3O^+ a podpovrchovým OH^- je na Obrázku 1. Nelze vyloučit, že pravdu mají oba tábory. Celá povrchová vrstva je totiž elektroneutrální, takže pokud se zcela na povrchu adsorbují např. kationy, budou se hned pod ním

akumulovat aniony. Jako badatelé, kteří tento problém zkoumají, tak možná připomínáme slepce z indické pohádky, kteří z různých stran osahávají slona. Ten, který se dotýká chobotu, volá „had“ (hydroxonium), zatímco druhý, který drží ocas, tvrdí „koště“ (hydroxid).

Výskyt anorganických iontů na povrchu vody není jen akademickým problémem. Jedním z praktických důsledků je empiricky dobře známý, ale na molekulové úrovni dosud ne zcela vysvětlený fakt, na mořské hladině se při lámání vln tvoří pěna, zatímco na (čistých!) sladkovodních jezerech tomu tak není.¹⁷ V čisté vodě se totiž rozpuštěné bublinky vzduchu rychle spojují, což zabraňuje vzniku pěny. Sůl naopak spojování bublin brání, a proto se krátkodobě na slané vodě pěna tvoří, byť není zdaleka tak bohatá a stálá, jako když se použijí detergenty. Teoretické výpočty ukazují, že adsorpce některých solných iontů na povrchu bublin je možným vysvětlením tohoto efektu.¹⁸ Záhadou zůstává, jak tato adsorpce, odehrávající se v tenounké, nanometrové povrchové vrstvičce může ovlivnit spojování bublin, při kterém praská vodní vrstva více než stokrát širší. Faktem je, že podobné dlouhodosahové interakce byly pozorovány, byť ne zcela uspokojivě vysvětleny, i mezi dvěma tenkými destičkami, oddělenými submikrometrovou vrstvou vody. Jako teoretici zde bezpochyby máme ještě hodně práce.

6. Závěr

Voda má pro lidstvo a pro život na Zemi obecně zcela zásadní praktický význam jako univerzální biologické rozpouštědlo. Dostupnost kvalitní vody je jedním z rozhodujících činitelů ekonomického rozvoje a politologové předpovídají, že mezinárodní konflikty příštích desetiletí nebudou o ropě ale o vodě. Voda má ale v lidské kultuře také význam duchovní. V křesťanské tradici voda očišťuje a dokonce

je možné ji proměnit ve víno. Při tak zásadní důležitosti pro lidstvo je proto možná překvapivé, kolik toho o vodě z více prozaického, vědeckého pohledu ještě nevíme. Na nás, kteří tuto komplexní a v mnoha směrech anomální substanci zkoumáme, mohou někdy až padat chmury, jak je to s naším poznáním pořád „samá voda, samá voda“, i když občas, pravda, v našich laboratořích a výpočetních střediscích „přihořívá“.

Poděkování:

Centrum pro biomolekuly a komplexní molekulové systémy je podporováno MŠMT (grant č. LC512).

Literatura:

1. Ball P.: *H₂O A Biography of water*, Weidenfeld & Nicolson, London, 1999.
2. Chaplin M.: *Water structure and science*, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>.
3. Geissler P., Dellago C., Chandler D., Hutter J., Parrinello M.: *Science* **291**, 2121 (2001).
4. Jeffrey G. A.: *An introduction to hydrogen bond*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
5. Willis E., Rennie G. K., Smart C., Pethica B. A.: *Nature* **222**, 159 (1969).
6. Donahoe F. J.: *Nature* **224**, 198 (1969).
7. Dec S. F., Bowler K. E., Stadterman L. L., Koh C. A., Sloan E. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 414 (2006).
8. Bonini S., Adriani E., Balsano F.: *Nature* **334**, 559 (1988).
9. Omta A. W., Kropman M. F., Woutersen S., Bakker H. J.: *Science* **301**, 347 (2003).
10. Close F.: *Too hot to handle: The race for cold fusion*, Princeton University Press, Princeton, 1991.
11. Wernet P., Nordlung D., Bergmann U., Cavalleri M., Odellius M., Ogasawara H., Naslund L. A., Hirsch T. K., Ojamae L., Glatzel P., Pettersson L. G. M., Nilsson A.: *Science* **304**, 995 (2004).
12. Head-Gordon T., Johnson M. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 7973 (2006).
13. Onsager L., Samaras N. N. T.: *J. Chem. Phys.* **2**, 528 (1934).
14. Jungwirth P., Tobias D. J.: *Chem. Rev.* **106**, 1259 (2006).
15. Beattie J. K.: *Lab Chip* **6**, 1409 (2006).

16. Buch V., Milet A., Vacha R., Jungwirth P., Devlin J. P.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA *104*, 7342 (2007).
17. Craig V. S. J., Ninham B. W., Pashley R. M.: Nature *364*, 317 (1993).
18. Marcelja S.: J. Phys. Chem. B *110*, 13062 (2006).

Obr. 1: „Smímek“ ze simulace molekulové dynamiky, ukazující vodní vrstvu s povrchovým hydroxoniovým kationtem a podpovrchovým hydroxidovým aniontem.

