

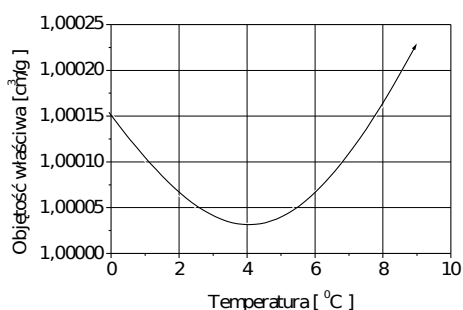
# ANOMALIA ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ WODY 29

Typowymi zjawiskami związanymi z wymianą ciepła z otoczeniem są zmiany rozmiarów i stanu skupienia ciał. Objętość prawie wszystkich ciał z małymi wyjątkami zmienia się liniowo wraz z temperaturą zgodnie z równaniem:

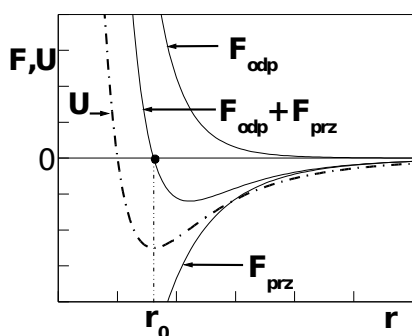
$$V = V_0(1 + \beta T)$$

Gdzie  $V$  jest objętością ciała w danej temperaturze  $T$  wyrażonej w stopniach Celsjusza,  $V_0$  objętością tego ciała w  $0^\circ\text{C}$ , a  $\beta$  współczynnikiem rozszerzalności objętościowej. Współczynnik ten zależy od rodzaju substancji i od stanu skupienia ciała. Najłatwiej objętość wraz z temperaturą zmieniają gazy, dlatego też współczynnik  $\beta$  dla gazów jest ok. 1000 razy większy w niż dla ciał stałych.

Najpopularniejsza z cieczy-woda zachowuje się inaczej pod tym względem. Zależność zmian objętości wody od temperatury przedstawiono na Rys.1. Powyżej  $4^\circ\text{C}$  objętość wody maleje przy obniżaniu temperatury podobnie jak dla większości ciał, natomiast w zakresie temperatur od  $4^\circ\text{C}$  do  $0^\circ\text{C}$  objętość wody zamiast maleć, rośnie przy obniżaniu temperatury.



Rys. 1. Zależność objętości 1 grama wody od temperatury



Rys. 2. Zależność sił oddziaływania pomiędzy cząsteczkami od odległości  $r$

rozszerzalność cieplna.

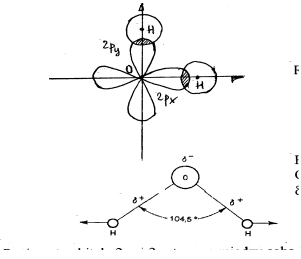
W temperaturze  $4^\circ\text{C}$  woda zajmuje najmniejszą objętość. Aby wyjaśnić tę anomalię należy odwołać się do opisu struktury wewnętrznej ciał. Wiadomo, że wszystkie ciała makroskopowe zbudowane są z atomów lub cząsteczek, pomiędzy którymi działają siły międzyatomowe i międzycząsteczkowe. Teoretycznie każda cząsteczka znajduje się w elektrycznym polu sił wytworzonym przez wszystkie inne otaczające ją cząsteczki. Praktycznie jednak oddziałują z nią tylko te najbliższe położone.

Sąsiadujące ze sobą atomy bądź cząsteczki, oddziałują na siebie siłami przyciągającymi  $F_{prz}$  i odpychającymi  $F_{odp}$ , a to, która z nich dominuje zależy od odległości między cząsteczkami (patrz Rys. 2). Dla małych odległości, gdy  $r < r_0$ , przeważają siły odpychające, natomiast dla odległości większych, gdy  $r > r_0$ , siły przyciągające. Dla  $r = r_0$  siły oddziaływania równoważą się a siła wypadkowa  $F = F_{odp} + F_{prz} = 0$ . Dla tej odległości między cząsteczkami energia potencjalna  $U$  osiąga wartość minimalną. Ta minimalna energia odpowiada stanowi równowagi trwałej cząsteczki i nazywana jest energią wiązania  $E_w$ . Jest to energia konieczna do rozerwania wiązania i odsunięcia atomów bądź cząsteczek na odległość, przy której siły międzyatomowe już nie działają ( $r \rightarrow \infty$ ).

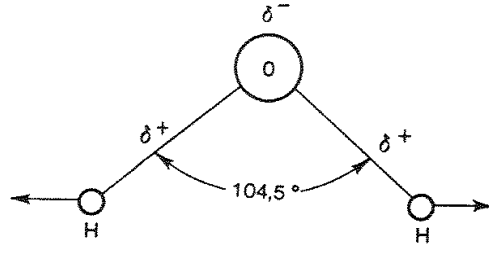
Pod wpływem temperatury, atomy drgają wokół położenia równowagi  $r_0$ . Im wyższa temperatura, tym większa amplituda drgań i energia oscylacji, a co się z tym wiąże rośnie również średnia odległość między oscylującymi atomami lub cząsteczkami – pojawia się

Atomy łączą się w cząsteczki związków chemicznych dzięki różnego typu wiązaniom chemicznym.

**Wiązania kowalencyjne** (atomowe) powstają na skutek mieszania się orbitali atomowych. Przykładem jest cząsteczka wody. Powstanie cząsteczki  $H_2O$  jest rezultatem nałożenia się orbitali  $1s$  atomów wodoru z orbitalami  $2p_x$  i  $2p_y$  atomu tlenu, jak to pokazano na Rys.3.



Rys.3 Orbitale cząsteczki  $H_2O$



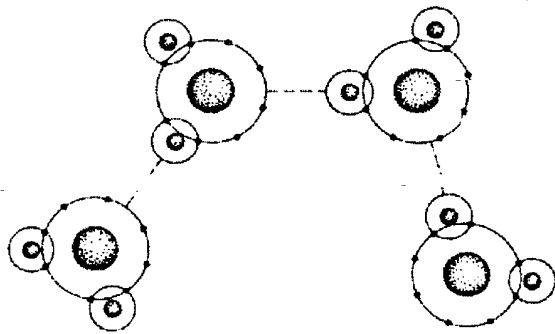
Rys. 4 Cząsteczka wody: O - atom tlenu, H - atom wodoru,  $\delta^+$ ,  $\delta^-$  - ładunki cząstkowe

Ponieważ orbitale  $2p_x$  i  $2p_y$  tworzą między sobą kąt  $90^\circ$ , to również w cząsteczce kąt między wiązaniami powinien wynosić  $90^\circ$ . Jednak wyznaczona doświadczalnie wartość tego kąta wynosi  $104,5^\circ$ , jak to pokazano na Rys.4. Niezgodność tę można wyjaśnić jako skutek polarności wiązań OH. Ponieważ bardziej elektroujemny atom tlenu ma większą zdolność do przyciągania elektronów niż wodór, w cząsteczce wody

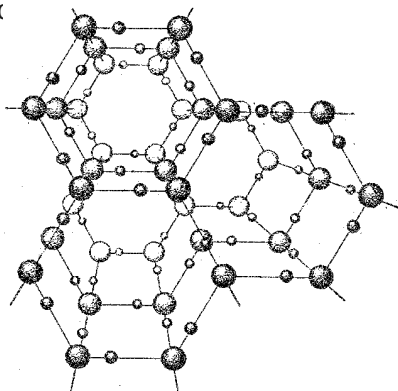
następuje przesunięcie ładunku ujemnego w kierunku atomu tlenu. Ta asymetria powoduje, że jedna strona cząsteczki wykazuje względny ładunek dodatni (atomy wodoru), a druga - względny ładunek ujemny (atom tlenu). W rezultacie cząsteczka wody ma charakter dipolowy.

**Wiązania jonowe**, istnieją między atomami dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy jonami dodatnimi i ujemnymi. Występują one głównie w tzw. kryształach jonowych.

**Wiązania metaliczne**, są wynikiem oddziaływania pomiędzy dodatnimi jonami metalu tworzącymi sieć przestrzenną kryształu oraz „gazem” swobodnych elektronów przewodnictwa.



Rys 5. Schematyczne przedstawienie tworzenia agregatów (klasterów)



Rys. 6. Model kryształu lodu

W przypadku wody w stanie ciekłym, dipolowe cząsteczki łączą się między sobą tzw. **wiązaniami wodorowymi**. Przyjmuje się, że struktura wody ma charakter zbliżony do krystalicznego w tym sensie, że istnieje w niej tzw. „bliski porządek”, czyli że tylko najbliżsi sąsiedzi znajdują się w miejscach zbliżonych do tych, jakie zajmowałyby w kryształach. Woda w stanie ciekłym zawiera zarówno pojedyncze cząsteczki swobodne, jak i agregaty cząsteczek powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi (linie przerywane na Rys.5). Właśnie to wiązanie wodorowe odpowiedzialne jest za szczególne właściwości wody w zakresie temperatur od  $4^\circ$

C do  $0^\circ$ C. Obniżając temperaturę wody w tym zakresie obserwujemy anomalny wzrost jej objętości (porównaj Rys.1). Dzieje się tak, dlatego, że poniżej  $4^\circ$  C cząsteczki wody zaczynają intensywnie asocjować, w wyniku czego w temperaturze  $0^\circ$ C tworzy się heksagonalna struktura lodu z dużymi otwartymi przestrzeniami między ściankami kryształu pokazana na Rys. 6. (wg. V. Acosta, C. Cowan, Podstawy Fizyki Współczesnej PWN Warszawa 1987). Powstała struktura lodu daleka jest od struktury gęstego upakowania. Każdy atom tlenu ma czterech bezpośrednich sąsiadów, gdy tymczasem w strukturze gęstego upakowania sąsiadów tych byłoby dwunastu. W konsekwencji zamarzająca woda zwiększa swoją objętość o ok. 10% względem fazy ciekłej, a powstające kryształki lodu odznaczają się dużą kruchością. Odwrotnie jest podczas

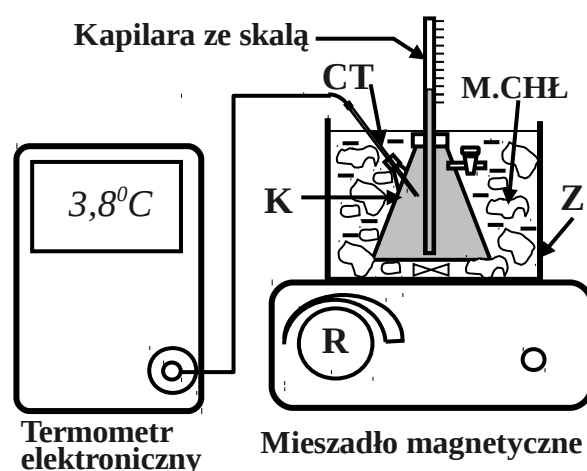
topnienia. Wiązania wodorowe pękają a odległości między najbliższymi sąsiadami rosną. Dzięki możliwości ruchu rozmieszczenie cząsteczek staje się ciasniejsze i w rezultacie objętość wody maleje. Niezależnie od

obecności kryształków lodu, wraz ze wzrostem temperatury w wyniku wzrostu ruchu cieplnego cząsteczek objętość wody rośnie. Nałożenie się tych dwóch procesów prowadzi w konsekwencji do anomalnego zachowania się wody (Rys.1) W temperaturze  $4^{\circ}\text{C}$  woda osiąga największą gęstość.

Fakt, że w temperaturze  $4^{\circ}\text{C}$  woda wykazuje największą gęstość, ma doniosłe znaczenie dla utrzymania życia organicznego w wodzie w czasie zimy. Woda w zbiornikach naturalnych chłodzi się od powierzchni. Po osiągnięciu temperatury  $4^{\circ}\text{C}$  dalsze jej obniżanie spowoduje, że woda o tej temperaturze, jako mająca największą gęstość, czyli najcięższa, opadnie na dno zbiornika wodnego, a woda chłodniejsza o mniejszej gęstości wypłynie na powierzchnię. Proces ten trwa aż do osiągnięcia temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  Wtedy woda zaczyna zamarzać, a lód, który ma gęstość jeszcze mniejszą niż woda ( $d_{\text{lodu}} \cong 0,9\text{g/cm}^3$ ) utrzymuje się z łatwością na jej powierzchni. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym zamarzanie zbiorników wody do dna, jest złe przewodnictwo cieplne lodu. Pod warstwą lodu, blisko dna, temperatura wody utrzymuje się na poziomie  $4^{\circ}\text{C}$ , co umożliwia przetrwanie organizmów żywych.

## OPIS EKSPERYMENTU

Schemat urządzenia pokazano na Rys. 7. Na mieszadło magnetyczne ustawiona jest kuweta Z, a w niej



Rys. 7. Aparatura pomiarowa. Z – kuweta. K – kolba. M.CHŁ – mieszanina chłodząca. CT – czujnik termometru. R – regulacja obrotów mieszadła.

kolba K z kapilarą, wypełniona wodą destylowaną. Kolba obłożona jest mieszaniną chłodzącą M.CHŁ (czyli kawałkami lodu posypanego solą kuchenną), która może osiągnąć temperaturę nawet kilkunastu stopni poniżej zera w skali Celsjusza. Mieszadło magnetyczne powoduje ruch wody w kolbie, ułatwia wymianę ciepła z mieszaniną i zapewnia wyrównanie temperatury wody w całej kolbie. Zanurzony w wodzie czujnik termometru CT pozwala na pomiar temperatury z dokładnością do  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Zmiany objętości wody towarzyszące zmianom temperatury odczytujemy, obserwując zmiany poziomu wody w kapilarze. Kapilara ma średnicę wewnętrzną  $1,70 \pm 0,01$  mm. Zaleca się, by poziom wody w kapilarze w temperaturze pokojowej wynosił ok. 25 cm powyżej korka.