

Vand - en evig gåde

Opløsninger af stærke elektrolytter i vand kan have van't Hoff-faktorer større end svarende til fuldstændig dissociation – hvordan er det muligt?

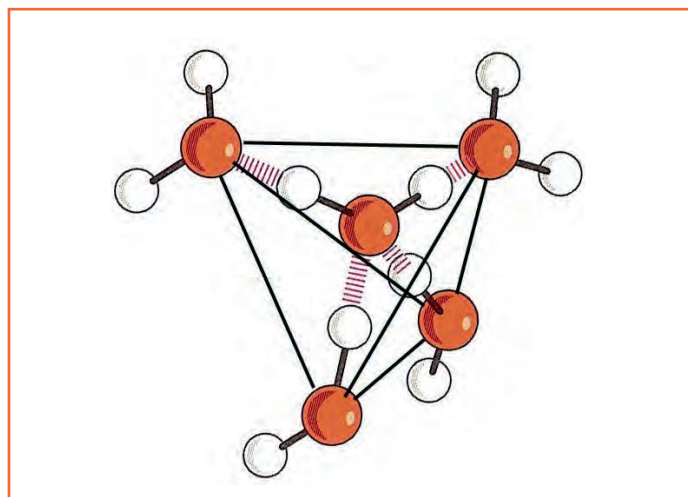
Af Mia Frosch, Mørete Bilde og Ole Faurskov Nielsen
Kemisk Institut, Københavns Universitet

I en artikel i *Nature* med titlen "Water - an enduring mystery" beskriver Philip Ball de uklarheder, der stadig består mht. "strukturen af vand" i væskefase. Han skriver: "Even those who work on general theories of the liquid state of matter won't go near water" [1]. Problemet er, at det, selv med de mest moderne computerprogrammer, er meget svært at finde en sammenhæng mellem vands mikroskopiske (molekylære) hydrogenbundne struktur og makroskopiske (termodynamiske) egenskaber. I en nylig artikel: "From water clustering to osmotic coefficients" har vi forsøgt at klargøre denne problemstilling for en serie vandige opløsninger [2]. Her vil vi på tilsvarende måde beskrive en sammenhæng mellem vands hydrogenbundne struktur og van't Hoff-faktorer for en vandig opløsning af NaCl.

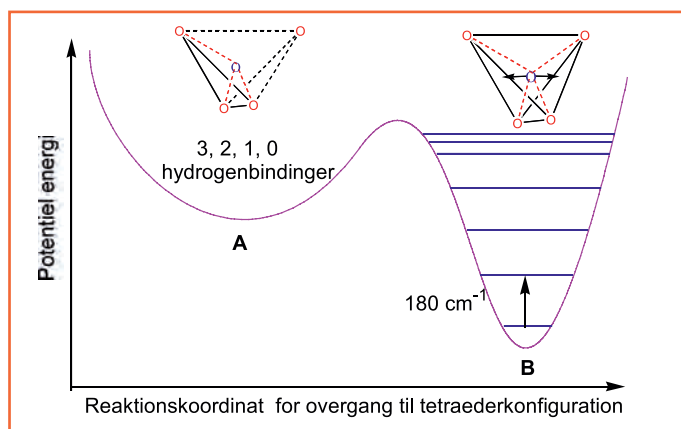
Vandstruktur og Ramanspektroskopi

I flydende vand er vandmolekylerne indbyrdes hydrogenbundne. Et vandmolekyle kan donere 2 hydrogenbindinger og modtage 2 hydrogenbindinger som vist for det centrale vandmolekyle i figur 1. Oxygenatomerne i de 4 omkransende hydrogenbundne vandmolekyler danner et tetraeder.

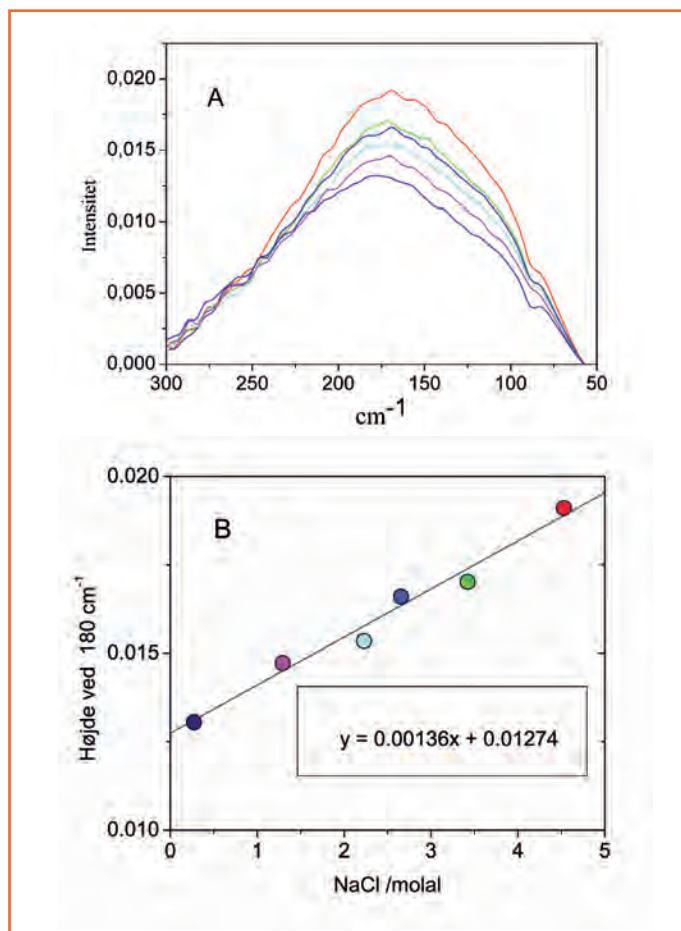
Nogle af hydrogenbindingerne er imidlertid brudt i rent vand. Hvor mange afhænger af temperaturen. Ved stuetemperatur danner 43% af vandmolekylerne 4 hydrogenbindinger [2]. Resten har færre [2]. De molekyler, der har 4 hydrogenbindinger danner en speciel stabil tilstand, som illustreret i figur 2 ved dybden af minimet i den potentielle energikurve. Vandmo-



Figur 1. Vandmolekyle med 4 hydrogenbindinger. Oxygenatomerne i de omgivende 4 vandmolekyler danner et tetraeder.



Figur 2. Kvalitativ potentiel energikurve for hydrogenbundne vandmolekyler.



Figur 3. A: Ramanspektre af vandige opløsninger af NaCl ($R(v)$ -repræsentation (5,6)). B: Højde ved ca. 180 cm^{-1} som funktion af den molale koncentration.



100 år efter van't Hoff

Van't Hoff var den første, der modtog Nobelprisen i kemi i 1901. Han døde 1. marts 1911. 100 år efter er der stadig problemer med til fulde at forstå baggrunden for van't Hoff-faktorer. Vi håber, at vi ved at inkludere ændringer i vands hydrogenbundne struktur generelt kan skabe en platform for en bedre forståelse af vandige opløsningers mikroskopiske, hydrogenbundne struktur og makroskopiske, termodynamiske, egenskaber, og dermed medvirke til at vand ikke forbliver "an enduring mystery".

lektyler med færre hydrogenbindinger (3, 2, 1 eller slet ingen) har ikke samme stabile tilstand. I figur 2 er det illustreret for et

BALTISKA HALLEN / ISSTADION | MALMÖ | 13.-14. APRIL 2011

LIVSMEDELSPRODUKTION & PROCESSTEKNIK₂₀₁₁

MESSEN FOR DIG, SOM ARBEJDER MED PRODUKTION AF FØDEVARER

Mød over 250 udstillere på Sveriges vigtigste mødested for industrien

Under ét og samme tag arrangerer fem messer for dig, som arbejder med produktion, vedligeholdelse, emballage og distribution. Sæt kryds i kalenderen 13.-14. april til det oplagte mødested for industrien. Udover at møde spændende udstillere vil du også kunne deltage i interessante seminarer, som er gratis.

**Fem
industri-
messer
under samme
tag**

easyFairs

Partner
Livsmedel

ØRESUND
FOOD

dansk kemi

PlusProces teknisknyt

centralt vandmolekyle med 3 hydrogenbindinger. Vandmolekylet med 4 hydrogenbindinger er fanget i det dybe hul i potentialfunktionen, så det er ikke i stand til "frit" at bevæge sig rundt i væsken. I stedet vibrerer det omkring sin position med en frekvens svarende til 180 cm^{-1} . Denne svingning kan observeres i et Ramanspektrum [5].

Ramanspektre af vandige opløsninger af NaCl er vist i figur 3A. For at undgå problemet med den meget høje intensitet af den centrale Rayleigh-linje er alle spektrene vist i $R(\nu)$ -repræsentationen [5,6]. Højden af kurverne ved den maksimale intensitet omkring 180 cm^{-1} er vist i figur 3B, som funktion af den molale koncentration af NaCl. Højderne kan med god tilnærmelse tilpasses en ret linje.

Den stigende intensitet ved 180 cm^{-1} med saltkoncentrationen viser, at mængden af bundne vandmolekyler med 4 hydrogenbindinger stiger. Nok sker der hele tiden en hurtig brydning og dannelse af hydrogenbindinger, men for en given saltkoncentration er antallet af bundne, "ikke frie", vandmolekyler med 4 hydrogenbindinger i gennemsnit konstant. Det kan bruges til at bestemme mængden af "frie" vandmolekyler $n^{\text{fri}}(\text{opl})$ i en opløsning ift. rent vand $n^{\text{fri}}(\text{vand})$ [2]. Lad os antage, at der er en lineær sammenhæng [2]:

$$n^{\text{fri}}(\text{opl}) = b \cdot n^{\text{fri}}(\text{vand})$$

Vandstruktur og van't Hoff-faktor

Ikke bare dissociationsgraden af en elektrolyt har betydning

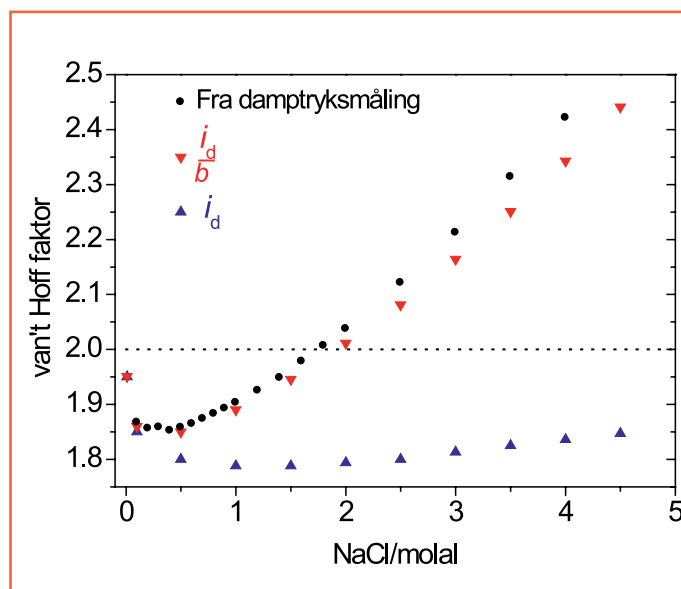
Van't Hoff-faktorer

Fra elementære kemiske lærebøger ved vi, at for elektrolytter skal værdier for kolligative egenskaber som kogepunktsforhøjelse, frysepunktssænkning og osmotisk tryk multipliceres med den traditionelle van't Hoff-faktor, i_d , der angiver antal partikler i opløsningen divideret med det opløste antal mol af elektrolytten. Ideelt set er $i_d = 2$ for NaCl, men selv en stærk elektrolyt som NaCl er ikke fuldstændig dissociert i en vandig opløsning. Van't Hoff-faktoren for en saltkoncentration på m molal kan bestemmes ud fra dissociationsgraden, α [3,4]:



$$i_d = \frac{(1-\alpha)m + \alpha m + \alpha m}{m} = \frac{m + \alpha m}{m} = 1 + \alpha$$

Ved fuldstændig dissociation ($\alpha = 1$) er $i_d = 2$. For ufuldstændig dissociation ($\alpha < 1$) bliver $i_d < 2$. For aerosolers evne til at danne vanddråber i atmosfæren er van't Hoff-faktoren vigtig. Den bestemmes ofte ud fra damptryksmålinger. Her viser det sig, at van't Hoff-faktoren kan blive større end værdien for fuldstændig dissociation. For NaCl altså større end 2! Det er jo højst besynderligt, da NaCl ikke kan spaltes i mere end 2 ioner. Her er det, at vands hydrogenbundne struktur kommer ind i billedet.



Figur 4. Van't Hoff-faktorer for vandige NaCl-opløsninger.

for van't Hoff-faktoren. Også vands struktur indgår, idet van't Hoff-faktoren, i , kan udtrykkes som [2,7]:

$$i = \frac{i_d}{b}$$

I figur 4 er vist van't Hoff-faktorer for vandige NaCl-opløsninger. Der er vist værdier bestemt ud fra damptryksmålinger [8], ud fra dissociationsdata alene, i_d og en kombination af dissociationsdata og vands hydrogenbundne struktur, i_d/b .

Van't Hoff-faktoren bestemt ud fra dissociation alene, i_d , kan slet ikke forklare forløbet af den eksperimentelt bestemte værdi (damptryksmåling) [8], hvorimod van't Hoff-faktoren, $i = i_d/b$, der tager hensyn til både dissociation (i_d) og ændring i vandstruktur (b), er meget tæt på de eksperimentelle værdier, idet forløbet både viser et minimum og en værdi, der overstiger den forventede ideelle van't Hoff-faktor på 2.

Tak til

J. Phys. Chem. A for tilladelse til at reproducere figur 2 og 3 i modificerede versioner fra reference 2.

E-mail-adresser

Mia Frosch: miafrosch@gmail.com

Merete Bilde: mbilde@kemi.ku.dk

Ole Faurskov Nielsen: ofn@kiku.dk

Referencer

1. Ball P. *Nature* 452, 291-292 (2008)
2. Frosch M.; Bilde M.; Nielsen O.F. *J. Phys. Chem. A* 114, 11933-11942 (2010)
3. Heyrovská R. J. *J. Electrochem. Soc.* 144, 2380-2384 (1997)
4. Shaeffer E.J.; Jones H.C. *Am. Chem. J.* 207-253 (1913)
5. Nielsen O.F. *Chem. Phys. Lett.* 60, 515-517 (1979)
6. Nielsen O.F. *Dansk Kemi* 68, 163-165 (1987)
7. Robinson R.A.; Stokes R.H. *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Dover Publications, Inc, Mineola 2002
8. Low R.D.H. *J. Rech. Atmos.* 4, 65-78 (1969)