



CZY WODA JEST ZAWSZE OBOJĘTNA?

Woda to zadziwiająca substancja, której wyjątkowe właściwości determinują warunki na naszej planecie i powodują, że życie w takiej formie, jaką znamy, może istnieć. Czy woda jest obojętna?

Odpowiedź nie jest oczywista i zależy od kontekstu pytania. Tak, nie, czasem...



TOTO JANG1977/SHUTTERSTOCK.COM

**Błażej Gierczyk
Maciej Zalas**

Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Pojęcie obojętności w chemii ma wiele znaczeń. W konsekwencji stwierdzenie, że coś jest obojętne, podane bez kontekstu, może być opatrnie zrozumiane i nie ma większego sensu. Przymiotnik „obojętny” w naukach chemicznych może oznaczać:

- pozbawiony ładunku elektrycznego – mówimy „obojętne cząsteczki” (co poniekąd jest pleonazmem), chcąc podkreślić, że nie jest ona obdarzona ładunkiem elektrycznym, a więc liczba protonów w jądrach budujących tę cząsteczkę atomów jest równa liczbie znajdujących się w niej elektronów. Cząsteczka obojętne jest przeciwieństwem

- cząsteczki zjonizowanej (jonu wieloatomowego) – indywidualium chemicznego o niezbilansowanej liczbie protonów i elektronów.
- cechujący się niską reaktywnością – związki obojętne (niereaktywne) chemicy przeciwstawiają substancjom reaktywnym (agresywnym). Często w laboratoryjnym żargonie mówi się o „pracy w atmosferze gazu obojętne” lub prowadzenia reakcji w „obojętne rozpuszczalniku”. Te zabiegi mają na celu uniknięcie niepożądane przemian chemicznych, zachodzące między badanymi substancjami a środowiskiem reakcji (np. tlenem lub parą wodną obecną w powietrzu).
- roztwór wodny, w którym stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych są równe. To ostatnie znaczenie określenia „obojętny” jest szczególnie ważne ze względu na powszechne użycie w naukach biomedycznych i przy okazji generuje najwięcej nieporozumień.

**Obojętne woda odsłona pierwsza
– pH (nie) zawsze równe 7**

Ultraczysta woda przewodzi prąd elektryczny. Jest to skutek tzw. autodysocjacji wody – zjawiska polegającego na zrywaniu wiązania H-O i tworzeniu się jonów: wodorowego (H^+) i wodorotlenowego (OH^-). Należy od razu zaznaczyć, że wolny jon H^+ w roztworach wodnych nie występuje. Na skutek oddziaływań z wolnymi parami elektronowymi atomów tlenu cząsteczek wody tworzy on jony hydroniowe (H_3O^+) oraz inne jony oksoniowe, stabilizowane przez wiązania wodorowe bądź fluktuacje jonu H^+ między kilkoma cząsteczkami wody – np. kation Zundela ($H_5O_2^+$), kation Eigena ($H_9O_4^+$), jon $H_{13}O_6^+$ (kation Zundela solwatowany przez cztery cząsteczki H_2O) itd. (rys. 1). Pod pojęciem solwatacji rozumiemy oddziaływanie indywidualium chemicznego (jonu, cząsteczki, atomu) z cząsteczkami rozpuszczalnika, prowadzące do powstania wokół niego tzw. otoczki solwatacyjnej. Decydującą rolę w procesie solwatacji grają wiązania wodorowe i słabe oddziaływania elektrostatyczne.

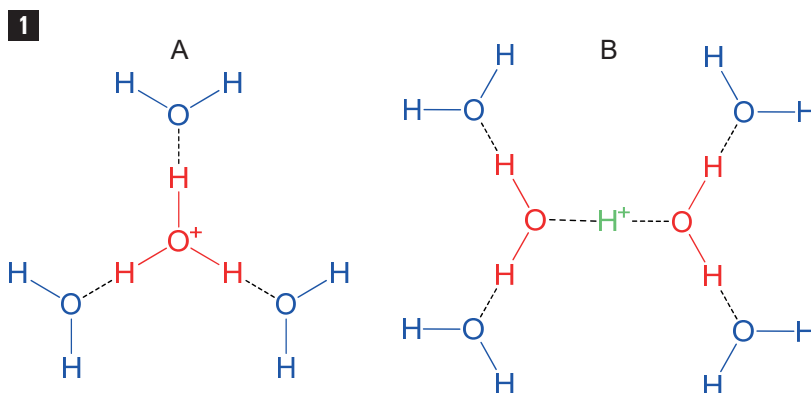
**dr hab.
Błażej Gierczyk**

Jest chemikiem, pracownikiem Wydziału Chemii UAM. Jego zainteresowania naukowe są związane z chemią supramolekularną i spektroskopią jądrowego rezonansu magnetycznego. Od lat zajmuje się popularyzacją nauki. blazej.gierczyk@amu.edu.pl

dr hab. Maciej Zalas

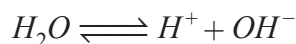
Jest chemikiem, pracownikiem Wydziału Chemii UAM. Jego zainteresowania naukowe są związane z wykorzystaniem energii słonecznej – fotowoltaiką i fotokatalizą – oraz chemią materiałową. Od lat zajmuje się popularyzacją nauki. maciej.zalas@amu.edu.pl

Rys. 1
Kation Eigena (A)
i solwatowany
kation Zundela (B)



ACADEMIA PREZENTACJE Chemia

Również aniony OH^- ulegają silnej solwatacji, tworząc jony H_3O_2^- , $\text{H}_{11}\text{O}_6^-$ i inne. Dla przejrzystości, zapiszmy jednak reakcję autodysocjacji wody w najprostszy sposób:



W temperaturze 25°C stężenie jonów H^+ (łącznie z wszystkimi jego solwatowanymi formami) w czystej wodzie wynosi 10^{-7} mol/dm^3 . Stężenie jonów OH^- jest oczywiście takie samo. Woda jest zatem obojętna. Pewien zamęt wynika z powszechnego stosowania do opisu właściwości roztworów wodnych wielkości fizykochemicznej zwanej wykładnikiem aktywności jonów wodorowych, oznaczanej symbolem pH.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

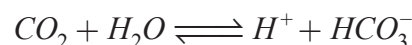
gdzie a_{H^+} to aktywność jonów wodorowych.

Aktywność jonów jest powiązana z ich stężeniem, jednak zależność ta nie jest liniowa. Ponadto wartość aktywności dowolnego jonu zależy także od obecności

ści innych jonów w roztworze. Dla roztworów bardzo rozcieńczonych można przyjąć, że aktywność jonu jest równa jego stężeniu. Dla czystej wody w temperaturze 25°C wartość pH wynosi zatem 7. Powoduje to błędne przekonanie wielu osób niezwiązanych z chemią, że roztwór obojętny to roztwór o $\text{pH} = 7$. Dlaczego jest ono błędne? Po pierwsze, proces autodysocjacji wody zależy od temperatury. Ponieważ jest to reakcja endotermiczna (rozpad cząsteczki wody na jony wiąże się z pochłanianiem ciepła), wzrost temperatury powoduje, zgodnie z regułą przekory, przesuwanie równowagi reakcji w stronę produktów. Wynika z tego, że w gorącej wodzie stężenie jonów H^+ jest wyższe niż w wodzie zimnej, a zatem gorąca obojętna woda ma $\text{pH} < 7$. Jak duże są to efekty? Ku zaskoczeniu – całkiem spore. Na wykresie przedstawiono pH wody w funkcji temperatury (rys. 2). Jak widać, w zakresie od 0 do 100°C zmiana pH obojętnej wody wynosi 1,5 jednostki. W temperaturze 250°C czysta woda pod ciśnieniem 25 MPa ma $\text{pH} = 5,5!$

Jak wspomniano, na aktywność jonów H^+ wpływa także obecność innych jonów w roztworze. Spróbujmy przeanalizować wpływ soli – chlorku sodu – na wartość pH. Chlorek sodu jest solą obojętną – oznacza to, że wprowadzony do wody nie ulega tzw. reakcji hydrolizy i nie zaburza równowagi między jonami H^+ i OH^- . Wprowadzenie do wody chlorku sodu powoduje jednak pojawienie się w układzie nowych jonów: kationów Na^+ i anionów Cl^- . Jony te wpływają na oddziaływania międzyjonowe w roztworze – można sobie np. wyobrazić elektrostatyczne oddziaływania między solwatowanym jonem H^+ a anionem chlorkowym. Ponadto jony te stanowią konkurencyjne centra solwatacji. Zależność pH od procentowego stężenia soli została przedstawiona na rys. 3. A zatem fizjologiczny roztwór soli (około 0,9%) będzie miał odczyn około 6,85, nadal pozostając obojętnym.

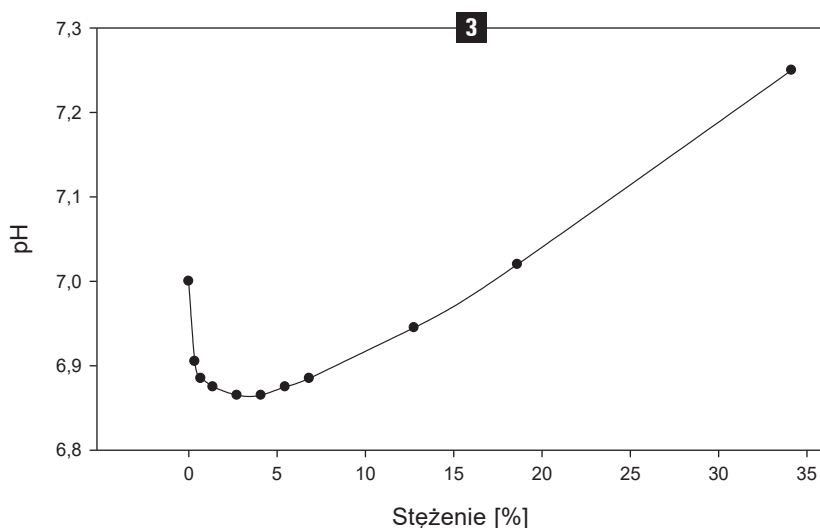
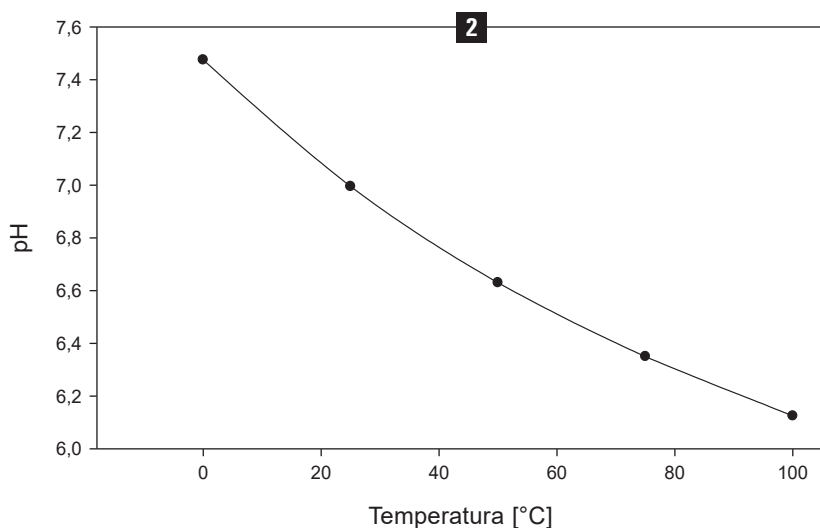
Rozpatrując obojętność i pH wody, nie bez znaczenia pozostaje fakt, że „czysta” woda w laboratorium ma zazwyczaj odczyn różny od 7, co niezmiennie budzi zdziwienie studentów. Najczęstszymi sposobami oczyszczania wody jest destylacja lub dejonizacja. Rutynowe procedury laboratoryjne nie izolują wody od powietrza w trakcie jej oczyszczania i po jego zakończeniu, zatem nasycy się ona dość szybko gazami atmosferycznymi i ewentualnymi zanieczyszczeniami obecnymi w atmosferze laboratorium. Wartość pH wody destylowanej wynosi około 4,5–5 jednostek. Jest to związane głównie z obecnością dwutlenku węgla w powietrzu. Gaz ten jest tlenkiem kwasowym, bezwodnikiem kwasu węglowego – w roztworach wodnych tworzy pewną ilość jonów H^+ :



które powodują obniżenie pH. Z tego powodu określenie „kwaśne deszcze” jest nieco mylące, gdyż każdy

Rys. 2
Zależność pH
wody od temperatury

Rys. 3
Zależność pH
roztworu chlorku sodu
od stężenia w 25°C





deszcz jest kwaśny, tyle że te w sąsiedztwie ośrodków przemysłowych – nieco bardziej. Wynika to z obecności antropogennych (tj. pochodzących z działalności człowieka) tlenków kwasowych – NO_x i SO_2 . Woda dejonizowana jest otrzymywana w dwuetapowym procesie. W pierwszym etapie woda jest pozbawiana większości zanieczyszczeń jonowych i organicznych w procesie odwróconej osmozy, polegającej na selektywnym przenikaniu cząsteczek H_2O przez membrany polimerowe. W drugim etapie woda jest przepuszczana przez złoża granulowanego polimeru zwanego jonitem. Na złożach jonitowych następuje wymiana wszystkich kationów obecnych w oczyszczanej wodzie na H^+ , anionów zaś – na OH^- . W teorii woda opuszczająca dejonizator powinna mieć $\text{pH} = 7$, z doświadczenia autorów wynika jednak, że jest najczęściej lekko zasadowa ($\text{pH} = 7,2-7,6$), czego powodem najprawdopodobniej jest niewychwytywanie przez jonit pewnej liczby jonów Na^+ (z warunku elektroobojętności roztworu wynika zatem pewien nadmiar jonów OH^- w wodzie dejonizowanej) (fot. 1).

Woda dejonizowana przechowywana w kontakcie z powietrzem szybko ulega zakwaszeniu na skutek rozpuszczania CO_2 . Otrzymywanie wody ultraczystej (głównie do zastosowań w przemyśle półprzewodnikowym) obejmuje kilkakrotną wymianę jonową i filtrację w układzie do odwróconej osmozy, sorpcję zanieczyszczeń na węglu aktywnym, utlenianie zanieczyszczeń organicznych przez naświetlanie UV-C (i ozonowanie), ultrafiltrację i usuwanie zanieczyszczeń gazowych z wykorzystaniem filtrów membranowych. Dawniej woda do specjalnych zastosowań była oczyszczana na drodze wielokrotnej destylacji w aparaturze kwarcowej i platynowej (bądź złotej) i wielogodzinnego wygrzewania w złotych kolbach przy stałym przepływie gazu szlachetnego.

Podsumowując, czysta woda jest obojętna, choć nie zawsze ma $\text{pH} = 7$, jednak w większości przypadków „czysta” woda używana w laboratorium nie jest ani obojętna, ani nie cechuje się „neutralnym pH ”.

Obojętna woda odsłona druga – czyli kto nie lubi wilgoci

Każdy pamięta zapewne ze szkolnych lekcji chemii pokaz reakcji sodu (lub innego metalu alkalicznego) z wodą – proces szybki, wręcz gwałtowny, często kończący się zapłonem metalu lub niewielkim wybuchem (fot. 2).

Wiązanie O-H jest wiązaniem mocnym (energia wiązania wynosi 463 kJ/mol), jednakże wiele substancji reaguje spontanicznie (i często gwałtownie) z wodą. W tabeli poniżej zestawiono przykłady związków „nie-lubiących” wody, często reagujących z nią w sposób energiczny.

Niektóre z powyższych reakcji miały lub mają znaczenie praktyczne, np. produkty hydrolizy TiCl_4 stosowano jako dym (niestety o właściwościach korozyjnych) podczas działań wojskowych (fot. 3), a reakcje

Fot. 1

Woda dejonizowana (po lewej) i destylowana (po prawej) z dodatkiem błękitu bromotymolowego – wskaźnika zmieniającego barwę z żółtej na niebieską przy pH około 6

Fot. 2

Reakcja metalicznego potasu z wodą

Grupa związków	Przykłady	Przykładowa reakcja
Metale reaktywne	Li, Na, K, Cs, Ca, Eu	$2\text{Cs} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CsOH} + \text{H}_2 \uparrow$
Wodorki metali	NaH, LiAlH_4	$\text{LiAlH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 4\text{H}_2 \uparrow$
Amidki, azotki, fosforki	NaNH_2 , Li_3N , Zn_3P_2	$\text{Zn}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{PH}_3 \uparrow$
Związki metaloorganiczne	CH_3MgCl , $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{C}_4\text{H}_{10} \uparrow$
Bezwodne halogenki niektórych metali	TiCl_4 , AlBr_3 , SnCl_4	$\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 \downarrow + 4\text{HCl} \uparrow$
Halogenki niemetalu	OPCl_3 , SiCl_4 , BF_3	$\text{OPCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl} \uparrow$
Bezwodniki i halogenki acylowe	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COCl	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$
Tlenki niektórych metali i niemetalu	SO_2 , P_2O_5 , Na_2O_2 , CaO	$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$



3

Fot. 3
Reakcja TiCl_4 z wodą
– zwróć uwagę na mgłę
złożoną z produktów
hydrolizy

nadtlenków z wodą stosowano do produkcji wody utlenionej.

Nie zmienia to faktu, że nieobojętność wody jest utrapieniem chemików i zmusza ich często do rygorystycznego i kłopotliwego utrzymywania reagentów w warunkach bezwodnych. Przez lata opracowano wiele sposobów przechowywania substancji wrażliwych na wodę – butelki ze specjalnymi zamknięciami (fot. 4), ampule (fot. 5), izolowanie materiałów pod warstwą nafty lub oleju mineralnego itd. Prowadzenie badań z takimi reagentami jest jeszcze bardziej kłopotliwe, gdyż wymaga stosowania skrzyń rękawicowych (tzw. glove boxów), linii argonowo-próżniowych i innych technik. Często przygotowanie do pracy, w tym osuszenie rozpuszczalników i aparatury, pochłania więcej czasu niż właściwy eksperyment. Niestety, substancje gwałtownie reagujące z wodą były również przyczyną wielu wypadków w laboratoriach i są utrapieniem strażaków w przypadku pożarów pracowni i zakładów chemicznych.

Oczywiście reaktywność wody nie sprowadza się do reakcji gwałtownych, jednakże te powolne również stanowią spory problem, by wspomnieć korozję elektrochemiczną lub hydrolizę substancji aktywnych leków w preparatach złożonych.



4

Fot. 4
Butelka zabezpieczona
membraną silikonowo-
teflonową (tzw. septą),
chroniącą zawartość
opakowania przed wilgocią
i tlenem z powietrza,
umożliwiającą pobieranie
reagentów za pomocą
strzykawki (w butelce
znajduje się bezwodny
dimetylosulfotlenek – DMSO)

Należy jednak podkreślić, że hipotetyczna obojętność wody wykluczałaby życie na Ziemi – niemożliwa byłaby fotosynteza, hydroliza składników pokarmowych (lipidów, białek, cukrów) i wiele innych procesów biochemicznych. Jednakże większa reaktywność cząsteczek wody powodowałaby całe mnóstwo procesów niekorzystnych – np. łatwe tworzenie wolnych rodników bądź spontaniczną, niepożądaną reaktywność wody z biomolekułami.

Zatem, na całe szczęście, woda obojętna (chemicznie) nie jest.

Obojętna woda odsłona trzecia – o krok od hochsztaplerstwa

Należy podkreślić z całą mocą: woda (jako cząsteczka) jest obojętna. Oczywiście może ulegać rozpadowi na jony (patrz odsłona pierwsza), jednak przestaje

wówczas być wodą. Jony powstałe z cząsteczki wody w wyniku oderwania (H_2O^+) bądź przyłączenia elektronu (H_2O^-) są nietrwałe. Oderwanie elektronu z cząsteczki wody wymaga dostarczenia energii w ilości 1220 kJ/mol. Łatwiej zmusić wodę do przyłączenia elektronu, energie niezbędne do przeprowadzenia tego procesu są o rząd wielkości mniejsze. Zjonizowana woda (pomijając laboratoria naukowe) występuje w przestrzeni kosmicznej, np.: pyłe międzygwiazdny lub warkoczach komet. Wykrywają ją radioastronomowie na podstawie charakterystycznych sygnałów w paśmie GHz i THz.

Temat „zjonizowanej wody” jest gorąco dyskusyjny w kręgach „medycyny” alternatywnej, a wykorzystujący ludzką łatwowierność hochsztaplerzy oferują przeróżne systemy produkcji „wody zjonizowanej” („wody alkalicznej”, „wody żywej”), mającej rzekomo zbawienny wpływ na ludzki organizm. Pojawiające się pseudonaukowe wyjaśnienia jej działania obejmują „obecność wolnych elektronów” lub „wzbogacenie w grupy OH^- ”. Należy jednak podkreślić, że fizyka i chemia nieubłaganie obnaża te rewelacje – roztwór jako całość musi pozostawać elektrycznie obojętny, a wolne elektrony są silnymi reduktorami. W efekcie wolne elektrony natychmiast reagują z jonami hydroniowymi, w wyniku czego powstaje woda i wodór, a „wzbogacenie” wody w jony OH^- musi towarzyszyć obecność przeciwjonów (kationów). Stąd miłośnicy medycyny alternatywnej powinni się zastanowić, czy nie prościej pić wodę z dodatkiem „kreta” do udroźniania rur...

Wnioski są proste – woda jest obojętna, choć można ją zjonizować (pytaniem filozoficznym pozostaje, czy nadal jest wodą). Zjonizowana woda jest jednak bytem nietrwałym i wszelkie cudowne preparaty „wody żywej” należy włożyć między bajki.

Obojętna woda – tytułem podsumowania

Właściwości wody, często na pierwszy rzut oka nie logiczne lub zaskakujące, determinują możliwość istnienia życia na Ziemi i szereg procesów zachodzących w naszym otoczeniu. Problem obojętności wody jest zagadnieniem złożonym, zależnym od kontekstu pytania i charakteru zagadnienia fizykochemicznego, które rozważamy, a odpowiedź może być zarówno twierdząca, jak i przecząca. Woda – niby wszystkim doskonale znana, kryje jednak wiele tajemnic i niespodzianek i zasługuje na głębszą uwagę. ■



5

Fot. 5
Ampuła szklana z cezem
– metalem gwałtownie
reagującym
z wilgocią i tlenem