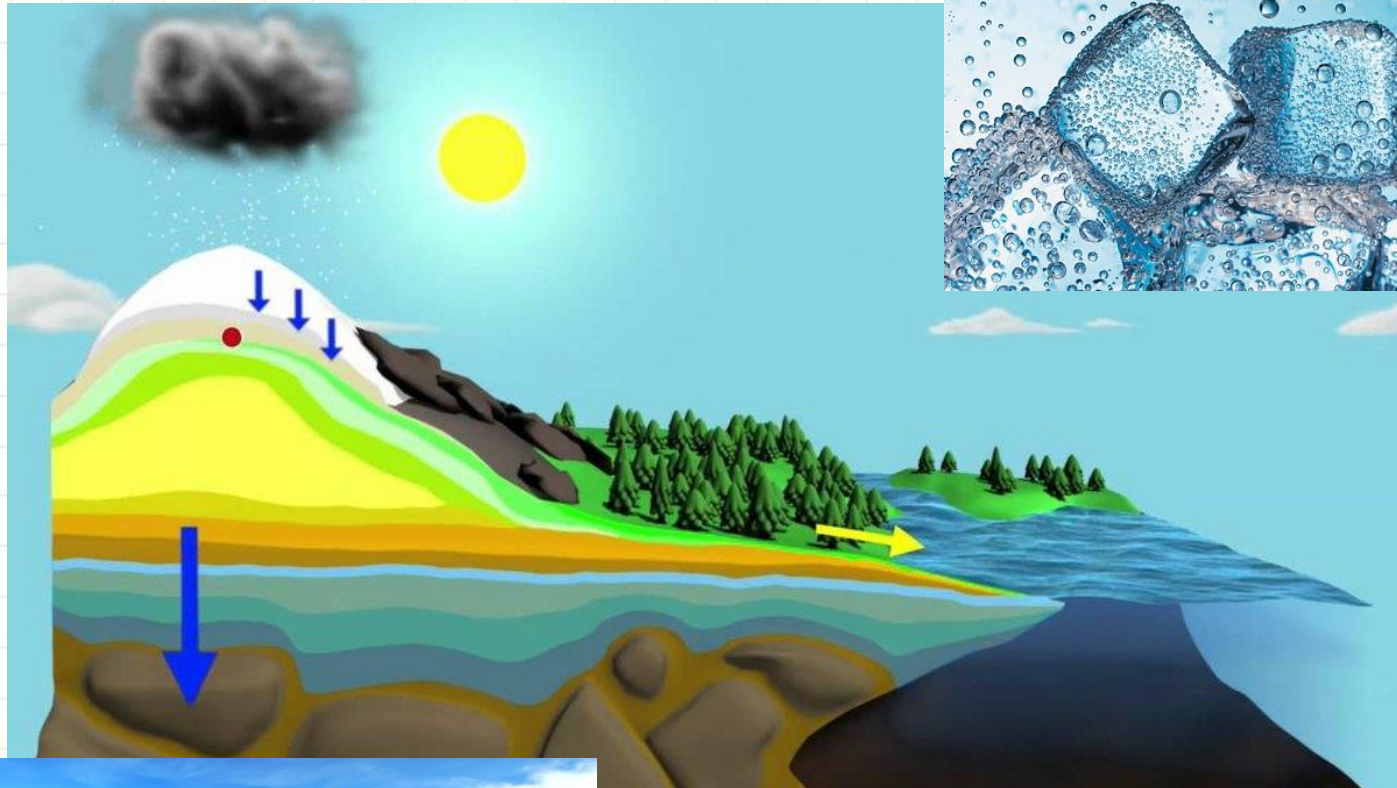




# VODA – SLOUČENINA PLNÁ PŘEKVAPENÍ

Iveta Třísková

# Voda



Zemský povrch je tvořen ze 70% z vody a 30% souše.

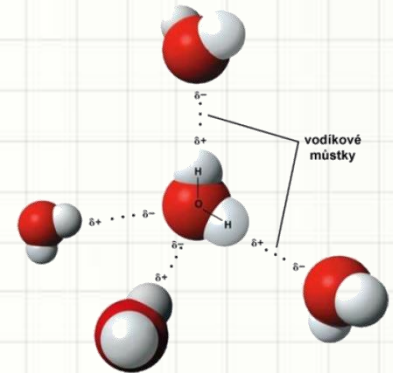
Lidská bytost je tvořena ze 70% z vody a 30% sušiny

# Voda

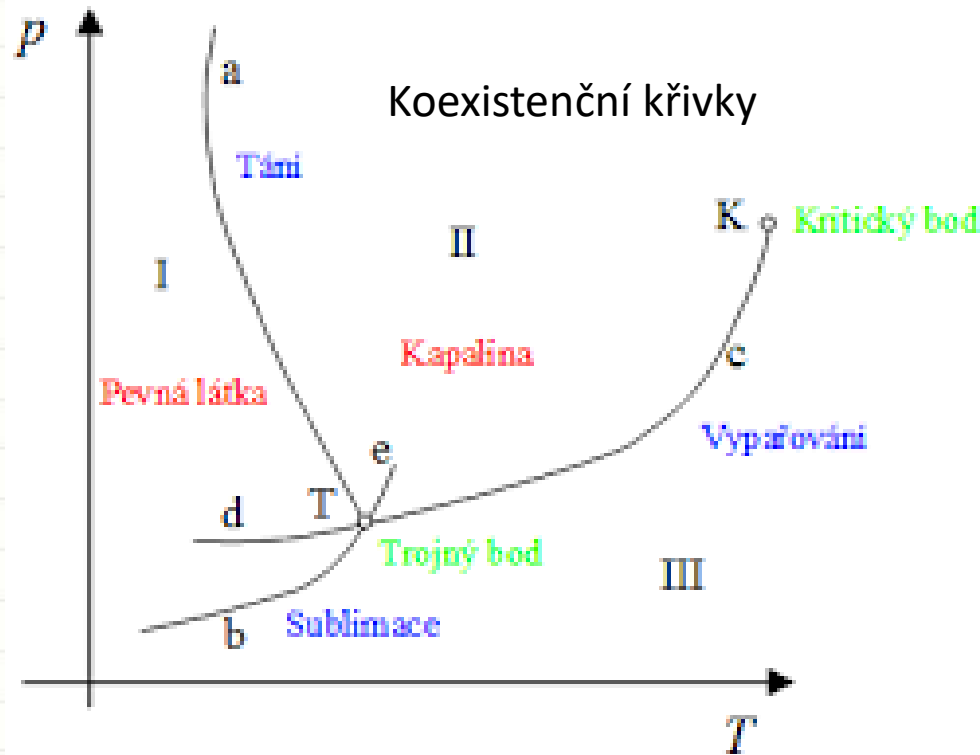
- **voda jako prostředí a rozpouštědlo**: chemická sloučenina nejvíce zastoupena v organismu (krev 93, svalová tkáň 76 a mozek 70 hmot. % vody); v organismu plní několik funkcí
- **voda jako rozpouštědlo** → molekulární rozptýlení látek v celém organismu
- **voda jako fyziologické prostředí** → díky své velké hodnotě permitivity utlumuje velikost elektrostatických interakcí
- **voda jako prostředí**, v němž probíhají chemické i fyzikální pochody; některých chemických pochodů se sama účastní (např. hydrolýza), je konečným produktem oxidace substrátů
- **voda jako důležitý parametr tvorby struktur** → vzájemné působení mezi vodou a biologickými makromolekulami → prostorová uspořádání nezbytná pro biologickou aktivitu těchto makromolekul (hydratace hydrofilních skupin na povrchu; hydratace hydrofobních skupin uvnitř molekuly)
- **voda jako důležitý strukturní parametr** → vyplňování struktur a transport

# Fyzikálně chemické vlastnosti vody

- velká tepelná kapacita – při produkci stejného množství tepla, v důsledku probíhajících životních pochodů dochází k relativně malému zvýšení teploty
- 2 – 4x větší tepelná vodivost → rychlá výměna tepla mezi buňkami i okolím
- vysoké molární výparné teplo (43,704 kJ/mol) → vypařováním vody se organismus zbavuje velkého množství tepelné energie
- vysoká hodnota relativní permitivity (78,5 při 298 K)
- podchlazená voda se při zahřívání smršťuje (zmenšuje svůj objem); roste index lomu
- horká voda při zahřívání expanduje, roste její stlačitelnost a index lomu klesá
- anomálie vody – maximální hustota při teplotě +4°C
- bipolární molekuly vody vytvářejí mezi sebou **vodíkové můstky** a tím vznikají shluky (clusters) molekul



# Fázový diagram vody



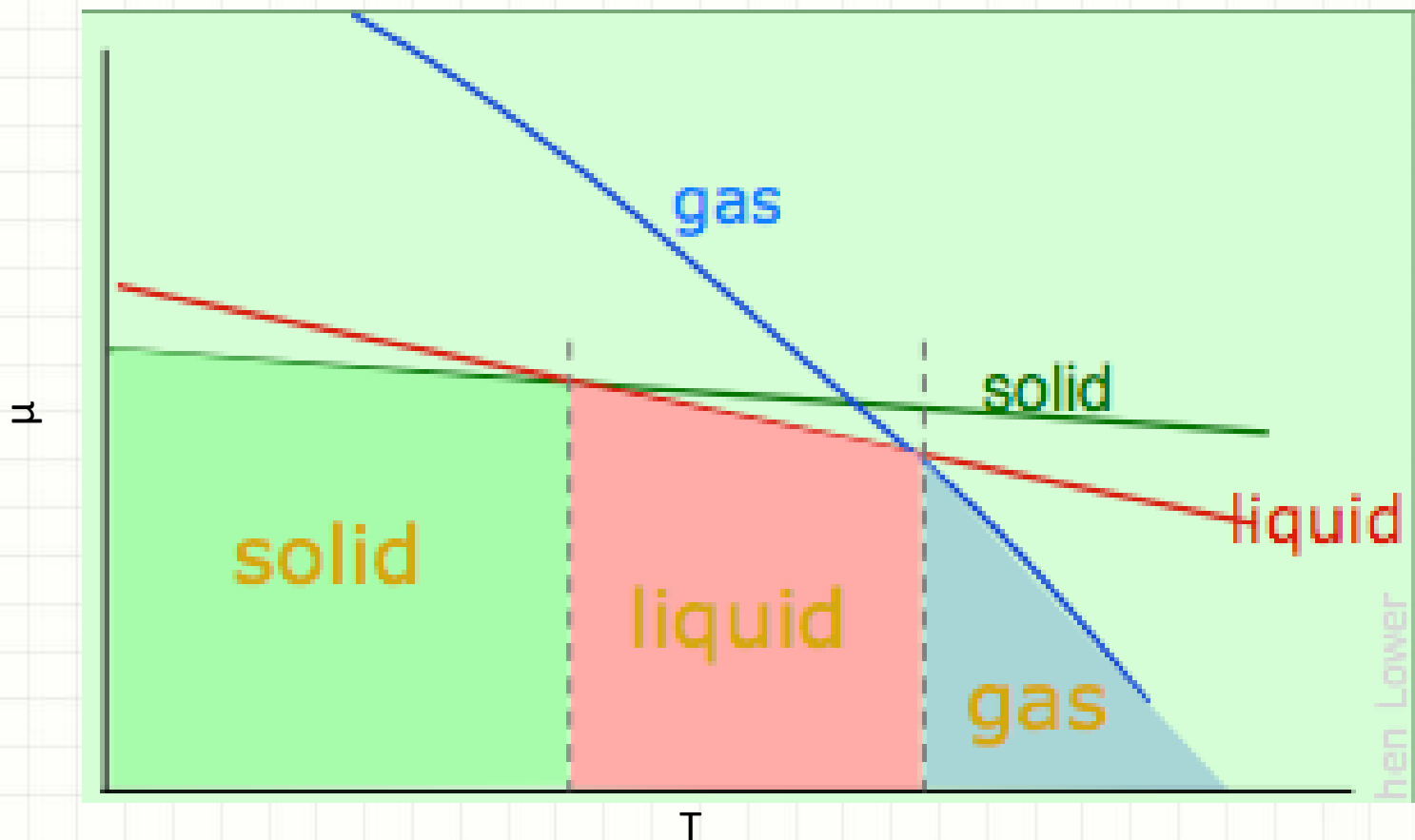
Chemický potenciál  $\mu$

V našich úvahách vycházíme z molární Gibbsovy energie  $G_m = \mu$

V rovnováze je chemický potenciál látky stejný ve všech částech vzorku, bez ohledu na počet přítomných fází

**Kritérium fázové rovnováhy**

# Termodynamické aspekty fázových přechodů



Chemický potenciál látky klesá se vzrůstající teplotou úměrně velikosti její molární entropie

Fáze s nejnižším chemickým potenciálem při dané teplotě, je při této teplotě tou nejstabilnější fází

# Clapeyronova rovnice


Jsou-li fáze  $\alpha$  a  $\beta$  v rovnováze, platí:  $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$

Změny chemických potenciálů fází  $\alpha$  a  $\beta$  se musí rovnat a lze psát:

$$d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$$

$$dG = -SdT + VdP \text{ a } d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$-S_m(\alpha) dT + V_m(\alpha) dp = -S_m(\beta) dT + V_m(\beta) dp$$


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V}$$

Clapeyronova rovnice

Směrnice koexistenčních  
křivek

## Koexistenční křivka pevná fáze-kapalina

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V}$$

Tání je doprovázeno změnou molární enthalpie  $\Delta_{fus}H$

## Koexistenční křivka kapalina-pára

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V}$$

Výparná entropie při teplotě T je rovna  $\Delta_{vap}H/T$

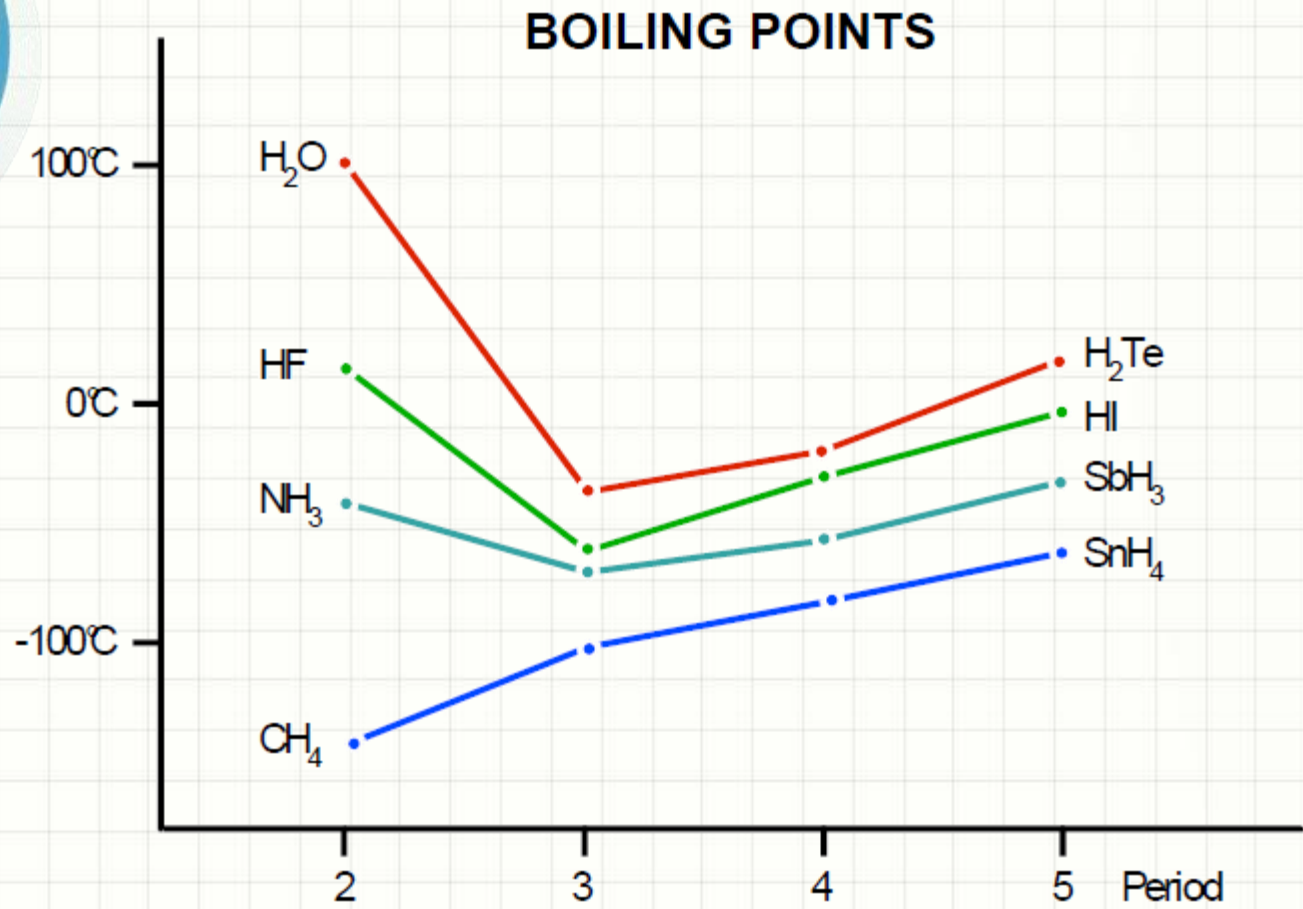
Jelikož molární objem plynu je mnohem větší než molární objem kapaliny, lze psát  $\Delta_{vap}V \approx V_m(g)$  a  $V_m(g) = RT/p$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(RT/p)} \longrightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

**Clausiova-Clapeyronova rovnice**

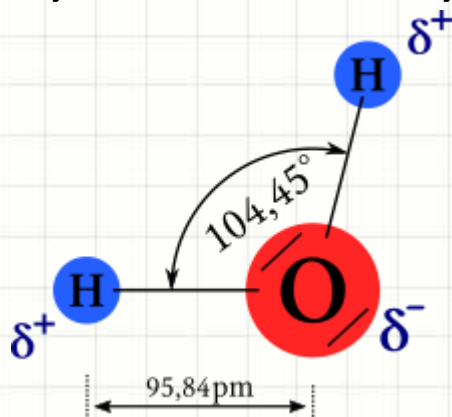


# Vodíková vazba

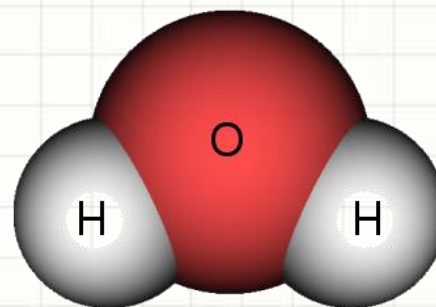


# Molekula vody

- Tvarově jednoduchý velmi dynamický útvar – výměna vodíkových atomů s okolními molekulami



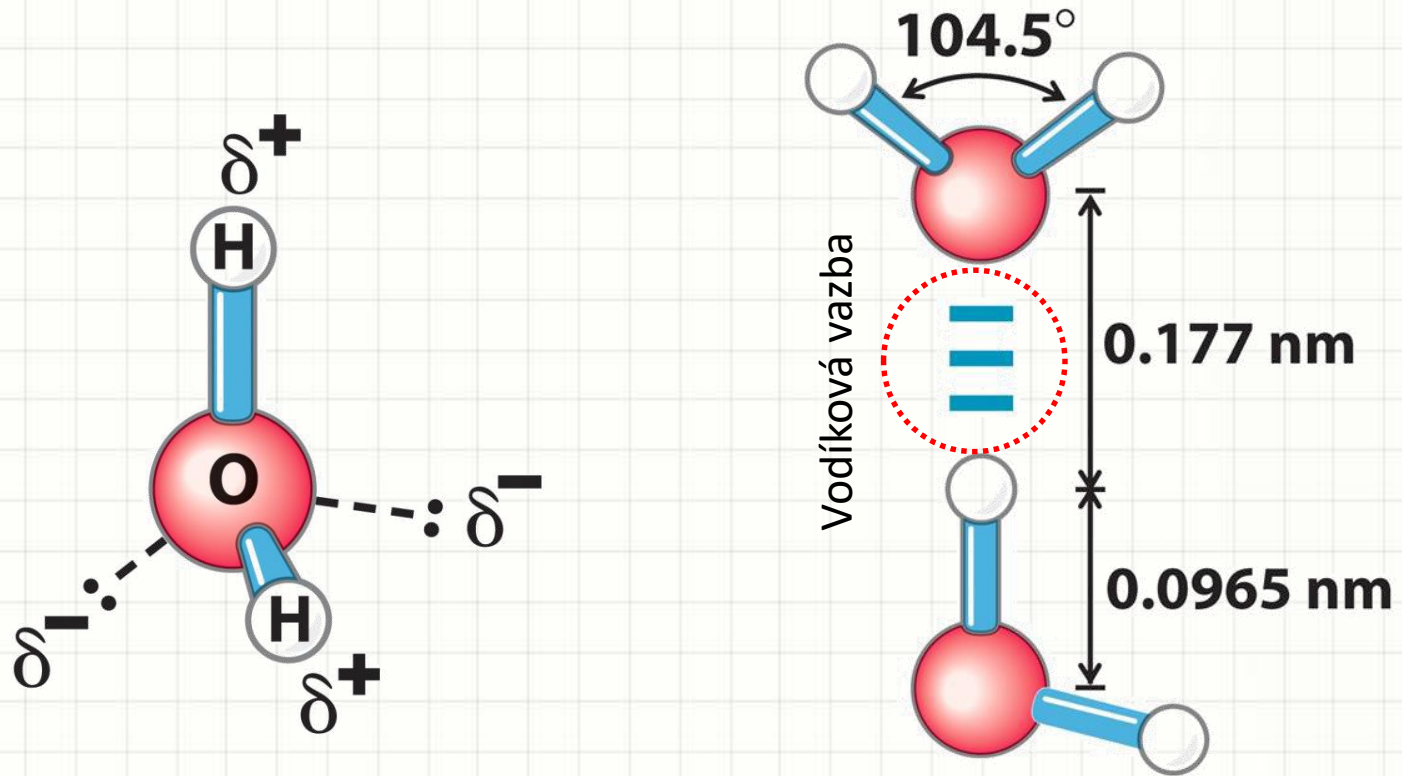
Izolovaná molekula  
(H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>17</sup>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O)



Délka vazby O-H od 0,957 do 1,00 Å  
Úhel H-O-H od 104,52 do 109,5°

fáze	Délka vazby O-H (Å)	Úhel H-O-H
plynná	0,95718	104,474°
kapalná	0,991 (1,01)	105,5°/108,4°
pevná		106,6°

# Struktura vody



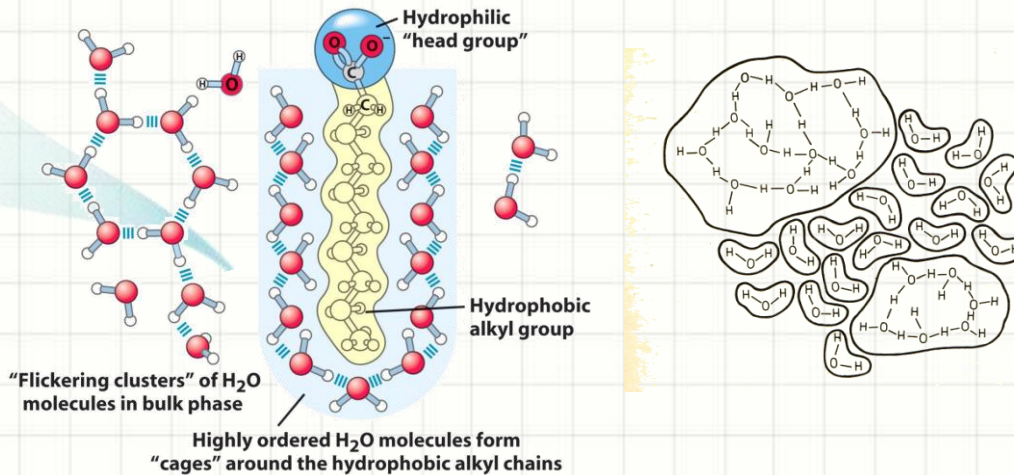
D. L. Nelson, M.M. Cox: Lehninger Principles of Biochemistry, 4th edition, W.H. Freeman and Company, 2005

# Kapalná voda

✓ Navrženo několik modelů struktur vody

## 1) Frank a Wen – model „flickering cluster“

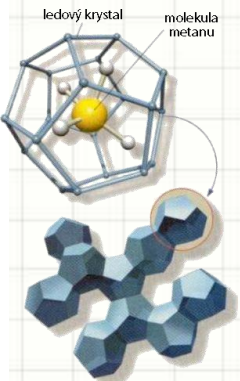
**Klastry** – skupiny vzájemně spojených molekul vody (dle Némethyho a Sheragy obsahuje cca 57 molekul vody)



Schematické znázornění vzájemně spojených molekul vody v klastrech (ohrazené oblasti), mezi kterými se nalézají volné molekuly vody

## 2) Pauling – model „water hydrate“ (na základě studia vody pomocí X ray) – voda se skládá z labilních struktur, podobným **klatrátům** (molekuly vody se zde vyskytují v rozích pětiúhelníkových dvanáctistěnů, jejichž středy tvoří rohy krychle; cca 46 molekul)

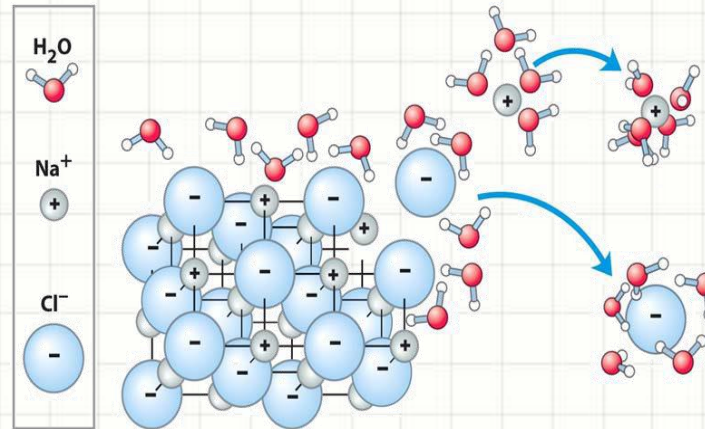
**Klatráty** – krystalické sloučeniny vzniklé vřazením cizí molekuly do dutiny krystalové mříže hostitelské látky



# Voda jako rozpouštědlo

**A) Rozpouštění iontových sloučenin** - pochod, při kterém jsou pozitivně a negativně nabité ionty, vyskytující se v mřížce od sebe vzájemně oddalovány v důsledku silného elektrostatického přitahování s dipóly vody – vznik hydratovaných iontů

Water dissolves many crystalline salts by hydrating their component ions. The NaCl crystal lattice is disrupted as water molecules cluster about the Cl and Na ions. The ionic charges are partially neutralized, and the electrostatic attractions necessary for lattice formation are weakened



$$F = \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r^2}$$

Síla iontových interakcí

**Hydratace** i jako chemická reakce mezi iontem a vodou vedoucí ke vzniku koordinační sloučeniny

Při hydrataci iontů jsou v hydratační sféře předpokládány tři oblasti:

- 1) **Vnitřní vrstva** – molekuly vody jsou vzájemně pevně orientovány na povrchu iontu (jejich struktura je uspořádanější než v samotné vodě)
- 2) **Další vrstva** – ion ruší vodíkové vazby mezi molekulami vody – porušení struktury
- 3) **Vnější vrstva** – struktura „vázané“ vody přechází na strukturu „volné“ vody

# Voda jako rozpouštědlo

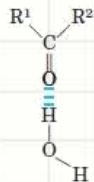
✓ Rozdílná působnost iontů v hydratačních vrstvách

• ionty  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  - uplatňují se v první vrstvě a působí ve smyslu zpevnění struktury vody

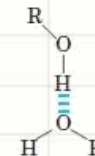
• ionty  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  - uplatňují se především ve druhé vrstvě a působí ve smyslu rušení struktury vody

**B) Rozpouštění nenabitých polárních molekul** (anorganické i organické sloučeniny) tvorba vodíkových můstků s polárními funkčními skupinami (hydroxylové skupiny cukrů a alkoholů, karboxylové skupiny aldehydů a ketonů...)

Between the carbonyl group of a ketone and water



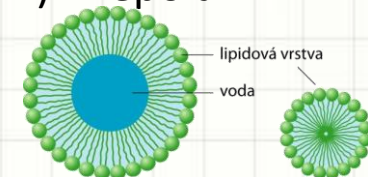
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



**C) Sloučeniny obsahující pouze nepolární hydrofobní skupiny** se ve vodě nerozpouštějí

**D) Amfipatické látky** – obsahují v molekule polární (hydrofilní) i nepolární (hydrofobní) skupiny. PŘ.: mastné kyseliny a polární lipidy

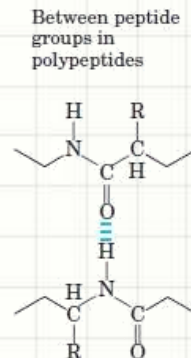
✓ Tvorba micel



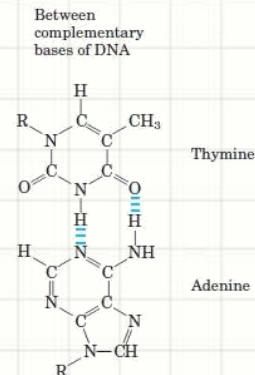
# Voda jako rozpouštědlo

## ⓓ Amfipatické látky – bílkoviny a nukleové kyseliny

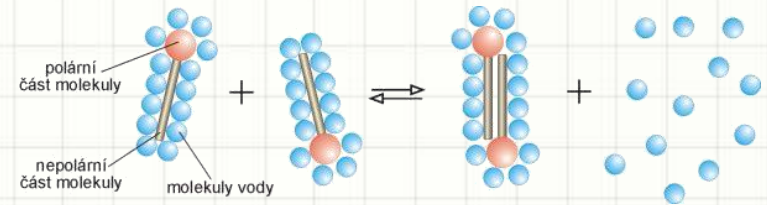
- ✓ **Bílkoviny:** důležitá role (polárních) nabitých skupin  $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3^+$  imidazolium při vazbě vody na bílkovinu



- ✓ **Nukleové kyseliny:** fosfátové skupiny jsou primárním místem hydratace



# Hydrofobní interakce



- Klíčový význam pro stabilitu bílkovinné molekuly
- Dnes stále předmětem výzkumu
- Podstata – jedním z partnerů v těchto interakcích je voda
- **Aminokyseliny (AMK) s hydrofobním postranním řetězcem :** fenylalanin, leucin...
- **AMK s hydrofilním postranním řetězcem:** kyselina glutamová, asparagová, lysin...
- Pokusy s jednoduchými sloučeninami – tendence hydrofobních sloučenin vytvářet ve vodě agregáty (snížení kontaktu s „nepřátelským“ rozpouštědlem, vytvoření termodynamicky stabilních struktur)
- Bílkoviny : hydrofobní AMK soustředěny uprostřed klubka (globule) – vytváří zde tzv. **hydrofobní jádro** („hydrophobic core“)



# Co jsou hydrofobní interakce a jak jsou řízeny?

- Tři základní přístupy:
- 1) **hydrofobita** – přenos nepolární sloučeniny do vodného roztoku; hydrofobní je ta částice, která dává přednost nepolárnímu prostředí před vodným
- 2) **hydrofobita** – přenos nepolární sloučeniny do vodného prostředí pouze tehdy, pokud se přitom pozoruje charakteristická teplotní závislost termodynamických veličin
- 3) **hydrofobita** vztahována k určitým typům modelů, jejichž obecným rysem je vyšší uspořádanost molekul vody v okolí molekul rozpuštěné látky

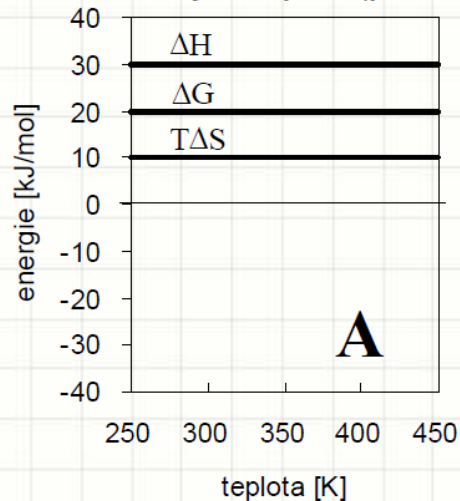
# Teplotní závislost hydrofobních interakcí – jak se liší od normálních roztoků?

- Vycházíme z formulace **ad 2)**
- Představa ideálního roztoku – kapalně složky A a B, při mísení A do B nedochází k výrazné změně struktury kapaliny B a energie interakce dvojic molekul A-A, A-B a B-B jsou stejné
- Většina systémů odlišná od ideálního chování: extrémní případ dvě nemísitelné kapaliny A a B - Gibbsova energie přenosu B do A ( $\Delta G > 0$ ) má velký kladný enthalpický člen ( $\Delta H$ ) vyšší než entropický ( $T \Delta S$ ) (je kladný vždy) – viz. obrázek A  $\rightarrow$  malá změna tepelné kapacity  $c_p \rightarrow$  změna enthalpie a entropického členu nezávisí na teplotě; ani změna Gibbsovy energie na teplotě nezávisí.

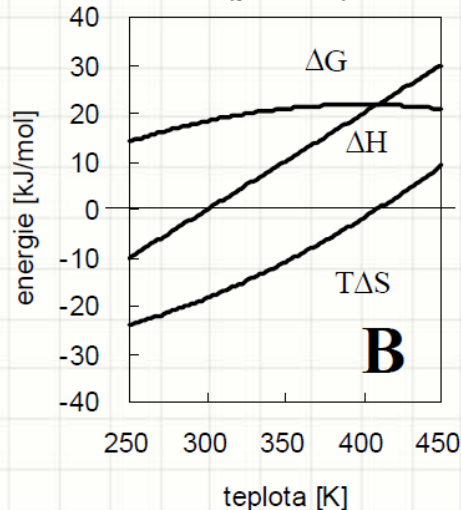
# Schematické znázornění

- ▶ charakteristickým rysem je velká hodnota  $\Delta c_p$  přenosu nepolární sloučeniny do vody

mísení dvou „jednoduchých“ málo mísitelných kapalin (panel A)



mísení oleje s vodou (panel B)



Kodlíček, M.; Kárpáček, V.; Blošinská chemie, Academia, 2000.

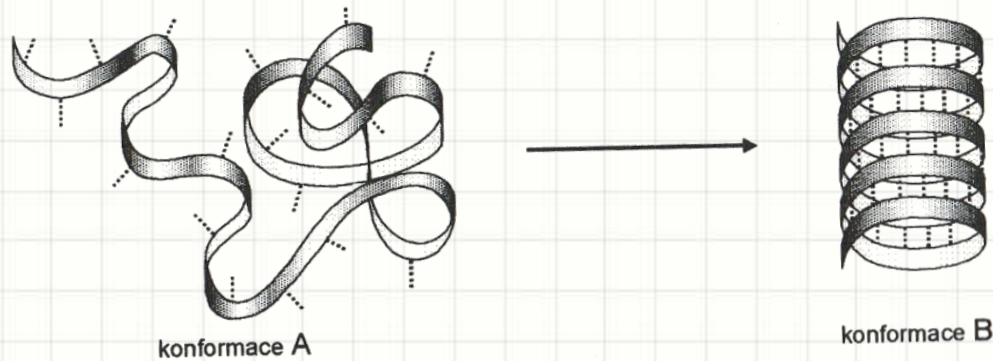
Schematické zobrazení teplotní závislosti energetických veličin pro mísení dvou jednoduchých málo mísitelných kapalin (panel A) a pro mísení oleje (nepolární sloučenina) s vodou (panel B)

**Panel A:** malá změna tepelné kapacity ( $\Delta c_p$ )  $\rightarrow$  změna enthalpie a entropického členu nezávisí na teplotě; ani změna Gibbsovy energie na teplotě nezávisí.

**Panel B:** velká a kladná změna tepelné kapacity  $\rightarrow$  závislost změn enthalpie a entropie na teplotě, hodnota  $\Delta G$  se s teplotou mění nelineárně-prochází maximem a na obě strany klesá; při 140 °C (minimální rozpustnost nepolární látky ve vodě) – nejpozitivnější  $\Delta G$  – největší hydrofobita

# Hydrofobní interakce

- I polární skupiny (peptidová vazba) se mohou podílet na vzniku hydrofobní vazby



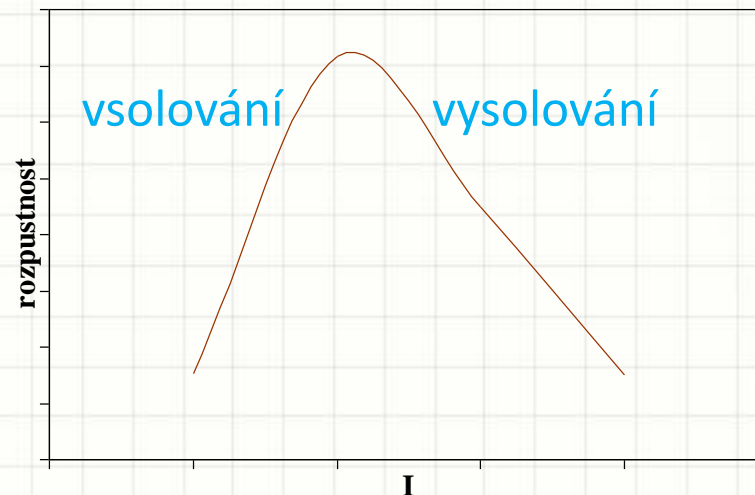
Poly  $-L - Ala$  (viz. schéma)-homopolymer tvořen opakující se sekvencí  $[(-NH - CH(CH_3) - CO -)]$ , kde skupiny  $>C=O$  a  $>NH$  jsou partnery pro vznik vodíkových můstků (neuspořádaná konformace **A**). Může také vzniknout  $\alpha$  - helikální struktura (konformace **B**), kde  $>C=O$  a  $>NH$  jsou vysyceny tvorbou intramolekulárních vodíkových můstků

# Hydratace bílkovin

- Na povrchu molekuly bílkovin v bezprostředním kontaktu s rozpouštědlem jsou a) nabitě funkční skupiny; b) nenabitě struktury → různé části povrchu biopolymeru jsou solvatovány/ hydratovány odlišným způsobem
- **Hydratační obal bílkovin** – existuje vždy; část této vody vázána mimořádně pevně – nelze ji odstranit bez nevratné destrukce nativní struktury bílkoviny; další podíl vody vázán méně pevně; všechna vázaná voda má však charakteristiky, kterými se liší od čistého rozpouštědla – dvojrozměrná síť molekul vody propojených vodíkovými vazbami, která obepíná molekulu bílkoviny a začleňuje do sebe i klastry vody v některých oblastech. Vodíkové vazby v síti jsou pevnější a mají delší dobu života než tyto vazby ve vzdálenějším okolí
- **Hydratační obal** je klíčový pro biologickou funkci bílkovin (konformační flexibilita)
- **Voda v krystalech bílkovin** – 30 až 50% hmotnosti krystalu; nezbytná pro udržení struktury; chová se jako kapalná → difuze malých molekul do dutin krystalů bílkovin

# Vsolování a vysolování bílkovin

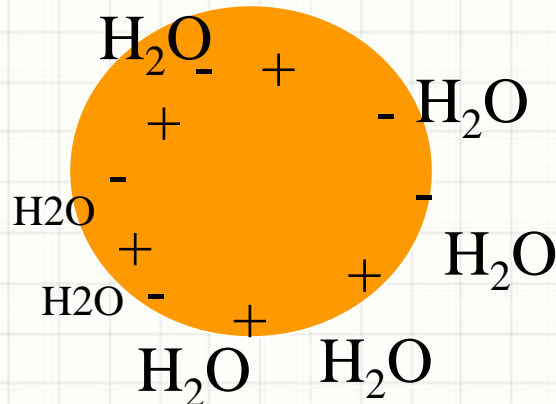
- Rozpustnost bílkovin ve vodě lze ovlivnit přidavkem rozpustné soli
- Závislost rozpustnosti bílkovin na koncentraci přídavné soli prochází maximem
- **Vsolování** – první vzestupná větev, kdy se bílkovina více rozpouští
- **Vysolování** - když křivka dosáhne maxima, začíná s dalšími přidavky soli rozpustnost bílkoviny klesat a při vysoké koncentraci soli → bílkovina z roztoku vypadne; používá se pro frakcionaci lidského séra, izolaci bílkovin



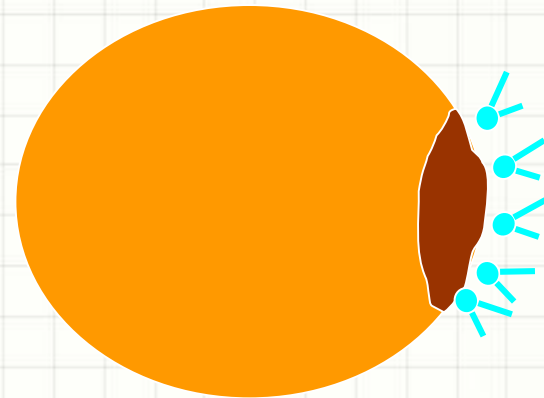
# Vsolování a vysolování bílkovin

- Na začátku bílkovina v čisté vodě → navázání iontů přidávané soli → změna náboje molekuly bílkoviny a změna hydratačního obalu → hydrofilisace molekuly bílkoviny → roste rozpustnost až do té doby, než je v roztoku tak velké množství volné soli, že začíná kompetice mezi jejími ionty a bílkovinou o molekuly vody pro hydratační obal → částečná ztráta hydratačního obalu ve prospěch anorganických iontů, zesílení interakcí bílkovina – bílkovina → precipitace (vysolení bílkoviny)

**Vsolování**



**Vysolování**

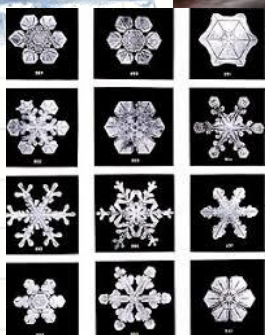


# Vsolování a vysolování bílkovin

- **Vsolování** – náboj bílkoviny  $z^+$  kompenzován anionty  $X^-$ ; v roztoku se ustavuje rovnováha  $PX_z \leftrightarrow P^{z+} + zX^-$ ;
- termodynamická rovnovážná konstanta: 
$$K_r = \frac{a_{pz} + (a_{x^-})^z}{a_{pxz}}$$
- Součin rozpustnosti:  $S_{bílka} = a_{pz} + (a_{x^-})^z$
- **Vysolování** – lze použít semiempirický vztah:  $\log c_s = \log c_s^0 - K_s I$
- **Franz Hofmeister** (konec 19.stol.) – sestavení řady aniontů a kationtů dle jejich vysolovacího účinku:
- **Anionty se stejným kationtem:**  $SO_4^{2-} > F^- > IO_3^- > NO_2^- > Br^- > NO_3^- > I^- > CNS^-$
- **Kationty se stejným aniontem:**  $Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Cs^+$
- Vysolovací účinek soli závisí více na aniontu než kationtu
- **Pro vysolování bílkovin:**  $Na_2SO_4 > (NH_4)_2SO_4 > NaCl > CaCl_2$
- Nejběžnější vysolovací činidlo pro srážení bílkovin → **síran amonný**



# Kapalná voda a led



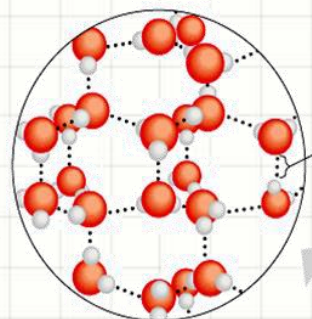
$$\epsilon_r = 3,1$$

## Základní forma ledu (Ih)

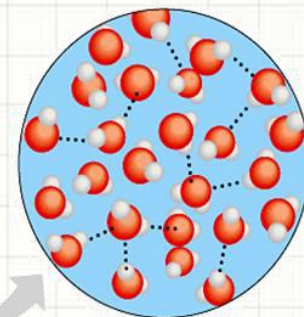
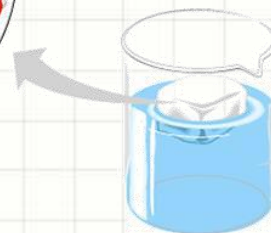
- šesterečná struktura;
- 4 vodíkové vazby
- $107^\circ$  (úhel H-O-H)
- „ledové pravidlo“ – orientace molekul;
- defekty krystalové mřížky ledu

## Kapalná voda

- přesný model není znám
- určité pravidelné struktury - klastry
- strukturovaný soubor dipólů
- dynamika obměny vodíkových vazeb
- v řádu nanometrů nehomogenní



$$\epsilon_r = 81$$



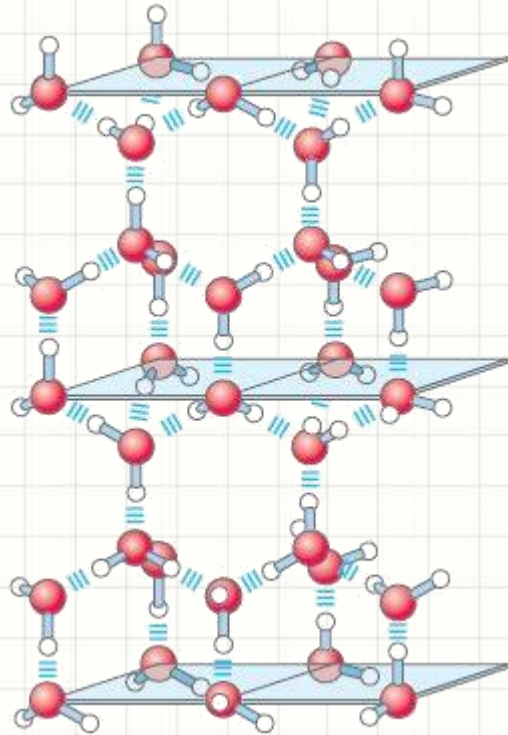
# Hustota vody a ledu

**Hustota vody souvisí s tepelným kmitáním molekul.**

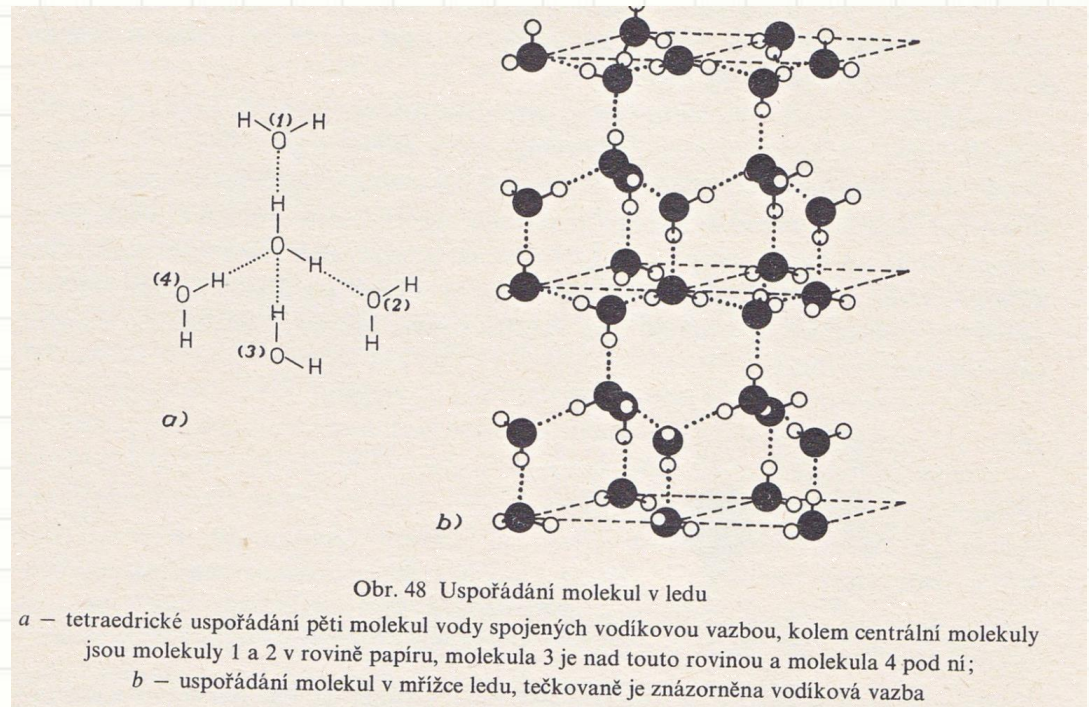
Při vyšší teplotě jim kinetická energie umožňuje intenzivnější chaotický pohyb (piko s), překonávají energeticky nevhodnější vzdálenosti doporučené rozložením elektrostatických sil jejich polárních částí. V kapalně vodě tak dochází k bližším kontaktům, než odpovídá konstelaci s nejnižší potenciální energií systému. Z hlediska statistiky jsou **nejmenší mezimolekulární vzdálenosti při teplotě 4 °C**, kdy má voda nejvyšší objemovou hustotu. Když při teplotě 0 °C, za normálního tlaku 1 atmosféry (101,325 kPa = 760 Torrů) průměrná energie molekul klesne na úroveň energie vodíkové vazby, začnou být vodíkové můstky stabilnější, tepelný pohyb je ohrožuje méně.

**Tvoří se krystalizační jádra** – shluky do pravidelné struktury se spojujících molekul, kde je každá přes vodíkové můstky připoutána ke čtyřem dalším. Krystalizační jádra vznikají zejména na kontaktu s povrchem cizorodé pevné látky, což mohou být mikroskopická zrníčka různých nečistot. Tyto zárodky pak postupně rostou do celého objemu kapaliny - vzniká led. Symetrie jeho vnitřní struktury ho řadí do šesterečné (hexagonální) krystalografické soustavy. Protože je v ledu podstatná většina molekul uvězněna vodíkovými můstky do energeticky sice nejvýhodnější, ale prostorově dosti rozvolněné formace, má menší objemovou hustotu než kapalně skupenství.

# Struktura ledu



**Struktura ledu:** nejobvyklejší krystalická forma ledu – každá molekula vody obklopena čtyřmi jinými molekulami vody



D. L. Nelson, M.M. Cox: Lehninger  
Principles of Biochemistry, 4th edition,  
W.H. Freeman and Company, 2005

# Erasto Mpemba efekt

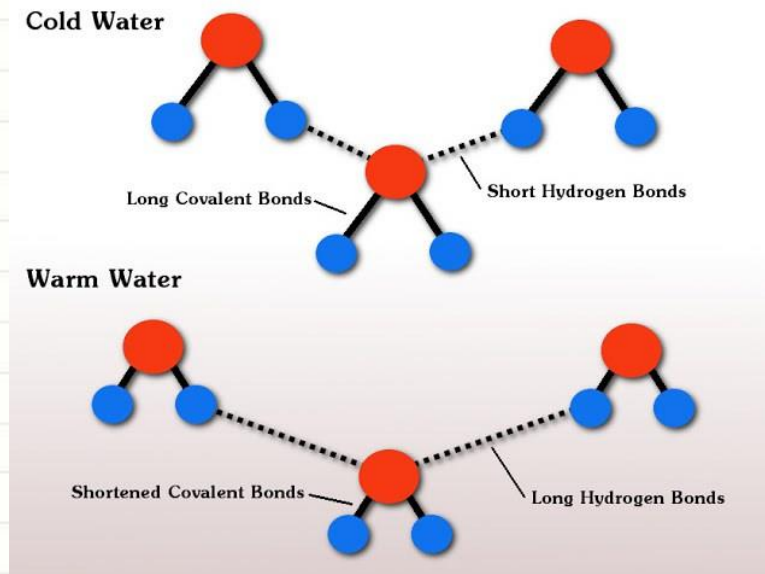
I když se nám někdy může zdát, že fyzikální jevy kolem nás jsou už dostatečně prozkoumány, přesto i zdánlivě jednoduché věci, či otázky mohou vést k neočekávaným odpovědím.

## Zmrzne dřív horká nebo studená voda?

Většina odpovědí by asi byla, podle selského rozumu, že nejprve zmrzne ta chladná. Na první pohled absolutně primitivní chyták trápí vědce už několik staletí. Lámali si na něm hlavy i tací velikáni jako Aristoteles, Francis Bacon nebo René Descartes, bohužel marně. Jednoznačné odpovědi jsme se nedočkali a vypadá to, že na nás nečeká ani dnes.

Jediný kdo doopravdy prokázal, že teplá voda zmrzne oproti studené rychleji byl tanzanský středoškolák **Erasto Mpemba**. **Právě on při svých experimentech se zmrzlinou na tento fenomén nečekaně přišel.**

# Erasto Mpemba efekt



Před ohřevem vody jsou molekuly vody blízko sebe a tlačí proti sobě. Vodivé kovalentní vazby každé molekuly vody se roztahují a uchovávají energii. Když je voda ohřátá, má menší hustotu a molekuly vody se začínají oddalovat. Slabé vazby mezi molekulami se roztahují. Toto protahování nebo pohyb molekul vody dovolí kovalentním vazbám uvolnit a vzdát se energie – jejich tepla. Teoreticky to vede k ochlazení, takže teplá voda se ochlazuje rychleji než studená voda a za všech správných podmínek jí umožňuje zmrznout rychleji než studená voda.