

ОБЩАЯ ОКЕАНОЛОГИЯ

Физические свойства воды

Происхождение гидросферы

Откуда появилась вода в океане?

1 Существовала изначально

Вода - одна из основополагающих субстанций (*Древний мир и античность*)

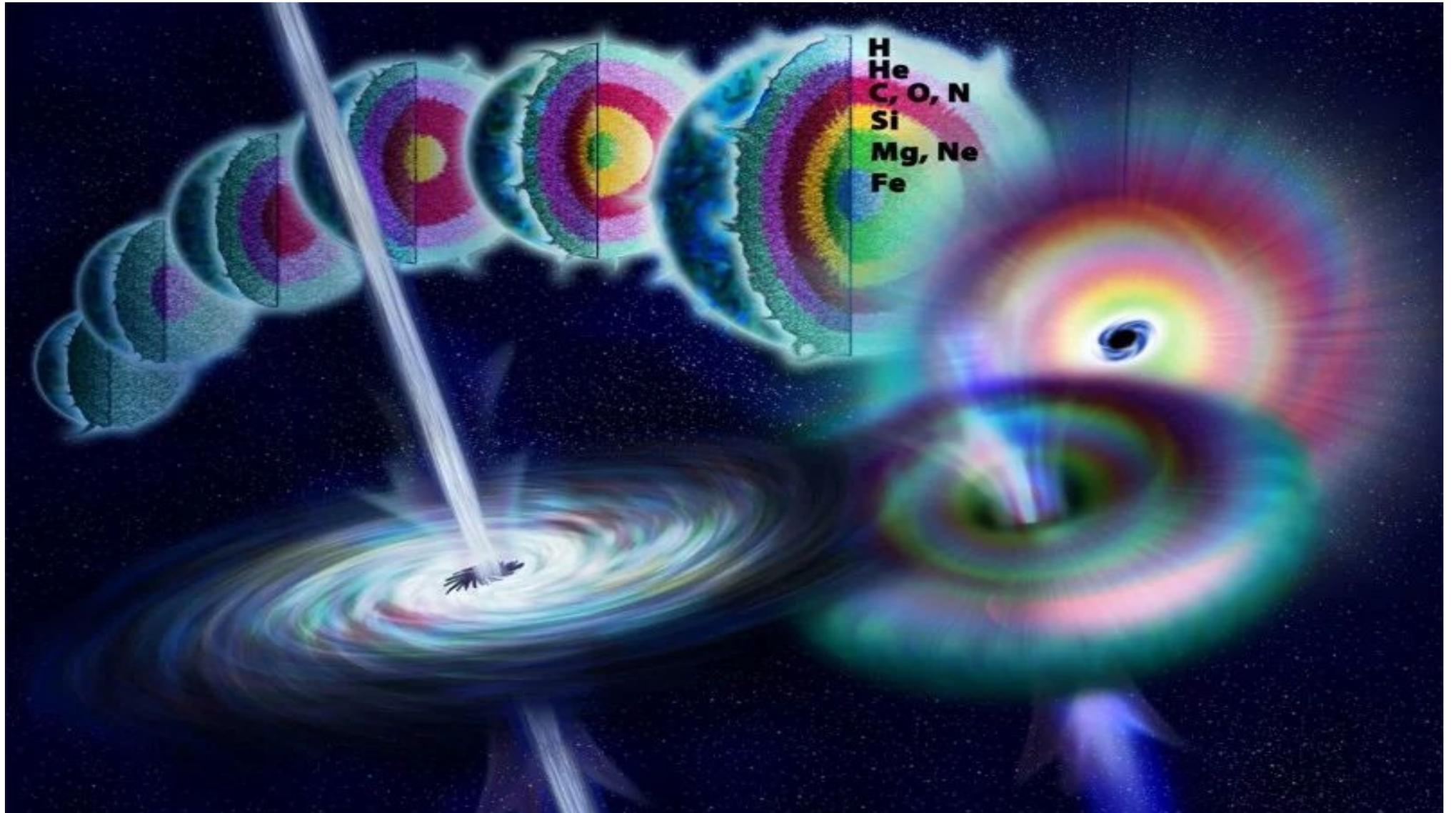
2 Из космоса

Непосредственно из межзвездного пыле-газового облака или льда комет (*Астрономические гипотезы*)

3 Из недр Земли

При дегазации мантии Земли (ювенильные воды) [Зюсс, 1902; **Rubey**, 1951]

Химические элементы во Вселенной

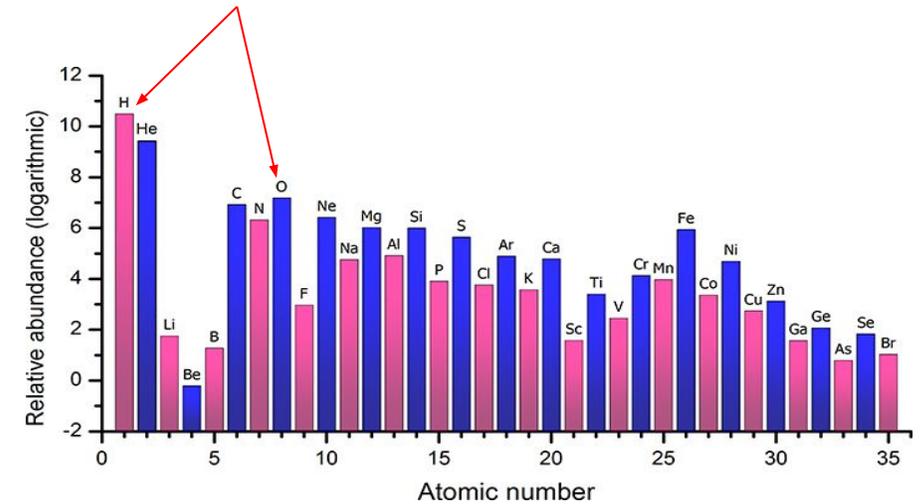


H → He
He → C, O
C → Ne, Na, Mg
Ne → O, Mg
O → от Si до Ca
Si → от Sc до Ni

Химические элементы во Вселенной

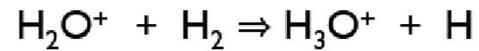
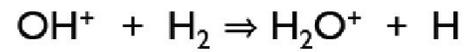
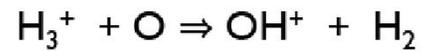
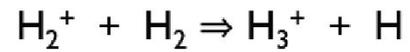
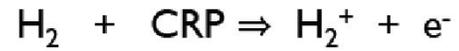
Спектроскопия

- Radio telescopes:
 - H 21 cm: Ewen & Purcell (1951)
 - OH 18 cm: Weinreb et al. (1963)
 - NH₃ 1 cm: Cheung, Townes et al. (1968)
 - H₂O 1 cm: Cheung et al. (1969)
- UV telescopes: Copernicus (1970): H₂ at ~125nm (1970), later N₂
- (Sub-)millimeter telescopes: CO at 115 GHz (1970), H₂CO (1970), and many others

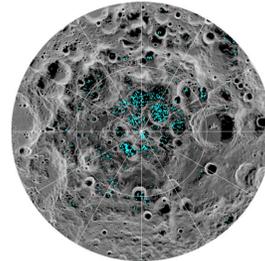


Вода во Вселенной

В межзвездном пространстве (газ)

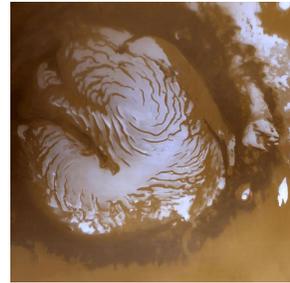


Луна

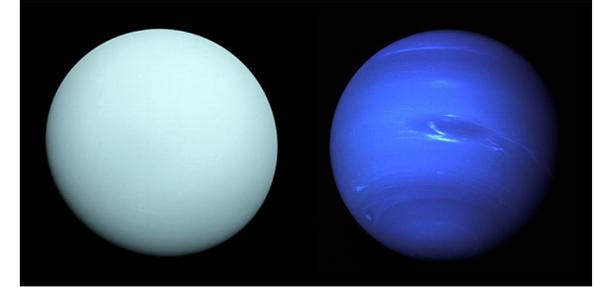


В Солнечной системе (лед и жидкость)

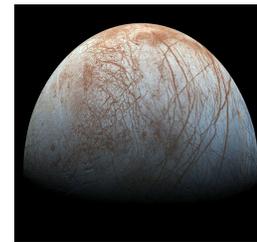
Марс



Уран, Нептун



Европа



Ганимед



Каллисто



Энцеладус



Кометы



Астероиды



Происхождение гидросферы

Дегазация мантии

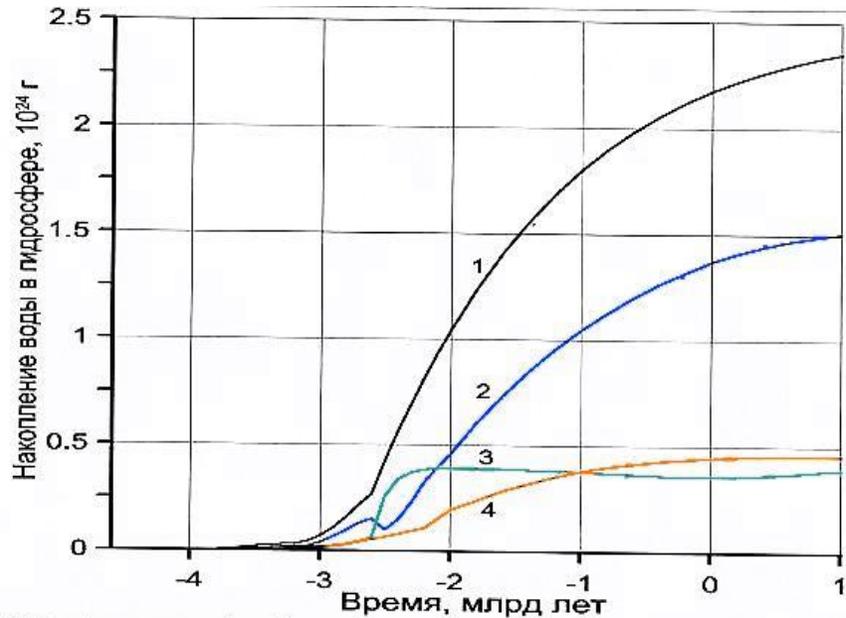


Рис. 9.3. Накопление воды в гидросфере Земли: 1 – суммарная масса дегазированной из мантии воды; 2 – масса воды в океане; 3 – масса воды, связанная в океанической коре; 4 – масса воды, связанная в континентальной коре

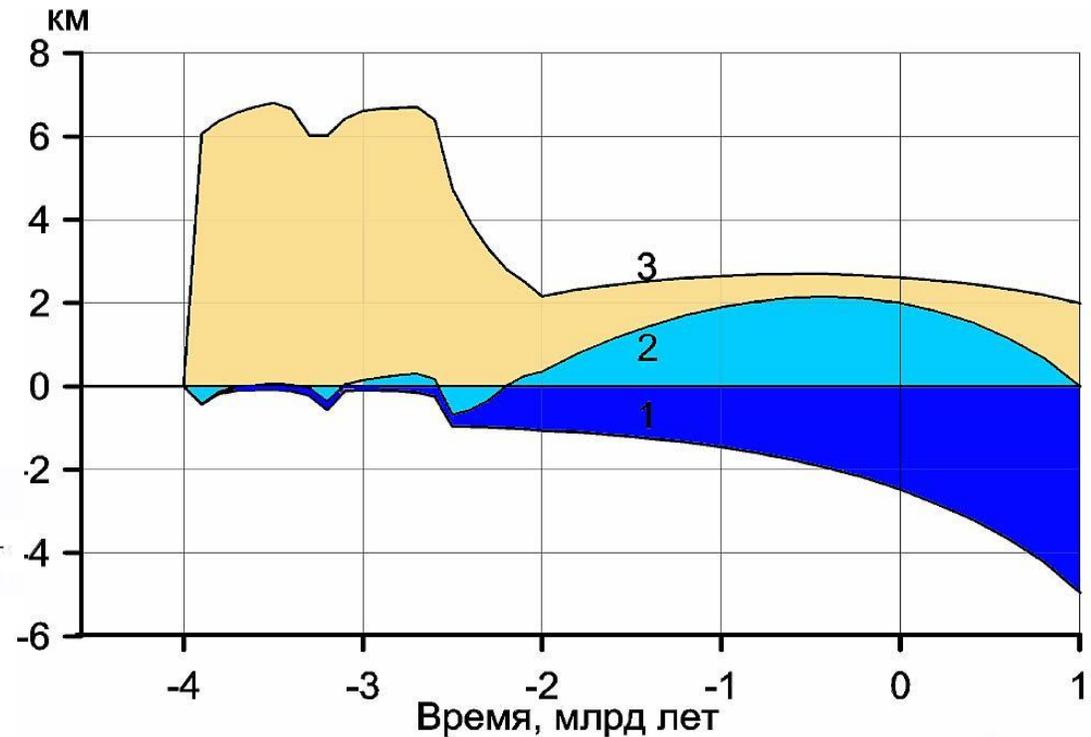
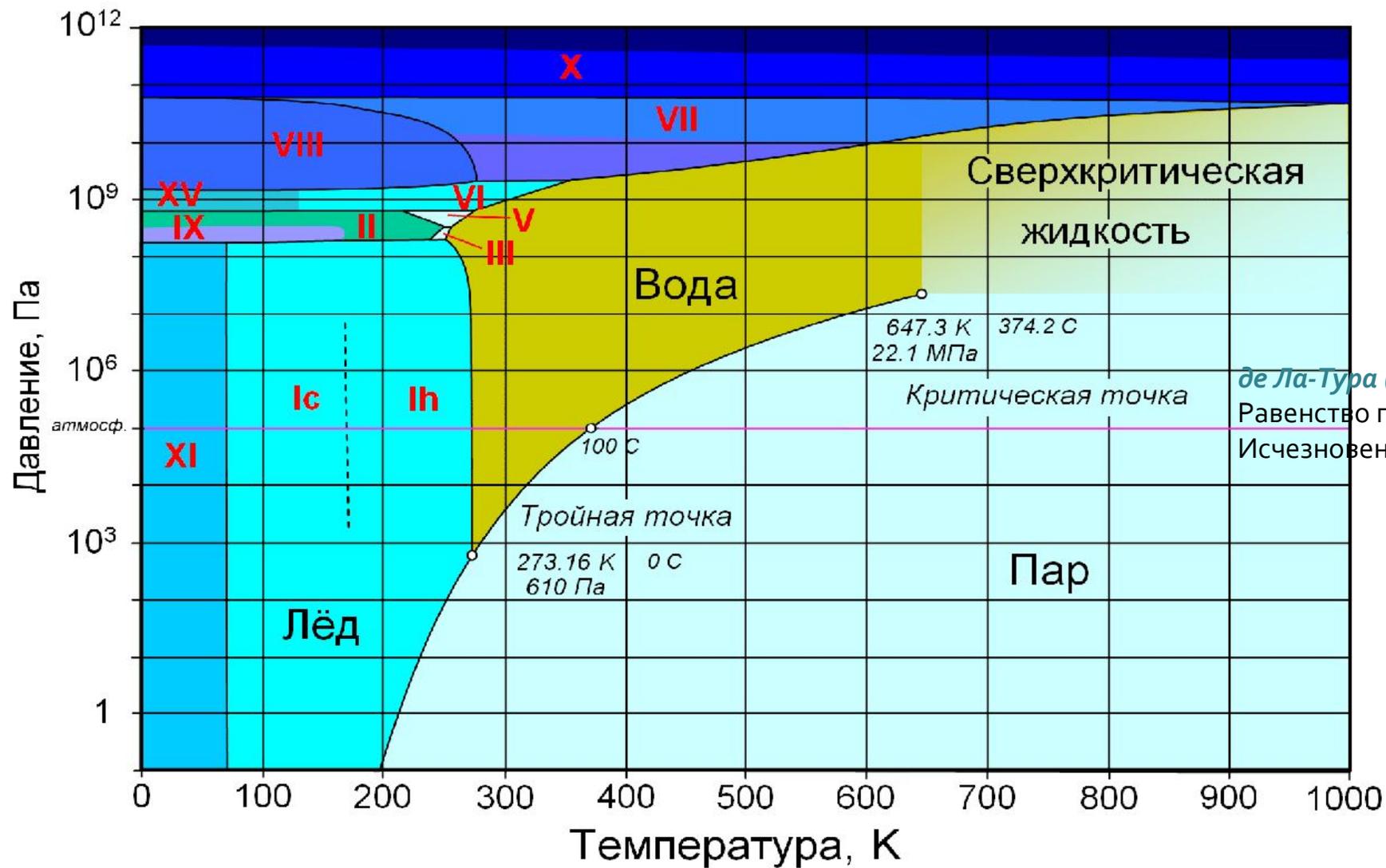


Рис. 9.5. Эволюция положения уровня океана (2), глубины океанических впадин (1) и среднего уровня стояния континентов (3) по отношению к среднему уровню гребней срединно-океанических хребтов

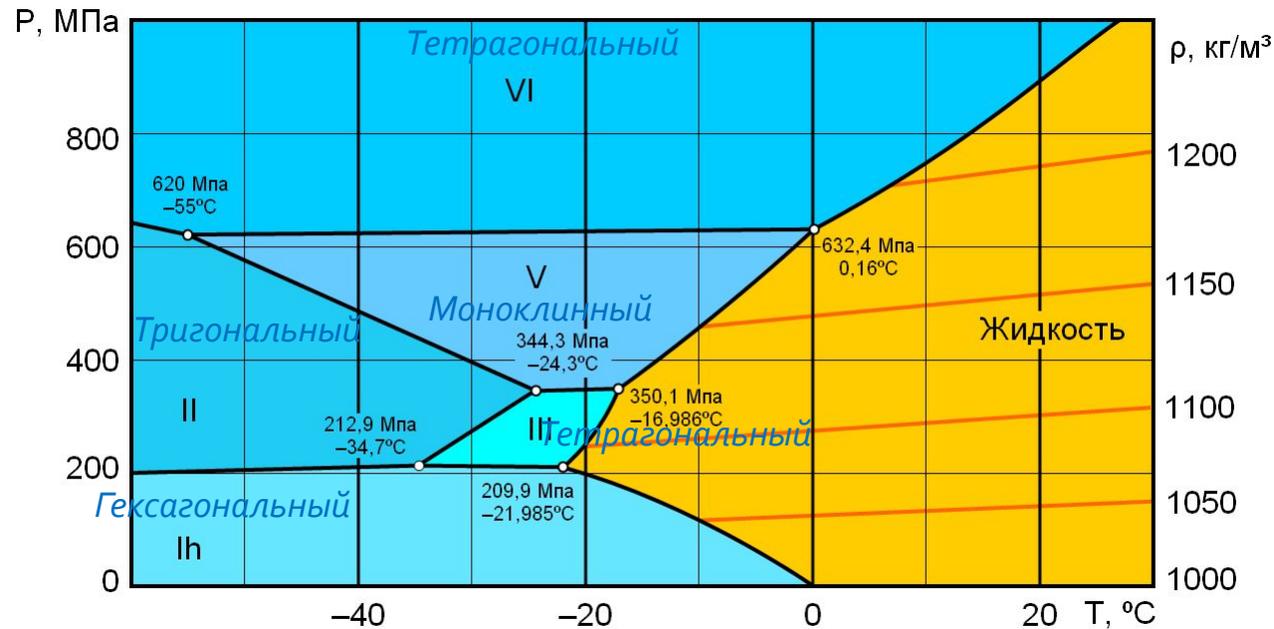
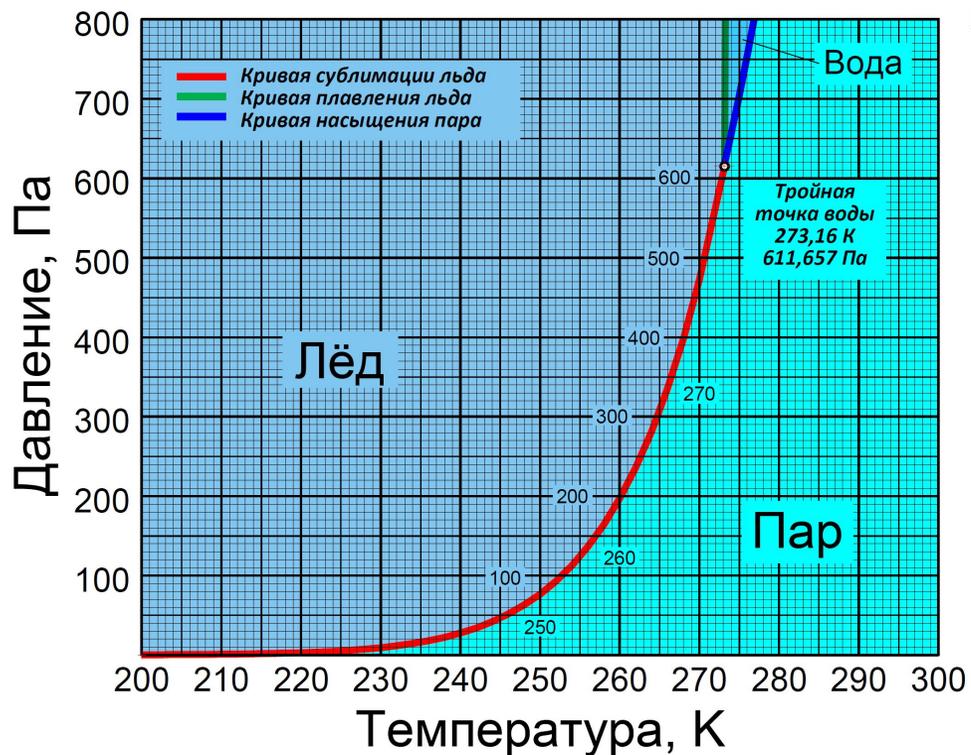
Фазовая диаграмма воды



де Ла-Тур (Менделеева)
Равенство плотности жидкости и газа,
Исчезновение поверхностного натяжения

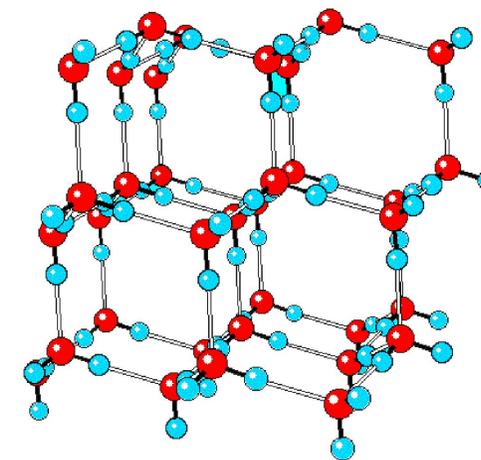
Кривые плавления, насыщения пара и сублимации;
I – обычный лед; II - XV – структурные модификации льда;

Фазовая диаграмма воды



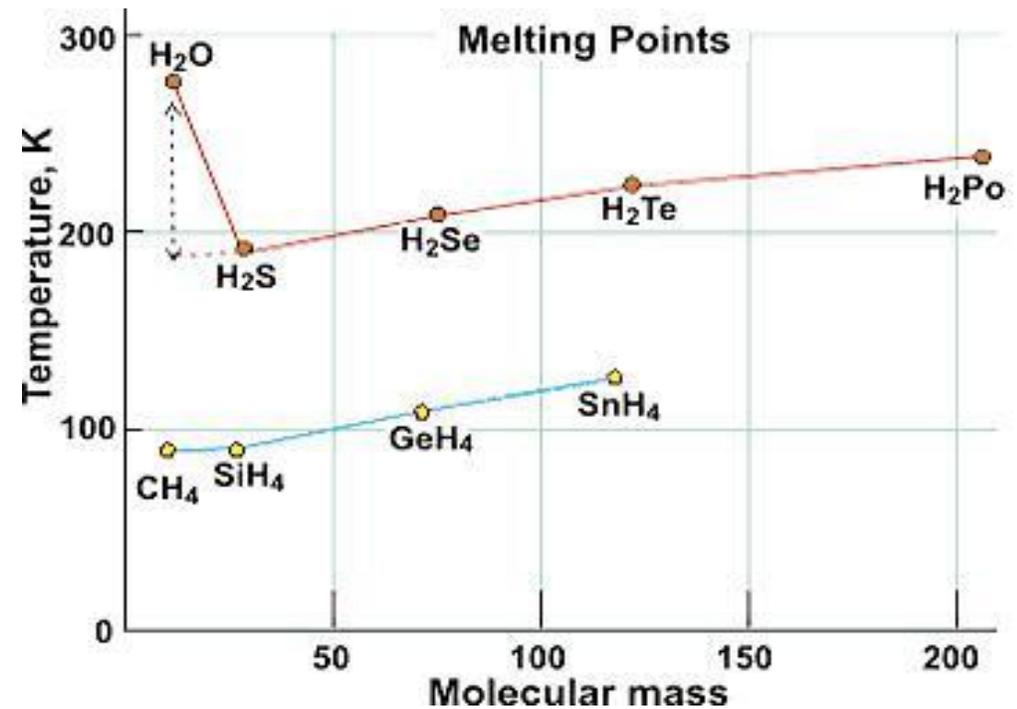
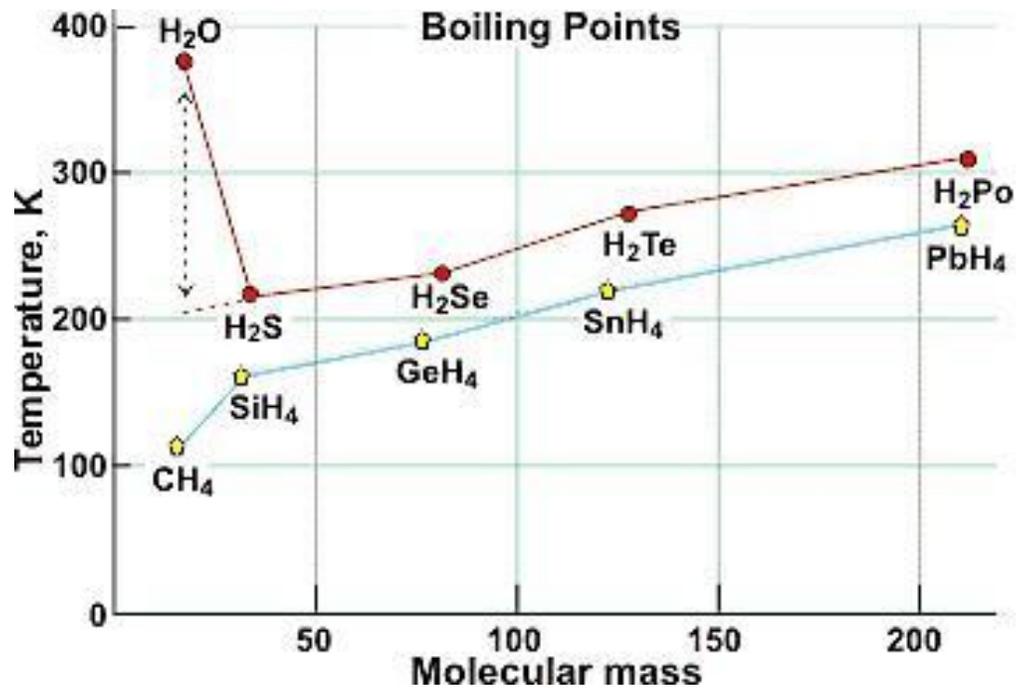
Лёд Ih

Наиболее распространенный на Земле гексагональный кристаллический лёд. Некоторая часть относится к кубическому льду Ic.



Аномалии физических свойств воды

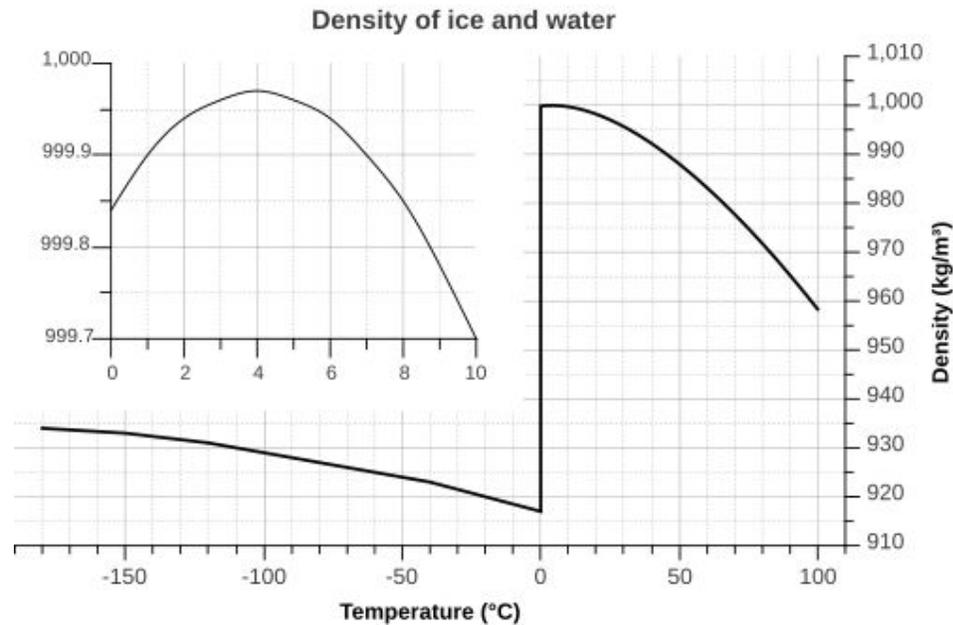
Температура фазовых переходов



Большие аномалии (>100 °C) температуры точки кипения и плавления в сравнении с гидридами VI группы (родственные вещества).

Аномалии физических свойств воды

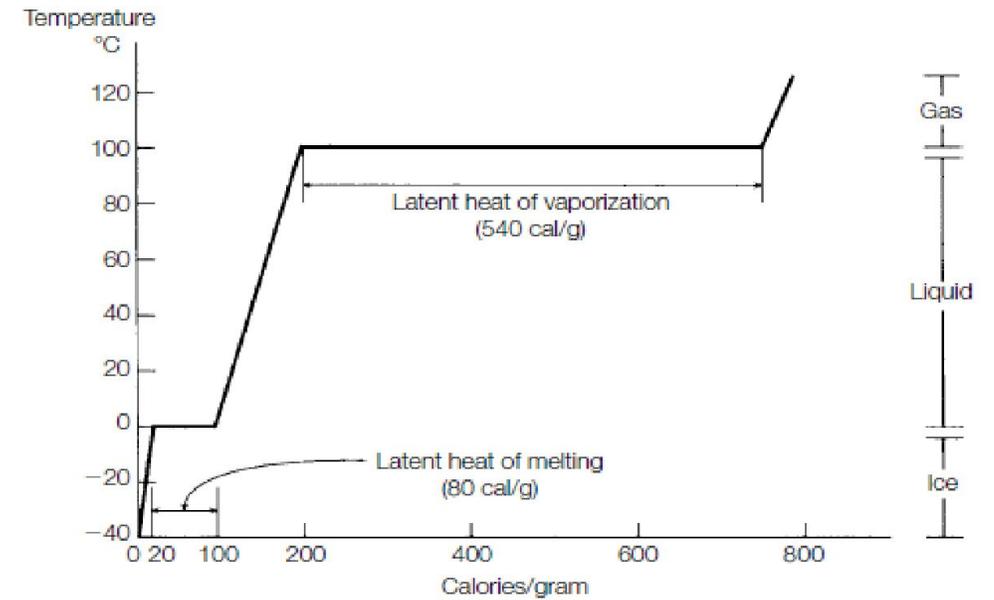
Плотность и изменение объема при замерзании



Максимум плотности при 4°C при перестройке структуры от «рыхлой» гексагональной к более плотной. С усилением теплового движения плотность уменьшается.

Объем воды увеличивается при замерзании на 10 % (аналоги чугун, висмут).

Теплосодержание (энтальпия)

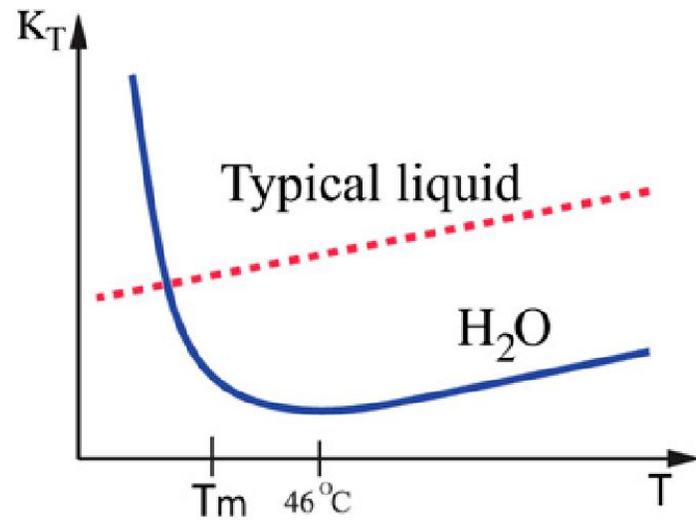


Высокие значения скрытой теплоты фазовых переходов

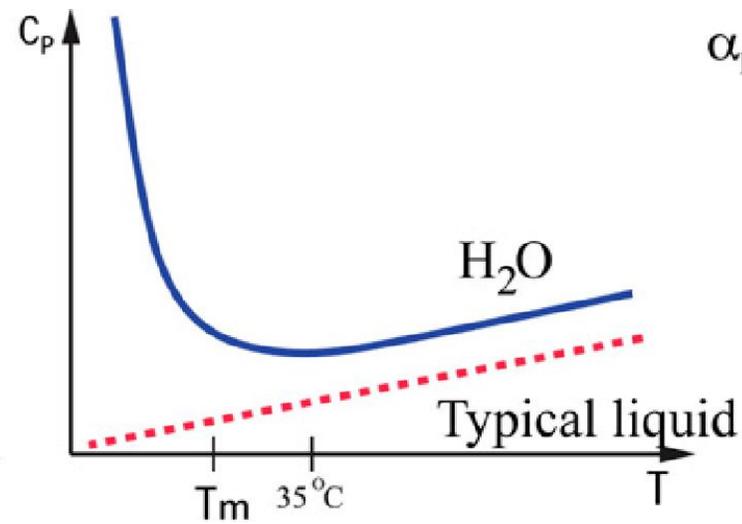
Теплоемкость остальных веществ при затвердевании меняется незначительно. Удельная теплоемкость льда вдвое меньше теплоемкости воды.

Аномалии физических свойств воды

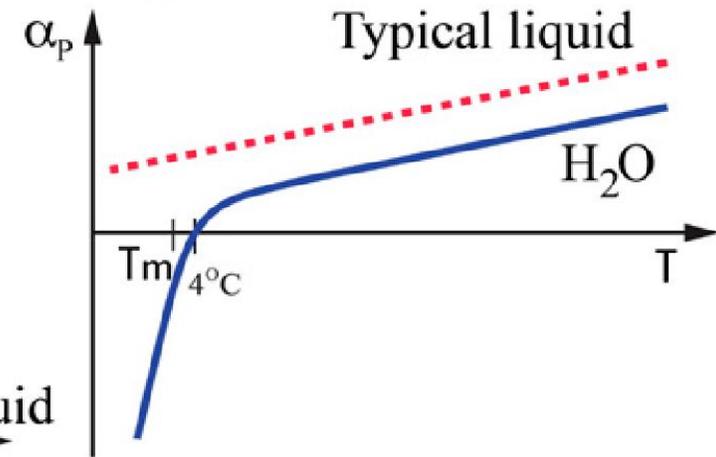
Изотермическая сжимаемость



Изобарическая теплоемкость



К-т термического расширения



Всего выделяют более 40 различных аномалий воды

С чем связано большое количество аномалий воды?

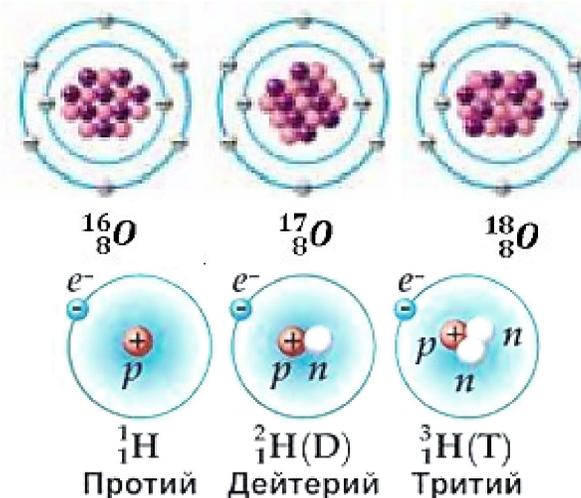
Структура молекулы воды



Оксид водорода
(гидроксид водорода, гидроксильная кислота)).

Молекулярная масса 18,016.

11,2% водорода и 88,8% кислорода.



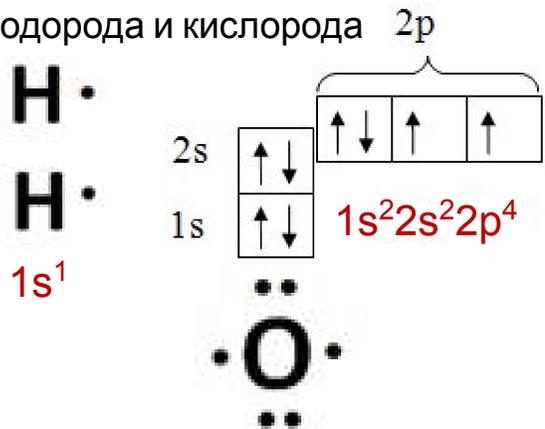
Содержание «тяжелой

Молекула воды	% общего объема	% объема тяжелой воды	Соответствует концентрации в морской воде
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	99,73	—	—
$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	0,20	73,5	Магния
$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$	0,04	14,7	Кальция
$^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$	0,032	11,8	Калия
$^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$	0,00006	0,022	Натрия
$^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$	0,00001	0,003	Алюминия
$^2\text{H}_2^{16}\text{O}$	0,000003	0,001	Фосфора
$^2\text{H}_2^{18}\text{O}$	0,000000006	0,000002	Ртуты
$^2\text{H}_2^{17}\text{O}$	0,000000001	0,0000003	Золота

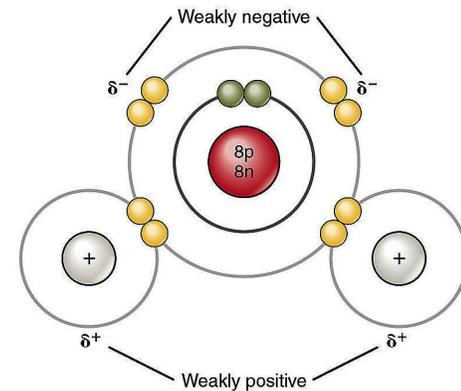
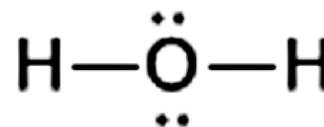
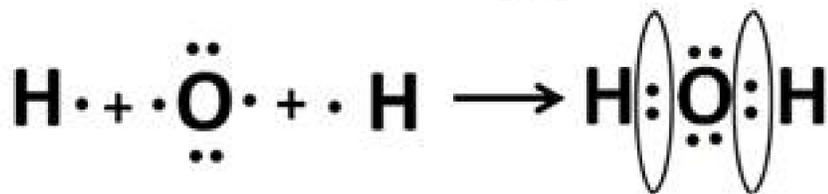
Соотношение изменяется при фазовых переходах

Структура молекулы воды

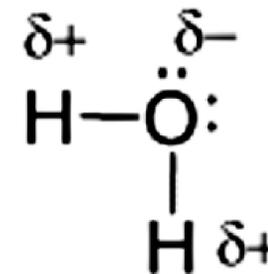
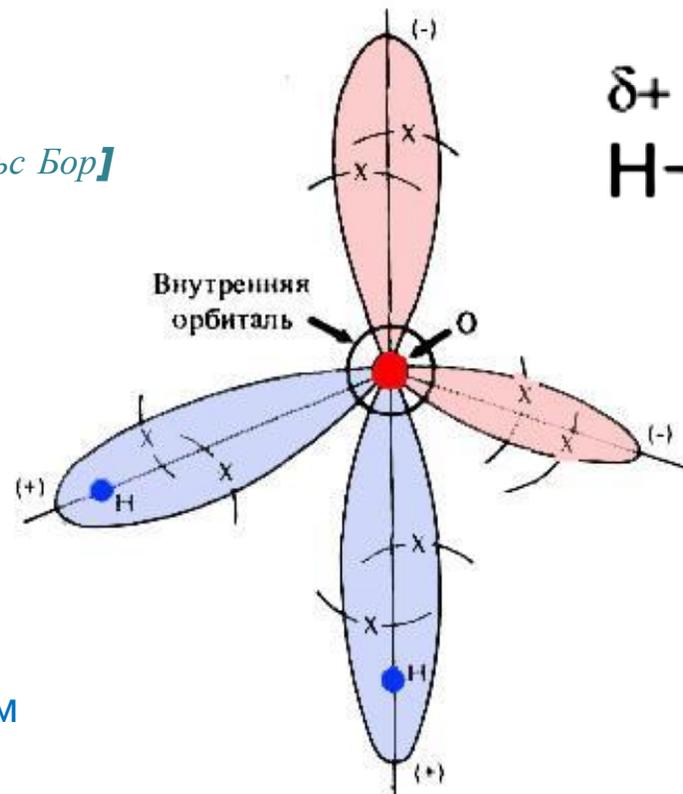
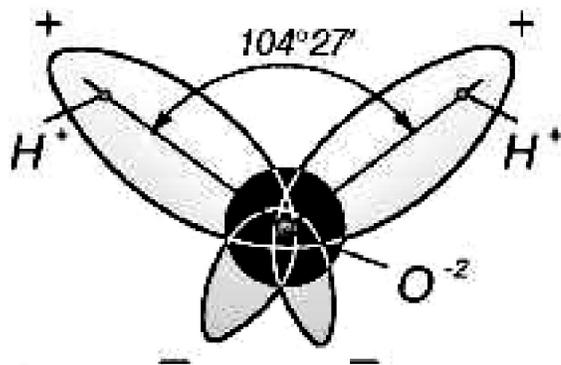
Электронные оболочки
водорода и кислорода



Ковалентная полярная
связь

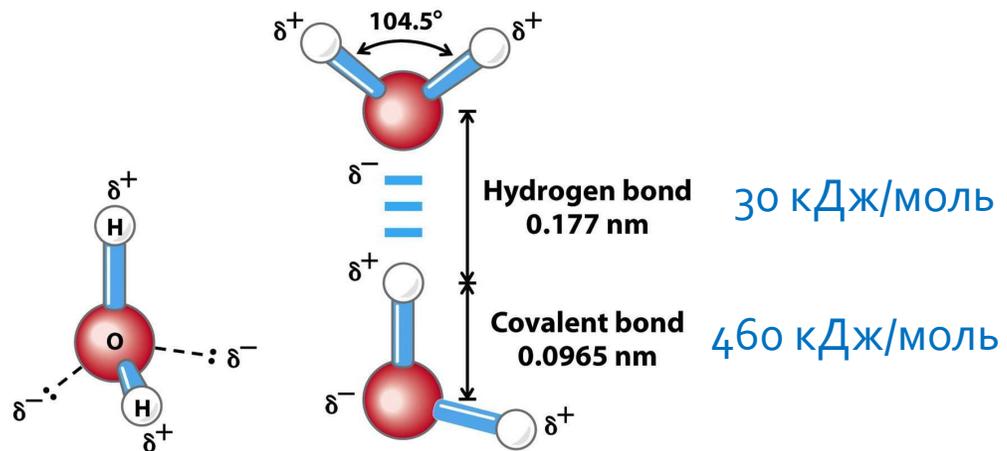


Пространственная структура H₂O [Нильс Бор]

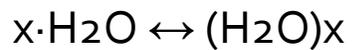


Полярная молекула с высоким
дипольным моментом

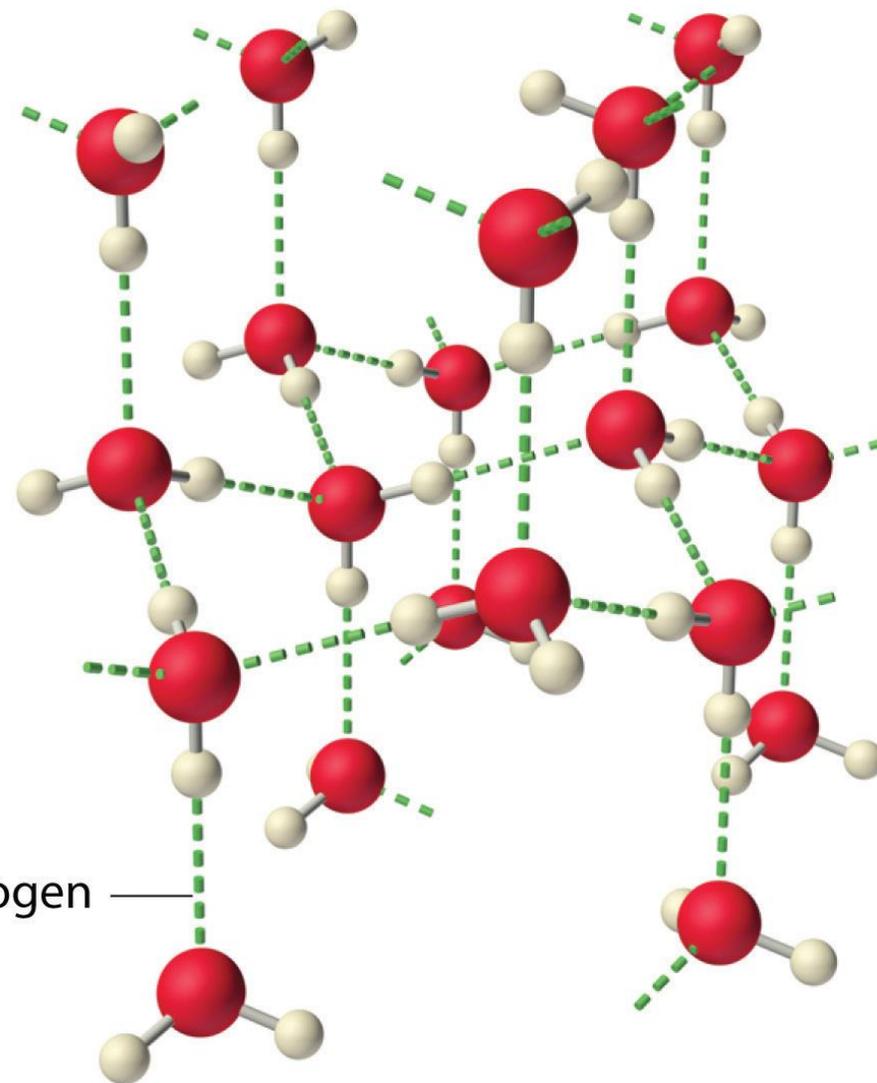
Водородная связь



Ассоциированная жидкость



Hydrogen bond

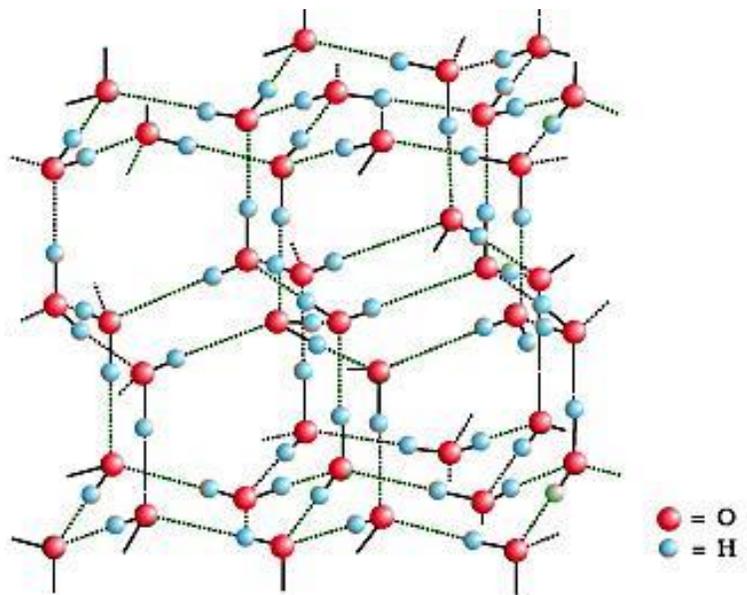


Очень высокая электроотрицательность кислорода приводит к высокой степени ассоциированности воды.

Водородная связь

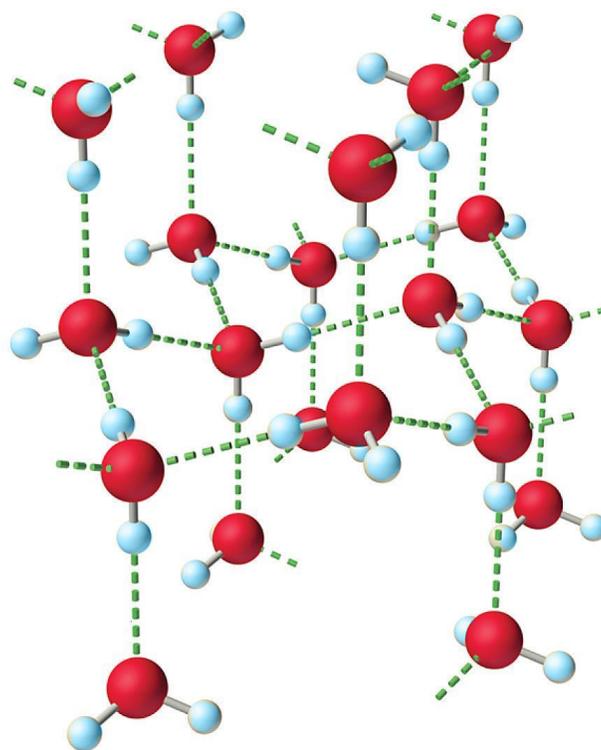
Структура агрегатных состояний воды

Лед



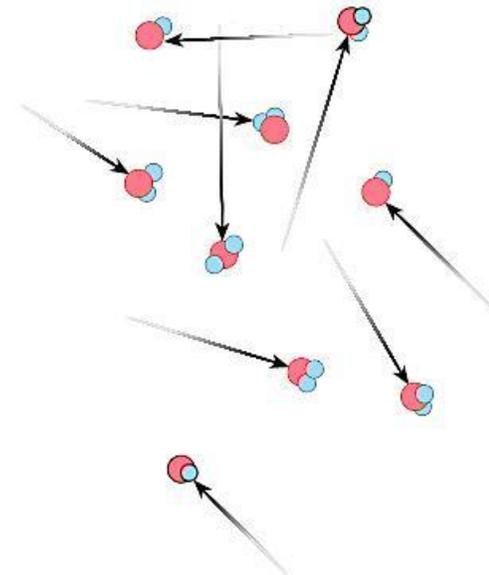
Постоянство водородных связей

Жидкость



Непостоянство водородных связей

Пар



Разрыв водородных связей

Модели структуры жидкой фазы воды

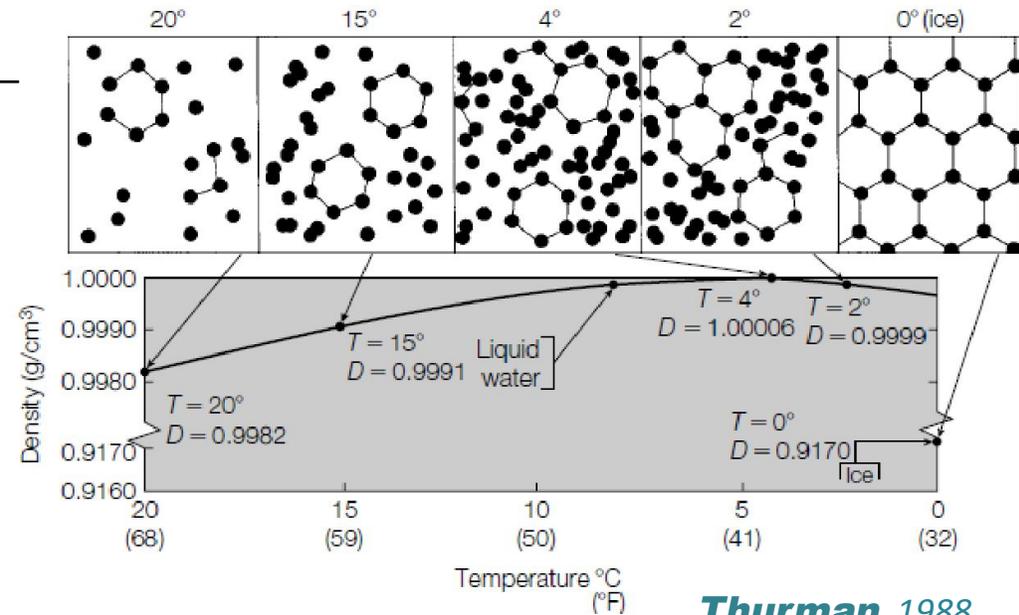
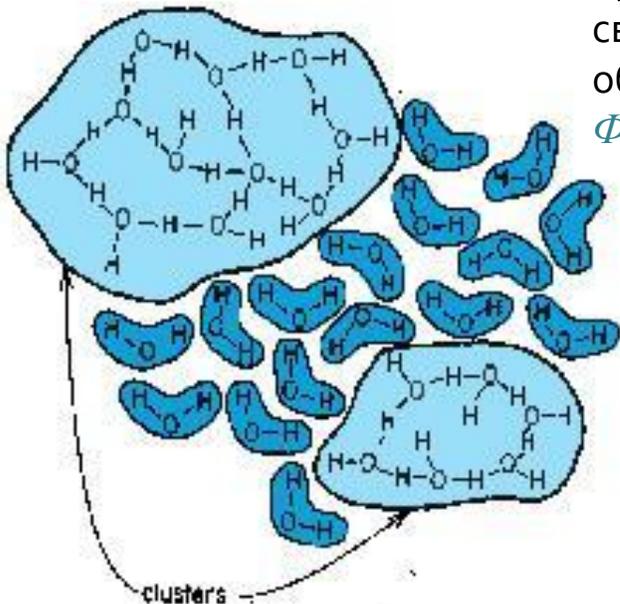
Ранние теоретические модели

Однородные

Все участки воды однородны, не происходит разрывов водородных связей между молекулами, только «растяжение и изгиб» (Попл, Самойлов)

Двухструктурные

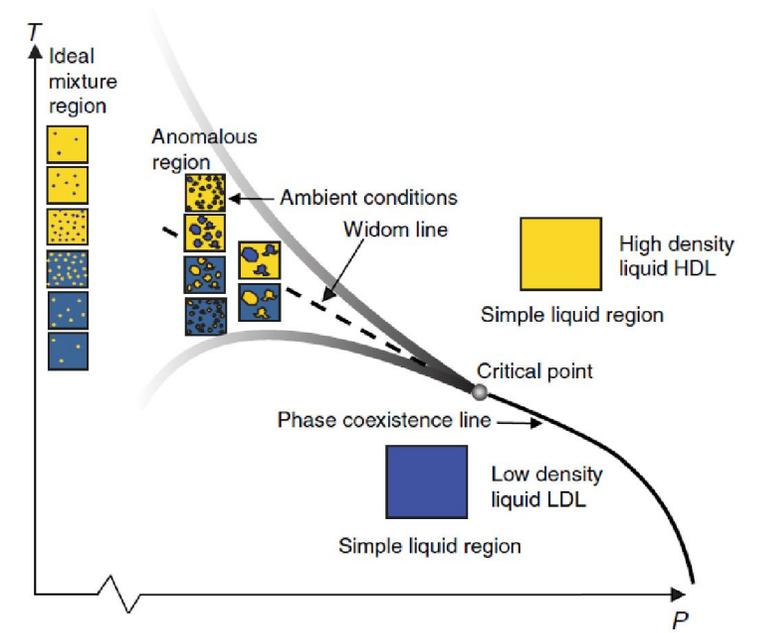
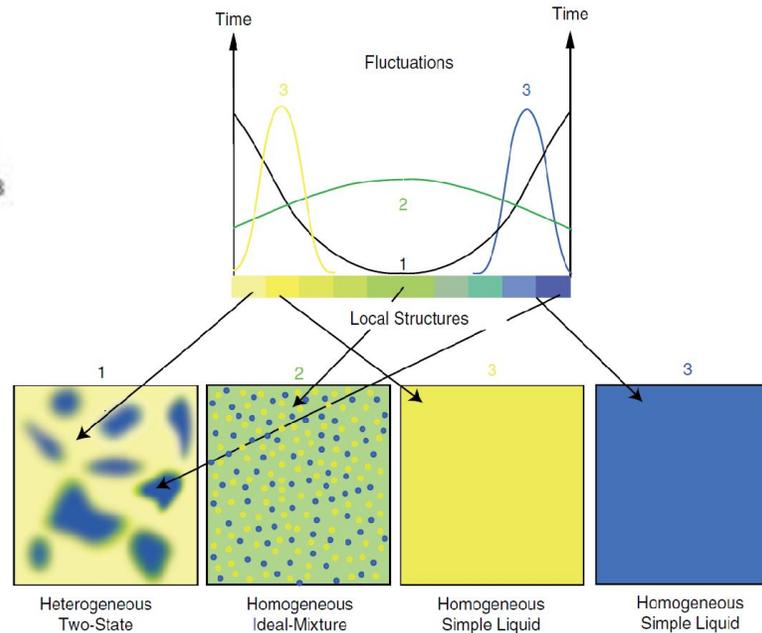
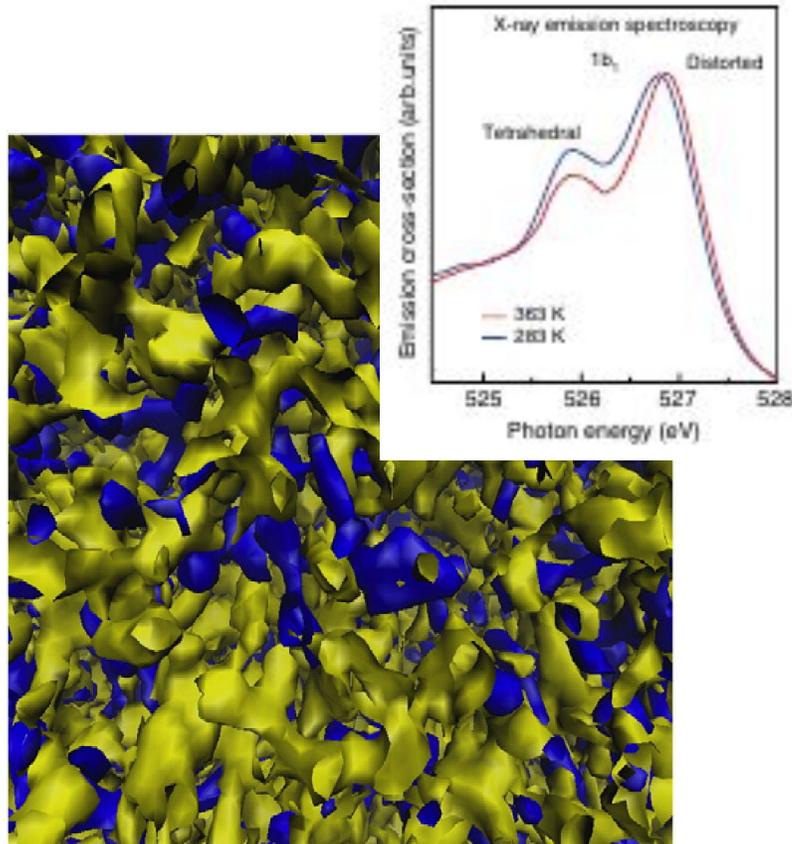
Часть молекул организуются в «кластеры», организованные водородными связями, часть – свободная и плотноупакованная. Кластеры образуются и распадаются (Бернал и Фаулер, Фрэнк и Вин)



Thurman, 1988

Модели структуры жидкой фазы воды

Современные численные модели и рентгеновская спектроскопия



High density fields (yellow) and high tetrahedrality (blue)

Nilsson, Pettersson, 2011, 2015

Роль аномалий физических свойств воды

Свойства	Сравнение	Роль
Теплоемкость	Наиболее высокая среди твердых тел и жидкостей, за исключением NH_3	Сглаживание температурных колебаний, перенос тепла течениями, тепловой баланс
Теплота плавления	Наиболее высокая среди всех веществ, за исключением NH_3	Термостатирующий эффект при замерзании / таянии льда
Теплота испарения	Наиболее высокая среди всех веществ	Тепловой баланс, атмосферный перенос тепла
Теплопроводность	Наиболее высокая среди всех жидкостей	Вертикальный теплообмен, тонкая структура
Поверхностное натяжение	Наиболее высокое среди всех жидкостей	Мелкомасштабные процессы на поверхности моря
Увеличение объема при замерзании	Редко встречается (чугун, висмут)	Наличие плавучего льда



Физические свойства воды

- Происхождение гидросферы Земли, по господствующей гипотезе, связано с геологическими процессами – дегазацией мантии;
- Аномальные, относительно большинства других жидкостей, физические свойства воды во многом определяют протекание природных процессов в системе океан-атмосфера и формирование климата Земли в целом;
- Физические аномалии воды связаны со сложной внутренней структурой ее жидкой фазы, обусловленной возникновением и разрушением водородных связей;