
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MARIO AGENO

**L'acqua «anomala» e il modello collettivo del legame
a idrogeno**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 47 (1969), n.6, p. 514–519.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_47_6_514_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Fisica degli stati condensati. — *L'acqua «anomala» e il modello collettivo del legame a idrogeno.* Nota (*) del Corrisp. MARIO AGENO.

SUMMARY. — According to the collective model of the hydrogen-bond, aggregates of water molecules can be formed in which all the possibilities of hydrogen-bonding of the component molecules are used inside the aggregate itself. In this paper, the properties of a liquid exclusively made of such aggregates are discussed and it is shown that they are very similar to the experimental properties of the «anomalous» water.

Fin dal 1965 Deryagin e collaboratori [1-4] hanno ottenuto per distillazione in capillari di quarzo una varietà d'acqua dalle proprietà sorprendentemente diverse da quelle dell'acqua ordinaria. Recentemente i risultati di Deryagin sono stati confermati ed estesi da ricercatori americani ed inglesi [5-10] e l'argomento ha richiamato su di sé l'attenzione di tutto il mondo scientifico. Viscosità molto elevata, punto di congelamento molto basso, punto di ebollizione elevatissimo nonché molto bassa tensione di vapore: queste sono le prime singolari proprietà accertate di questa nuova sostanza, che dal punto di vista chimico risulta essere null'altro che acqua.

Quale sia la struttura molecolare di quest'acqua anomala, come viene ormai correntemente chiamata, non è stato ancora accertato sperimentalmente. Sono state proposte alcune ipotesi, nessuna delle quali sembra però dar ragione della fenomenologia osservata.

Scopo della presente Nota è di far vedere che il modello collettivo del legame a idrogeno, applicato alla struttura degli aggregati polimolecolari dell'acqua, permette di fare in proposito delle ipotesi e delle previsioni ben definite.

L'idea fondamentale è che, secondo quel modello, è possibile realizzare degli aggregati di molecole d'acqua tali che tutte le possibilità di formare legami a idrogeno delle singole molecole componenti sono utilizzate all'interno stesso dell'aggregato. È quindi prevedibile che in tal caso quest'ultimo si comporti come un aggregato stabile, che interagisce ben poco con altre molecole o altri aggregati molecolari, non essendo ormai più capace di legarsi ad essi mediante legami a idrogeno o di scambiare con essi molecole d'acqua.

Vediamo, prima di tutto, come aggregati di questo tipo siano possibili. Come è stato mostrato in precedenti lavori [11-15], una delle conseguenze del modello collettivo del legame a idrogeno è che nell'acqua gli aggregati molecolari debbono essere per lo più catene lineari del tipo di quella rappresentata nella fig. 1. In realtà il modello prevede anche altri tipi di aggregati, comprendenti anelli di tre, quattro, cinque ... ponti a idrogeno, ma se non

(*) Presentata nella seduta del 13 dicembre 1969.

si è troppo vicini al punto di fusione dell'acqua, questi debbono essere in numero trascurabile di fronte alle catene lineari.

Consideriamo adesso una catena lineare di molecole d'acqua. Essa è in grado di formare legami a idrogeno con altre molecole solo alle due estremità. Se quindi la catena è sufficientemente lunga noi possiamo pensare di curvarla, senza provocare distorsioni troppo forti delle singole direzioni e distanze di legame, fino a portare le due estremità libere a congiungersi costituendo insieme un nuovo legame a idrogeno che chiude l'anello. L'aggregato molecolare che così si ottiene è il più semplice tipo di aggregato di molecole d'acqua in cui tutte le possibilità di legame a idrogeno sono utilizzate all'interno stesso dell'aggregato. Se ne possono immaginare ovviamente molti altri tipi più complicati, ma nel seguito noi ci limiteremo per semplicità a considerare questo soltanto.

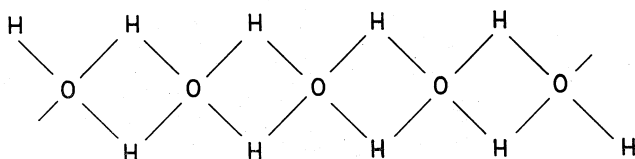


Fig. 1.

Vi sono a questo proposito alcune osservazioni da fare. La fig. 2 mostra a titolo di esempio un aggregato «chiuso» del tipo sopra descritto costituito da solo sei molecole d'acqua. In questo caso, le deformazioni dei legami sono notevoli ed è probabile che un aggregato di così poche molecole non sia energeticamente stabile. Questa obiezione cade tuttavia nel caso di anelli chiusi di un numero di molecole molto maggiore (una trentina per esempio), tanto più che l'energia che si libera all'atto della chiusura dell'anello non è, molto probabilmente, solo quella corrispondente alla formazione di un nuovo legame a idrogeno a due ponti. È infatti da ritenere che la chiusura dell'anello determini anche un rafforzamento di tutti i legami intermolecolari prima prossimi alle estremità della catena aperta. Se la catena è abbastanza lunga, ciò evidentemente può compensare largamente la piccola energia di deformazione dei legami e l'aggregato che ne risulta sarà quindi energeticamente stabile. Perché ciò avvenga, la lunghezza totale della catena anulare deve certamente essere molto maggiore della lunghezza media L delle catene polimeriche nell'acqua ordinaria ($L \simeq 8,1$ a 0°C). In caso contrario, infatti, per la maggior parte gli aggregati molecolari nell'acqua ordinaria sarebbero chiusi e l'acqua stessa non dimostrerebbe quella straordinaria capacità di fare legami a idrogeno, che la distingue da tutti gli altri liquidi. Può darsi che l'effetto catalizzatore del capillare di quarzo sia soprattutto quello di favorire un ordinamento lineare a passo più breve del normale delle molecole d'acqua che in esso condensano, determinando la formazione di catene lineari molto più lunghe di quelle che corrispondono all'equilibrio statistico nel liquido. Queste lunghe catene ordinate e disposte parallelamente, si salderebbero agli

estremi formando in definitiva un liquido composto esclusivamente di aggregati molecolari di tipo « chiuso ».

Vediamo quali previsioni, almeno qualitative, si possono fare per ciò che concerne le proprietà fisiche di un tale liquido. Saranno evidentemente le proprietà di un'acqua in cui la capacità di formare legami a idrogeno è soppressa e il peso molecolare è fortemente aumentato.

1) La densità del liquido deve risultare sensibilmente maggiore di quella dell'acqua ordinaria, poiché la distanza tra molecole adiacenti è minore e la lunghezza media delle catene è molto maggiore e corrisponde a quella che sarebbe la lunghezza media in un'acqua soprafusa a temperatura molto infe-

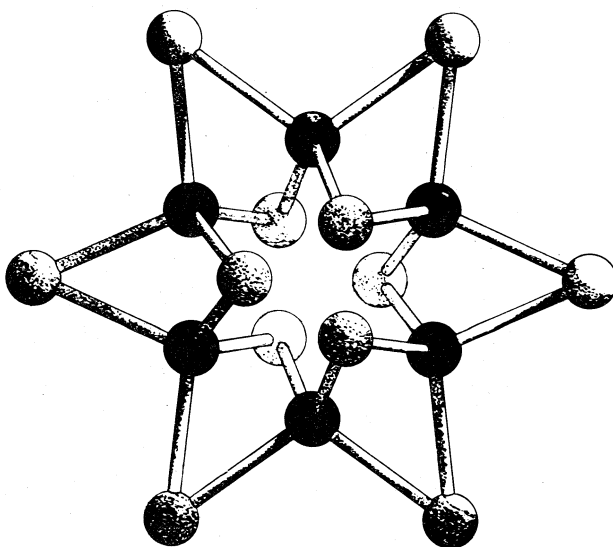


Fig. 2.

riore a quella dello zero centigrado. Tuttavia, la densità può anche essere non univocamente determinata, ma dipendere dal procedimento di distillazione e in particolare dallo stato della superficie del quarzo, dato che da questi elementi può dipendere la lunghezza media delle catene anulari che si vengono a formare.

2) Il punto di congelamento deve essere sensibilmente più basso di quello dell'acqua ordinaria, perché l'interazione tra i diversi aggregati molecolari nel liquido è molto minore. Non essendovi nel liquido estremità libere di polimeri lineari, come si può vedere dalla fig. 2, le interazioni di scambio sono in prima approssimazione inesistenti. Naturalmente, un doppio scambio, come indicato nella fig. 3 c, è sempre possibile, ma oltre ad essere di gran lunga meno probabile, i suoi prodotti sono ancora in ogni caso polimeri anulari.

3) È da attendersi che il solido sia amorfo, dato che non esiste una unità che si possa ripetere sempre uguale nei nodi di un reticolo tridimensionale:

i vari polimeri anulari possono essere ovviamente di lunghezze molto diverse, e le loro interazioni sono troppo deboli perché la solidificazione possa essere accompagnata da un radicale cambiamento di struttura. Tuttavia, il solido sarà metastabile e dal punto di vista energetico sarà favorita la sua conversione in ghiaccio ordinario.

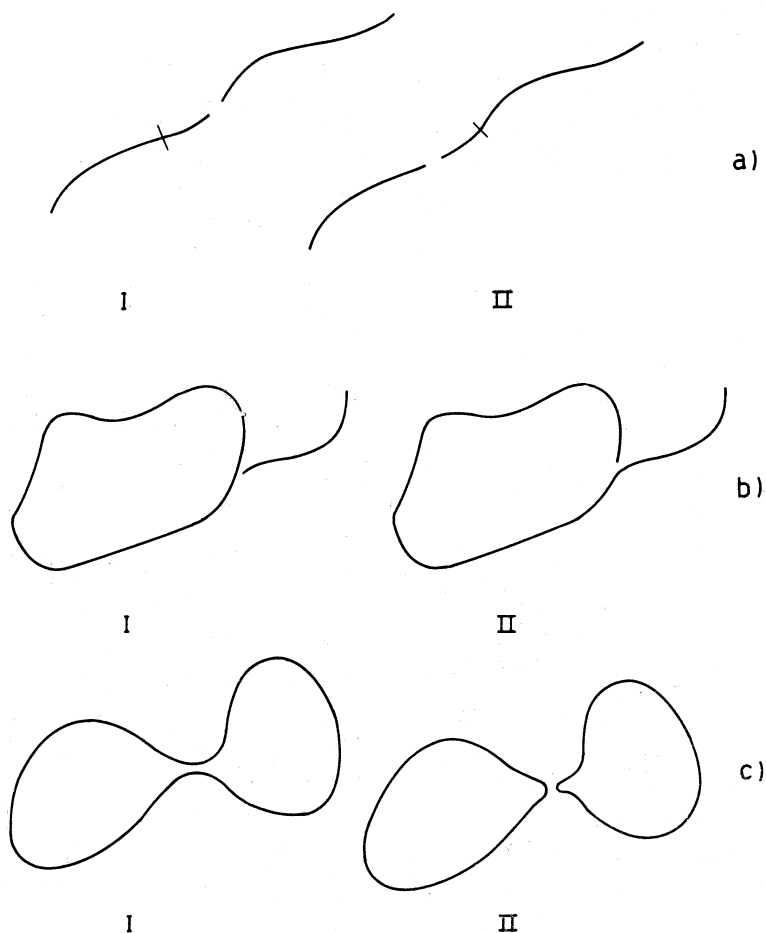


Fig. 3.

4) Il liquido puro sarà dotato di una buona stabilità, dato che ogni aggregato molecolare ad anello è per suo conto energeticamente stabile e le interazioni tra i vari aggregati sono molto deboli. Questa stabilità si tradurrà in un notevole innalzamento del punto di ebollizione al di sopra di quello dell'acqua ordinaria. È tuttavia da tener presente che si tratta di una stabilità relativa, dovuta al «congelamento» di uno stato che non è quello di equilibrio statistico corrispondente alla temperatura del liquido. Pertanto anche se ogni aggregato è energeticamente stabile, il liquido nel suo complesso non è termodinamicamente stabile.

5) La tensione di vapore deve risultare molto bassa, perché non esistono nel liquido (come esistono invece nell'acqua ordinaria) monomeri liberi ed ogni molecola è solidamente legata in un polimero di elevato peso molecolare.

6) La viscosità del liquido sarà assai più elevata di quella dell'acqua, dato che essa cresce rapidamente con la lunghezza delle catene polimeriche.

7) Negli spettri, tutte le bande dovute alla presenza di molecole libere di acqua, di gruppi —OH o comunque attribuibili alle molecole terminali di polimeri lineari saranno assenti. Le bande dovute ai ponti a idrogeno saranno invece rinforzate e spostate nel senso che corrisponde a un aumento dell'energia di legame. Ogni effetto attribuibile a scambio rapido di protoni tra diverse posizioni negli aggregati molecolari verrà a mancare.

8) Al contrario dell'acqua ordinaria, il liquido sarà un cattivo solvente, non potendo in alcun modo formare legami a idrogeno con dei soluti. Tuttavia l'acqua ordinaria, gli alcool, e in generale tutte quelle sostanze le cui molecole sono in grado di fare legami a idrogeno tenderanno a distruggere l'acqua anomala trasformandola in acqua ordinaria. Infatti, come mostra la fig. 3 b, queste molecole possono dar luogo al secondo ordine a fenomeni di scambio con le molecole di un anello chiuso; in seguito allo scambio l'anello si apre e il polimero lineare che ne risulta successivamente si spezza mettendosi in equilibrio termodinamico alla temperatura ambiente.

9) In base a tutto ciò che abbiamo detto, è chiaro che il liquido si trasformerà anche spontaneamente in acqua ordinaria. Infatti, vi sarà sempre un certo numero di legami a idrogeno che, alla temperatura a cui si trova il liquido, si rompono spontaneamente. Vi sono quindi sempre degli anelli che si aprono, dando luogo a polimeri lineari che successivamente interagiranno con altri anelli provocandone per scambio l'apertura. Il processo di decadimento in acqua ordinaria può tuttavia anche essere molto lento, dato tra l'altro che la stabilizzazione dei legami provocata dalla chiusura degli anelli fa sì che i fenomeni di scambio avvengano fuori delle condizioni di esatta risonanza.

Queste previsioni risolvono in particolare l'apparente contraddizione tra l'elevatissima stabilità dell'acqua anomala (punto di ebollizione a 500°C) e la sua inesistenza in natura, il fatto che di essa non siano costituite interamente le profondità degli oceani e dei laghi.

È anche da mettere in evidenza che nessuna teoria del legame a idrogeno, ad eccezione del modello collettivo, permette di prevedere l'esistenza di aggregati di molecole d'acqua tali che tutte le possibilità di legame a idrogeno delle molecole componenti siano utilizzate all'interno dello stesso aggregato. Le proprietà qui previste sono molto simili a quelle sperimentalmente accertate dell'acqua anomala. Se poi questa sia o no la corretta interpretazione della natura di tale sostanza solo il proseguimento delle ricerche potrà deciderlo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] DERYAGIN B. V., TALAIEV M. V. e FEDYAKIN N. N., «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *165*, 597 (1965).
- [2] DERYAGIN B. V., ERSHOVA I. G., ZHELEZNYI B. V. e CHURAEV N. V., «Dokl. Akad. Nauk SSSR», *170*, 876 (1966).
- [3] DERYAGIN B. V., «Discussions Faraday Soc.», *42*, 109 (1966).
- [4] ANISIMOVA V. I., DERYAGIN B. V., ERSHOVA I. G., LICHNIKOV D. S., ROBINOVICH YA. I., SIMONOVA V. KH. e CHURAEV N. V., «Russian Journal of Phys. Chemistry», *41*, 1282 (1967).
- [5] BANGHAM A. D. e BANGHAM D. R., «Nature», *219*, 1151 (1968).
- [6] ERLANDER S. R., «Phys. Rev. Letters», *22*, 177 (1969).
- [7] BOLANDER R. N., KASSNER J. L. e ZUNG J. T., «Nature», *221*, 1233 (1969).
- [8] WILLIS E., RENNIE G. K., SMART C. e PETHICA B. A., «Nature», *222*, 159 (1969).
- [9] HERTL W. e HAIR M. L., «Nature», *223*, 1151 (1969).
- [10] LIPPINCOTT E. R., STROMBERG R. R., GRANT W. H. e CENAC G. L., «Science», *164*, 1482 (1969).
- [11] AGENO M., «Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.», *57*, 567 (1967).
- [12] AGENO M. e FRONTALI C., «Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.», *57*, 806 (1967).
- [13] AGENO M. e INDOVINA P. L., «Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.», *57*, 1158 (1967).
- [14] AGENO M., «Problemi Attuali di scienza e di cultura», Quad. n° 102, Acad. Naz. Lincei, Roma 1967.
- [15] AGENO M., «Atti Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe Scienze fis. mat. nat.», *46*, 427 (1969).