

PROČ SODÍK VYBUCHUJE VE VODĚ?

Věnováno RNDr. Zdeňkovi Havlasovi, DrSc., k jeho 65. narozeninám.

PAVEL JUNGWIRTH

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.,
Flemingovo nám. 2, Praha 6
pavel.jungwirth@uochb.cas.cz

Došlo 19.11.15, přijato 4.1.16.

Klíčová slova: alkalické kovy, voda, coulombická exploze, ultrarychlá kamera, molekulová dynamika

Obsah

1. Úvod
2. Experimenty s ultrarychlou kamerou
3. Simulace molekulové dynamiky
4. Diskuse a závěr

1. Úvod

Každý čtenář či čtenářka si asi pamatuje oblíbený chemický pokus ze základní či střední školy, kdy učitel vhodí do vody kousek kovového sodíku, načež následuje výbuch¹. V školních učebnicích lze také najít vysvětlení tohoto spektakulárního jevu. Sodík se jako neušlechtilý kov vyznačuje malou výstupní prací, jeho valenční elektrony proto ochotně přecházejí z kovu do vody. S ním bouřlivě reagují za vzniku hydroxidových aniontů a vodíku. Celý proces je silně exotermní. Díky uvolněnému teplu exploduje pára a za přítomnosti kyslíku dochází ke vznícení produkovaného vodíku, které může mít také výbušný charakter².

Výše uvedeného vysvětlení má ale jeden háček. Aby mohlo dojít k výbuchu, musí být reaktanty dobře promíchány – vzpomeňme na střelný prach, kde jsou dokonale smíchány jemné částice ledku, dřevěného uhlí a síry. Reakce sodíku ve vodě ale vypadá jako silně heterogenní proces mezi dvěma makroskopickými reaktanty, alkalickým kovem a vodným roztokem. Navíc se na makroskopickém rozhraní mezi reaktanty, kde jedině může reakce probíhat, vyvíjí vodík a vodní pára. Tyto plyny by měly reaktanty od sebe efektivně oddělit, čímž by se měla reakce zastavit. Jak je tedy možné, že k výbuchu vůbec může dojít?

Odpověď na výše uvedenou otázku jsme se pokusili najít pomocí (jen mírně nebezpečných) pokusů s použitím ultrarychlé kamery, jakož i (naprosto bezpečných) simulací molekulové dynamiky s použitím metod funkcionálu

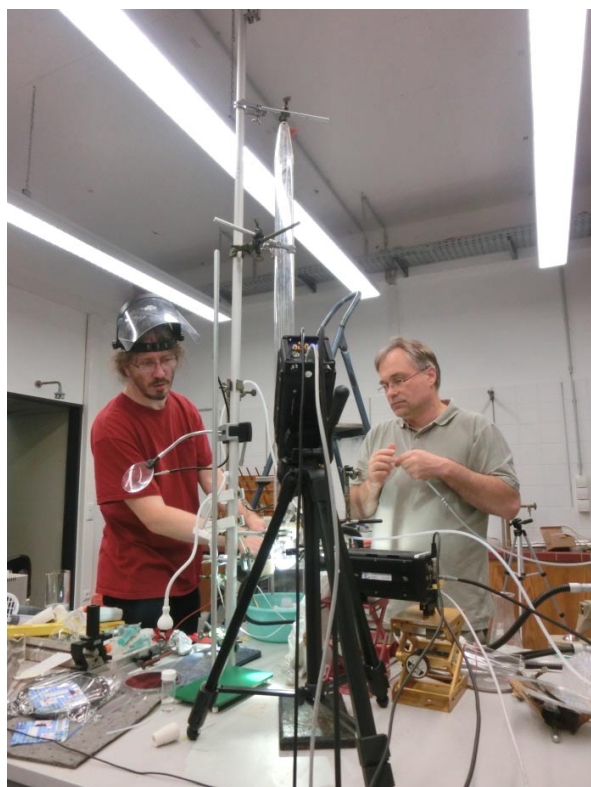
hustoty i empirických potenciálů³. V následujících kapitolách popíšeme experimentální i výpočetní metodiku a podělíme se o získané výsledky a jejich diskusi.

2. Experimenty s ultrarychlou kamerou

Čtenář si možná vzpomene, že učitel chemie se ve školním experimentu se sodíkem někdy výbuch podařil a jindy zase ne. Proces reakce sodíku s vodou je značně eratický, kov někdy exploduje prakticky okamžitě, jindy až po chvíli bouřlivé reakce na vodním povrchu a občas k výbuchu vůbec nedojde. Vše závisí na velikosti a čistotě povrchu kovu, teplotě, výšce, ze které kov dopadá na hladinu, a na dalších faktorech. Výsledky takových studií je snad možné publikovat v *Journal of Irreproducible Research*, ale do solidního vědeckého časopisu se nehodí.

Na základě stovek předběžných pokusů, které prakticky bez úrazu prováděl ve volném čase člen naší výzkumné skupiny Phil Mason buď v plenéru nebo na balkóně našeho pracoviště (k nelibosti kolegů, kteří tam popijeli kafe), se podařilo vytvořit plně reprodukovatelný experimentální protokol pro studium explozí alkalických kovů ve vodě³. Protokol lze shrnout do tří hesel: *i*) slitina sodíku a draslíku, *ii*) argonová ochranná atmosféra a *iii*) ultrarychlá kamera. Zatímco sodík i draslík jsou za pokojové teploty kovy v pevném skupenství, jejich slitiny jsou v širokém rozsahu relativních koncentrací kapalné. To umožňuje snadnější manipulaci a přesnější dávkování pomocí jednoduché stříkačky. Navíc prakticky odpadají problémy s povrchovými nečistotami, zvláště pokud celá manipulace a experimentování probíhá pod argonem. Nepřítomnost kyslíku při experimentech navíc zabraňuje vznícení produkovaného vodíku, což výrazně snižuje ničivé účinky výbuchů. Nakonec vlastní exploze alkalického kovu ve vodě trvá velice krátce; jeden okamžik a je po všem. Ke kvalitnímu zachycení celého procesu je proto třeba ultrarychlá kamera s časovým rozlišením alespoň 10 000 snímků za sekundu. Taková kamera není levná a může stát kolem miliónu korun. Naštěstí je možné si ji za zlomek ceny na pár dní od výrobce půjčit (pokud ovšem jen mlhavě naznačíte, k čemu ji budete potřebovat). Celé experimentální zařízení je ukázáno na obr. 1. V popředí je kamera firmy Imaging Solutions schopná zachytit až 30 000 snímků za sekundu. Za ní je pak experimentální zařízení, ve kterém kapka slitiny sodíku a draslíku o hmotnosti cca 100 mg po vypuštění ze stříkačky padá metrovou skleněnou trubicí naplněnou argonem do vody, aby vzápětí explodovala.

Na obr. 2 je zachycena řada snímků snímaných ultrarychlou kamerou³. V levém sloupci jsou snímky z výbuchu kapky slitiny sodíku a draslíku s kamerou umístěnou nad hladinou vody, zatímco obrázky v pravém sloupci byly pořízeny s kamerou filmující přes sklo pod



Obr. 1. Fotografie experimentálního zařízení ke studiu explozí alkalických kovů ve vodě, tak jak bylo realizováno na Technické univerzitě v Braunschweigu. V pozadí Phil Mason (vlevo s ochranným štítem) a Sigurd Bauerecker (který byl natolik statečný, že si nás pustil do své dobře vybavené laboratoře)

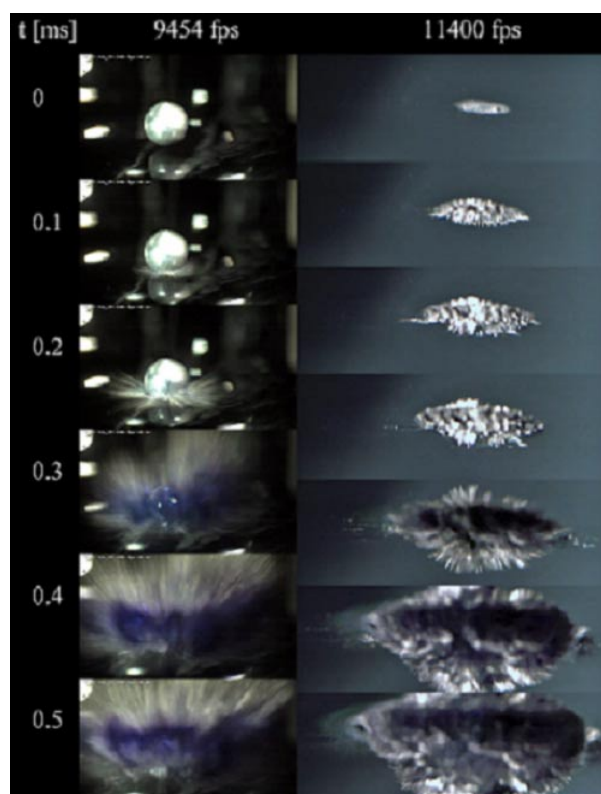
hladinou. V obou případech je jasně vidět, jak zhruba 0,2 až 0,3 ms po kontaktu s vodní hladinou začínají z kapky vystřelovat do vody jehličky kovu. Důležité je si uvědomit, že tento proces „proměny kuličky na ježka“ probíhá před vlastním výbuchem vyvíjené páry a vodíku (viz spodní dva snímky vpravo). To lze dále demonstrovat na analogickém pokusu v kapalném amoniaku, kde nedochází k explozi. Přesto i tam lze pozorovat (byť s poněkud horším rozlišením) vytváření kovových jehliček na povrchu kapky při kontaktu s amoniakem, viz obr. 3 (cit.³).

Nakonec si všimněme modré „skvrny“, která se objevuje na obr. 2 na snímcích od 0,3 ms. Postupně se nám daří získat nezvratný spektroskopický důkaz, že se jedná o jev způsobený světelnou absorpcí hydratovaných elektronů v červené oblasti viditelného spektra. Modrá barva spojená se solvatací elektronů při vhození sodíku do kapalného amoniaku byla pozorována už v 19. století a správně interpretována začátkem století dvacátého⁴. V situaci zachycené na obr. 3 je absorpce elektronů natolik silná, že modrá barva na povrchu kapky přechází až do černé. Zatímco v kapalném amoniaku žijí elektrony minuty až hodiny, jejich doba života ve vodě je díky silné reaktivitě zkrácena na mikrosekundy až milisekundy^{5,6}. Obr. 2 tak zřejmě

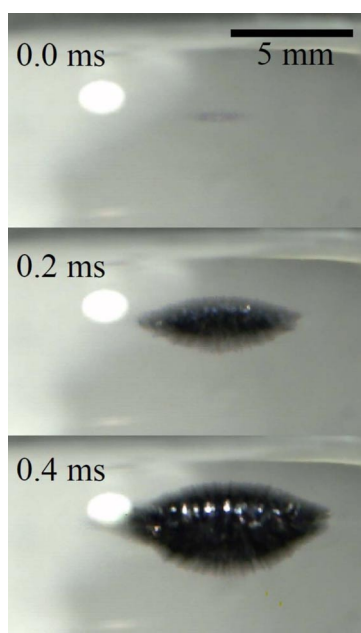
představuje celkem unikátní „okometrické“ zachycení solvatovaných elektronů ve vodě.

3. Simulace molekulové dynamiky

Abychom blíže objasnili fyzikální původ kovových jehliček, vystřelujících z kapky alkalického kovu do vody a zachycených ultrarychlou kamerou, rozhodli jsme se provést molekulové simulace (ostatně, to je práce, kterou děláme v normální pracovní době). Protože při studovaném procesu dochází k přenosu elektronů z alkalického kovu do vody a k následnému štěpení chemických vazeb, nelze přímočaře použít metodu molekulové dynamiky s empirickým potenciálem (MDEP)^{7,8}, kde jsou vazebné poměry jednou pro vždy zafixovány. Místo toho jsme použili nejprve metodu *ab initio* molekulové dynamiky (AIMD)⁹, kde jsou energie a síly počítány pomocí metod funkcionálu hustoty, jež umožňuje přímé studium chemických přeměn. Problém je, že metoda AIMD je o mnoho řádů výpočetně náročnější než MDEP. Mohli jsme si tak dovolit simulovat po dobu několika pikosekund jen velmi malý modelový systém, skládající se z 19 atomů sodíku obklopených 174 molekulami H₂O. Přesto nám i tak malý



Obr. 2. Snímky z filmů pořízených ultrarychlou kamerou (kolem 10 000 snímků za sekundu), zachycující dopad kapky slitiny sodíku a draslíku do vody. Vlevo byla kamera nad a vpravo pod úrovní vodní hladiny

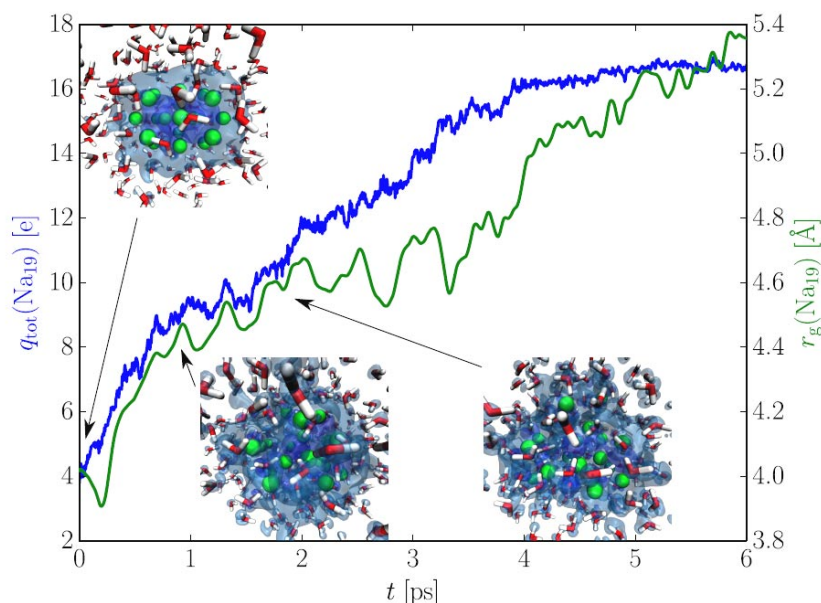


Obr. 3. Snímky z ultrarychlých kamery zachycující kontrolní experiment, při kterém kapka slitiny sodíku a draslíku dopadá místo do vody do kapalného amoniaku

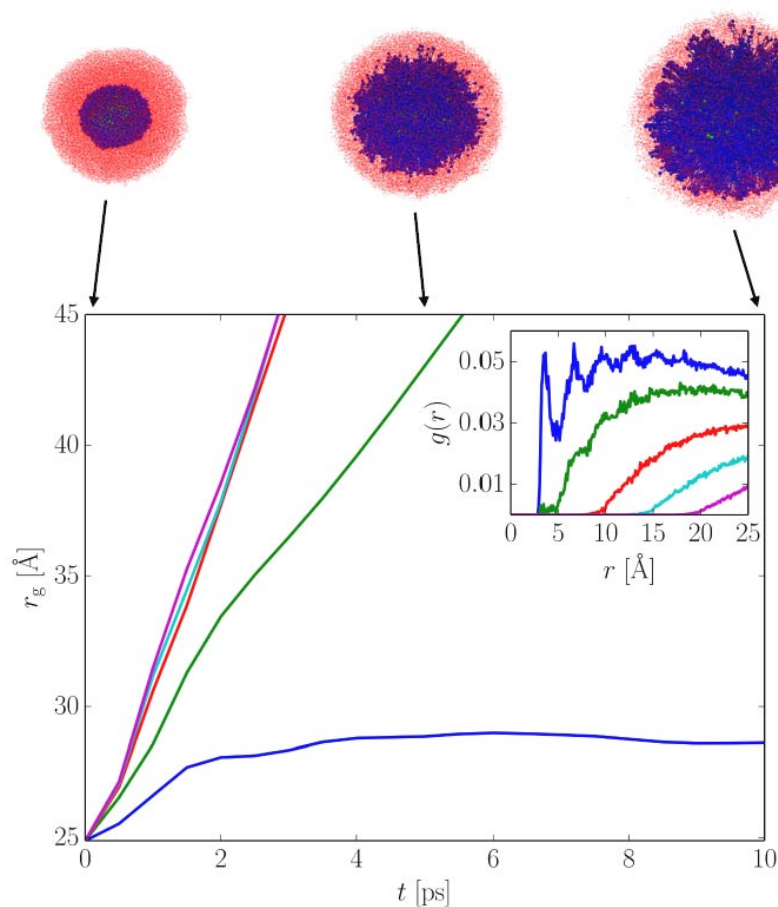
systém dovolil studovat chemické přeměny spojené s přechodem elektronů ze sodíků do vody (viz níže) a navíc nám AIMD simulace umožnily vytvořit parametrizaci pro MDEP simulaci mnohem většího systému. Konkrétně jsme vytvořili empirický potenciál, ve kterém se během simulace neutrální atomy sodíku automaticky mění v sodné kationty, jakmile se dostanou do kontaktu s molekulami vody. Zároveň se příslušný počet molekul vody přemění v hydroxidové anionty. Takto jsme simulovali po dobu 10 pikosekund celý proces pro klastř skládající se na počátku ze 4000 atomů sodíku obklopených více než 34 000 molekulami vody.

Na obr. 4 jsou shrnuty výsledky AIMD simulací³. Je vidět, že při kontaktu s vodou přecházejí valenční elektrony sodíků do vody a celý sodíkový klastř přitom expanduje. Přitom také dochází k chemické reakci, kdy elektrony reagují s molekulami vody za tvorby hydroxidových iontů a molekulárního vodíku. Celý proces je pro takto malý systém velmi rychlý a odehrává se na časové škále jednotek pikosekund. To jsou cenná data, bohužel je ale systém příliš malý, aby nám mohl poskytnout informaci o mechanismu vytváření kovových jehliček při kontaktu alkalického kovu s vodou, tak jak bylo pozorováno při výše popsaných pokusech.

Abychom se přiblížili k experimentu, provedli jsme simulace pro mnohem větší systém pomocí metody MDEP (viz obr. 5)³. Snímky ze simulace v horní části obrázku ukazují, že systém je nyní už dostatečně velký na to, aby se při expanzi sodíkového klastřu objevily „jehličky“ sodíku pronikající do vodného prostředí. Jde tak o mikroskopickou analogii procesu, který jsme předtím pozorovali v makroskopickém experimentu. Křivky na obr. 5, zachy-



Obr. 4. Výsledky simulací *ab initio* molekulové dynamiky. Zelená křivka zachycuje časový vývoj velikosti (tj. gyračního poloměru r_g) sodíkového klastř, zatímco modrá křivka ukazuje počet elektronů (q_{tot}), které přešly z atomů sodíku do vody. Na „snímcích“ ze simulace jsou atomy sodíku zelené, kyslíku červené, vodíku bílé a (původně) valenční elektrony atomů sodíku modré



Obr. 5. Výsledky simulací molekulové dynamiky s empirickým potenciálem. Křivky ukazují vývoj velikosti (tj. gyračního poloměru r_g) sodíkového klastru v čase v závislosti na zvolené radiální distribuci $g(r)$ vznikajících hydroxidových iontů (vnitřní obrázek). „Snímky“ ze simulace zachycují expanzi sodíkového klastru (modře) ve vodě (červeně)

cující vývoj velikosti sodíkového klastru v čase, ukazují, že rychlost expanze závisí na vzdálenosti, v jaké jsou ve vodné fázi umístěny hydroxidové anionty kompenzující náboj vznikajících sodných kationtů. Čím větší je separace mezi kationty a anionty, tím rychleji sodíkový klastr expanduje.

4. Diskuse a závěr

Takže, co jsme se vlastně dozvěděli nového o notoricky známé explozivní reakci alkalických kovů ve vodě? A máme odpověď na otázku, položenou v úvodu, proč alkalické kovy ve vodě explodují, když by vlastně neměly? Odpověď zní – ano, s pomocí experimentů s ultrarychlou kamerou a simulací molekulové dynamiky. Záznamy z ultrarychlé kamery, zachycující explozi kapky slitiny sodíku a draslíku ve vodě, ukázaly, že před vlastní chemickou explozí z kapky vylétávají do vody kovové jehličky.

Jaká je ale fyzikální podstata síly, která způsobuje vytváření těchto jehliček? Na to dávají odpověď molekulové simulace spolu s jednoduchou fyzikální úvahou. Učebnice při vysvětlování studovaného procesu hovoří o přechodu elektronů z alkalického kovu do vody. Když se řekne „A“, musí se ale také říci „B“. A tím je skutečnost, že při masivním přechodu záporně nabitých elektronů do vody se kapka drasticky nabíjí kladně. Do té míry, že coulombická repulze mezi těmito kladnými náboji překoná soudržnou sílu materiálu, charakterizovanou v tomto případě povrchovým napětím kapky. Jde tedy o novou „inkarnaci“ známého jevu coulombické exploze, při které z kapky vylétávají tzv. Rayleighovy jehličky¹⁰. Coulombickou explozi předpověděl již v 19. století lord Rayleigh pro silně elektricky nabitě vodní kapky a dnes se využívá např. v hmotové spektroskopii při metodě „electrospray“^{11,12}. Jednoduchý výpočet ukazuje, že v našem případě ke coulombické explozi stačí, aby separace mezi kladnými a zápornými náboji byla větší než zhruba 0,5 nm, což skvěle souhlasí s výsledky MDEP simulací (obr. 5)³. Závěrem

můžeme konstatovat, že tato nově odhalená coulombická exploze kapky slitiny sodíku a draslíku ve vodě zajišťuje efektivní promíchání reaktantů a v posledu tak umožňuje existenci následného chemického výbuchu vodíku a přehřáté páry.

Autor děkuje za podporu GAČR (grant č. P208/12/G016) a AV ČR (cena Praemium Academie). Autor zároveň varuje, že pokusy s alkalickými kovy mohou být nebezpečné. Klíčem k dlouhému a zdravému životu experimentátora je maximální opatrnost. Při pokusech je nutné mít nasazený ochranný obličejový štít a používat jen malé množství (ne více než cca 0,1 g) alkalického kovu, ideálně v prostředí bez přítomnosti kyslíku (např. pod argonem).

LITERATURA

- Hutton A.: J. Chem. Educ. 58, 506 (1981).
- Carnevali S., Proust C., Soucille M.: Chem. Eng. Res. Des. 91, 633 (2013).
- Mason P. E., Uhlig F., Vanek V., Buttersack T., Bauerecker S., Jungwirth P.: Nat. Chem. 7, 250 (2015).
- Gibson G. E., Argo W. L.: J. Am. Chem. Soc. 40, 1327 (1918).
- Hart E. J., Boag J. W.: J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962).
- Bartels D. M., Takahashi K., Cline J. A., Marin T. W., Jonah C. D.: J. Phys. Chem. A 109, 1299 (2005).
- Allen M. P., Tildesley D. J.: *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon, Oxford 1987.
- Frankel D., Berend S.: *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, New York 2002.
- Car R., Parrinello M.: Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- Duft D., Achtzehn T., Muller R., Huber B. A., Leisner T.: Nature 421, 128 (2003).
- Rayleigh L.: Philos. Mag. A 14, 184 (1882).
- Last I., Levy Y., Jortner J.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 99, 9107 (2002).

P. Jungwirth (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Why Does Sodium Explode in Water?**

Throwing a piece of sodium into water is a dangerous but popular experiment demonstrating an explosive chemical reaction. Every chemistry teacher knows that, during the explosion, heat is released while electrons move from the metal to water generating water vapor, hydroxide, and hydrogen which can ignite. Gases generated at the interface between the metal and water should, however, separate the reactants and thus quench the explosion. How is it possible that the explosion can nevertheless take place? Thanks to pictures from an ultrafast camera and molecular simulations we found a hitherto unknown primary mechanism of the explosive reaction of alkali metals in water. When the electrons move from the metal to water, the former acquires a large positive charge. Repulsion between these charges leads to a Coulomb explosion with metal spikes shooting into water. This leads to effective mixing of reactants enabling thus the explosion.