

# 水與冰

它們的表面有什麼不尋常之處？

作者：沈元壤

作者簡介：沈元壤是中研院院士，加州大學柏克萊分校物理系退休榮譽教授，他的研究領域包括非線性光學、雷射光譜學、表面科學、凝態物理與材料科學等。

**水** 與人類文明的發展之間有著千絲萬縷的聯繫。許多古文明也都源於河流附近，這是因為當時的人們必須生活在淡水附近才能生存。古希臘哲學認為組成世界的四大元素是：火、土、空氣和水。在中國《尚書》的〈洪範〉篇中也有五行說：「一曰水，二曰火，三曰木，四曰金，五曰土。」然而，直到最近人們才對水的獨特性質有了些許的理解。

著名英國科普作者波爾（Philip Ball）2008年在《自然》（*Nature*）期刊的一篇文章〈水——歷久不衰的奧秘〉（*Water — an enduring mystery*）中說到：「沒有人真正的懂水。承認這一點很令人尷尬，

但是這覆蓋了我們地球表面超過三分之二的東西仍然是個謎。更糟的是，我們越看問題越多——更深入探討水分子結構的新技術正帶來了更多令人費解的難題。」

## 水是地球上最重要的液體

水是無色、無嗅、無味而又無所不在的物質，許多人都認為它是相當無趣的。但是它覆蓋了3/4的地球表面；與生命起源息息相關；佔人體重量的50～60%；涉及生活的方方面面；對水的研究歷

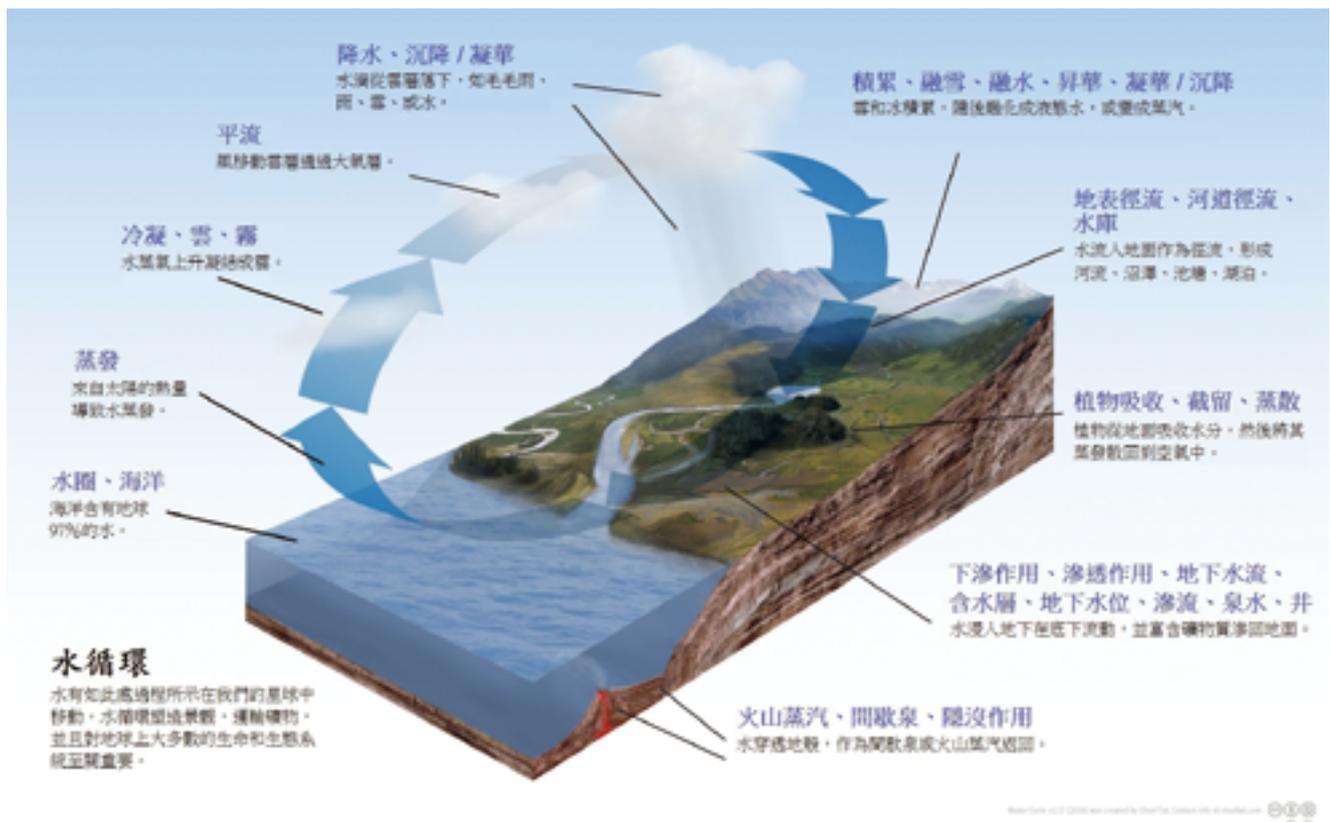


圖1：水循環示意圖。（維基·Ehud Tal）

史已久，多於其他液體，可是人類對水的了解，仍是極為有限，這在目前科技長速的時代，相當令人感到羞恥和沮喪的。

### 水循環

是水和空氣供養了地球的生命，而水循環（Hydrological Cycle）是主要的驅動力。水循環指的是水在地球表面的海洋、大氣和陸地的三大「儲存槽」之間循環移動的過程。太陽的熱輻射使得地球表面的水，如海洋、河川、湖泊和土壤中的水等，蒸發（evaporation）成水汽至大氣中。經由大氣環流，水汽會被傳送到遠處，而在高空中溫度較低處，凝結（condensation）成雲，在適當狀況下，累積成雨，降回地表。終又流入並儲存在海洋、河川、湖泊、土壤中。見圖 1。

### 水和全球暖化的關聯

太陽輻射中的紫外及可見部份可以透過大氣層，射至地面被吸收而生熱。大氣層會吸收紅外光後再熱輻射，因此太陽中的紅外光不能穿透大氣層，而地球的紅外輻射也不能穿越大氣層，使熱量消失。據此，大氣層能讓地球保溫，這就是所謂「溫室效應」（greenhouse effect）。如果大氣層的紅外吸收分子增加，就會使得地球溫度升高，現在絕大多數科學家都認為過去的兩個世紀以來，以燃燒產生能源的方式，已促使過量的二氧化碳分子存留在大氣層中，因而使得地球溫度升高，產生全球暖化現象。其實過量的二氧化碳在大氣中，只能稍微升高

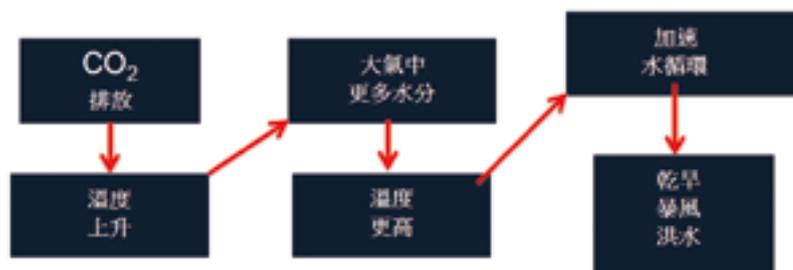


圖 2：全球暖化流程圖。

地球溫度。實際上，是如圖 2 所示，稍微升高的溫度，促使更多水蒸發到大氣中，而水分子更能吸收紅外光，因此更有效的產生溫室效應，引起全球暖化。

### 水對人體中的五大作用

細胞依賴水才能生存：水在人體中扮演著溶劑、活化細胞的角色。如果體內水量長期不足，細胞無法得到充足的養分與氧氣，就會導致細胞的病變。

生化和代謝反應：人體內的一切生、化、代謝反應都是在體液中進行的，沒有足夠的水，一切將無法進行。

營養的輸送：人體的血液中 90% 是水，血液奔流不息，營養的輸送才得以運行。

體溫的調節：水是很好的導熱體，能夠吸收體內生、化、代謝反應所產生的多餘熱量，或在高溫環境下，藉由皮膚排汗來調節體溫，以維持正常體溫。

排泄廢物：水作為媒介有效的將各組織細胞生化代謝所產生的廢物，溶解及稀釋，運送至肺臟或腎臟得以順利排出體外。

水對地球世界、生命延續、人類生活等還有很多極其重要的關聯，在此不多贅述。

## 關於水的基本知識

水是由兩個氫原子 (H) 和一個氧原子 (O) 鍵結 (bond) 所組成 (圖 3)。H-O-H 之間的夾角是 104.5 度，電子的分佈由氫原子端移向氧原子端，因此水分子有一個很大的偶極矩 (dipole moment)，它有三個振動模，都在紅外，共振吸收很強。

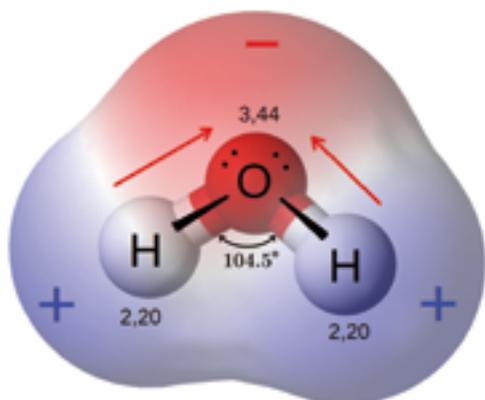


圖 3：水分子由氧和氫組成，電負度分別為 3.44 和 2.20。(維基，Riccardo Rovinetti)

水分子與水分子會以氫鍵連接，氫鍵是以一個水分子的氫原子與另一個水分子的氧原子互相吸引而形成的，每一水分子可以有四個氫鍵連接四個周圍的水分子成四邊形 (如圖 4)。很多的水分子由氫鍵連接，結成冰晶體，在常溫常壓下則形成有序的四邊體六角晶格面的晶體結構 (圖 5)。但是在水的液相中，由於分子運動，分子的氫鍵時斷時續，氫鍵的角度也隨時變動，使得水液體的氫鍵網絡結構必變得無序。

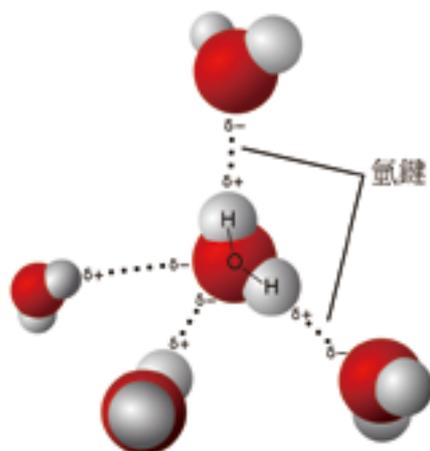


圖 4：水分子的氫鍵 3D 模型。(維基，Qwertz)

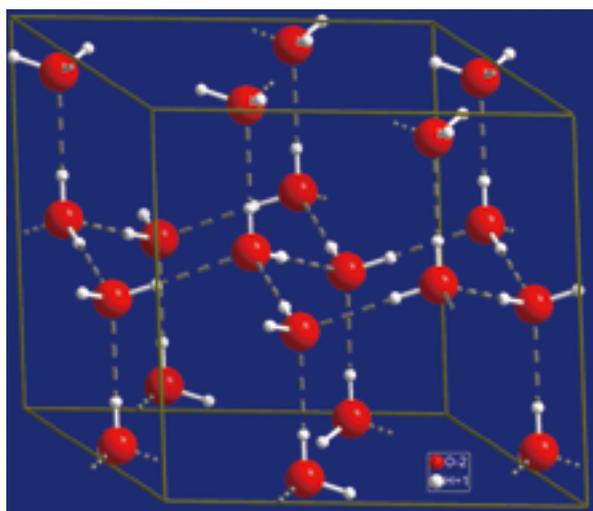


圖 5：冰晶 (ice  $I_h$ )，就是大部分在自然界的存在的冰，是六角形的晶體結構) 氫鍵網絡的 3D 模型。紅色代表氧原子，白色是氫原子，白色短線是共價鍵，灰色虛線是氫鍵。(維基，Solid State)

## 水的不尋常性質

主要源於水的氫鍵結構，水享有許多特殊的物理、化學性質。我們在此略舉數項：水是地球表面上唯一能以固態、液態和氣態三種形態同時存在的常見物質。

### 水的密度比冰高 ①

因為有序的氫鍵網絡所佔空間比無序的大，所以冰的密度比水液體小，使得冰會浮於水上。當溫度降低時，水的體積如一般物質會變小，密度增加，但當溫度趨向冰點時，有序氫鍵網絡增多，會導致密度變小，這就是為什麼水的密度在  $4^{\circ}\text{C}$  時最高，如圖 6 所示。

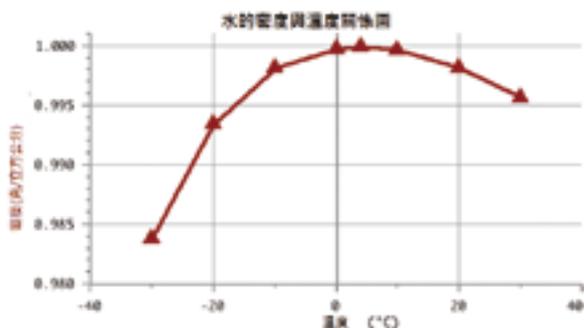


圖 6：水的密度與溫度的關係圖。

冬季湖水結冰時，也因為水密度隨溫度的變化，外界溫度降低後，湖水表面先結冰，而冰點以上的水下沉，密度最大的  $4^{\circ}\text{C}$  水則沉到湖底，湖水的梯階溫度如圖 7 所示。因為湖水不全結冰，生物仍能生存。

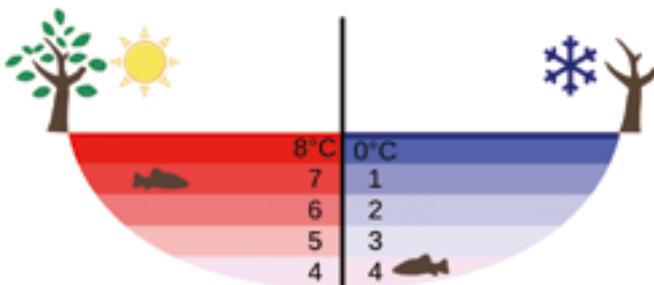


圖 7：夏季與冬季湖水溫度的示意圖。（維基，Klaus-Dieter Keller）

### 水有很大的表面張力

水的表面張力比所有的非金屬液體都高，這是因為於水表面的氫鍵網絡比體內更有序、更強。很強的表面張力使得水在疏水體面上形成水滴。也因此會有毛細管作用，能在細管中將水向上輸送，樹木藉此生存而長高。

### 水的熱容量（heat capacity）很高

除了液態氫之外，水的比熱（specific heat）是所有液體中最高的。這是因為氫鍵很強，要打斷氫鍵，分離水分子，需要很大能量。水吸收熱能，打斷氫鍵，才能使溫度升高。而水分子又很輕，每一公克有很多水分子，要吸收很多熱量，才能升高一度，所以比熱很大，也因此水是很好的冷卻劑。海洋中的水需要吸收極大能量，才能升高溫度，所以它可以調節溫度，緩和地球暖化。此外，而也是我們體內的高含水量，使我們身體保持常溫。

① 編註：參考「解開水之謎 交大團隊新發現 將改寫理化課本」的相關報導 <http://www.nctu.edu.tw/component/k2/item/3074-2018-06-29-05-52-41>。

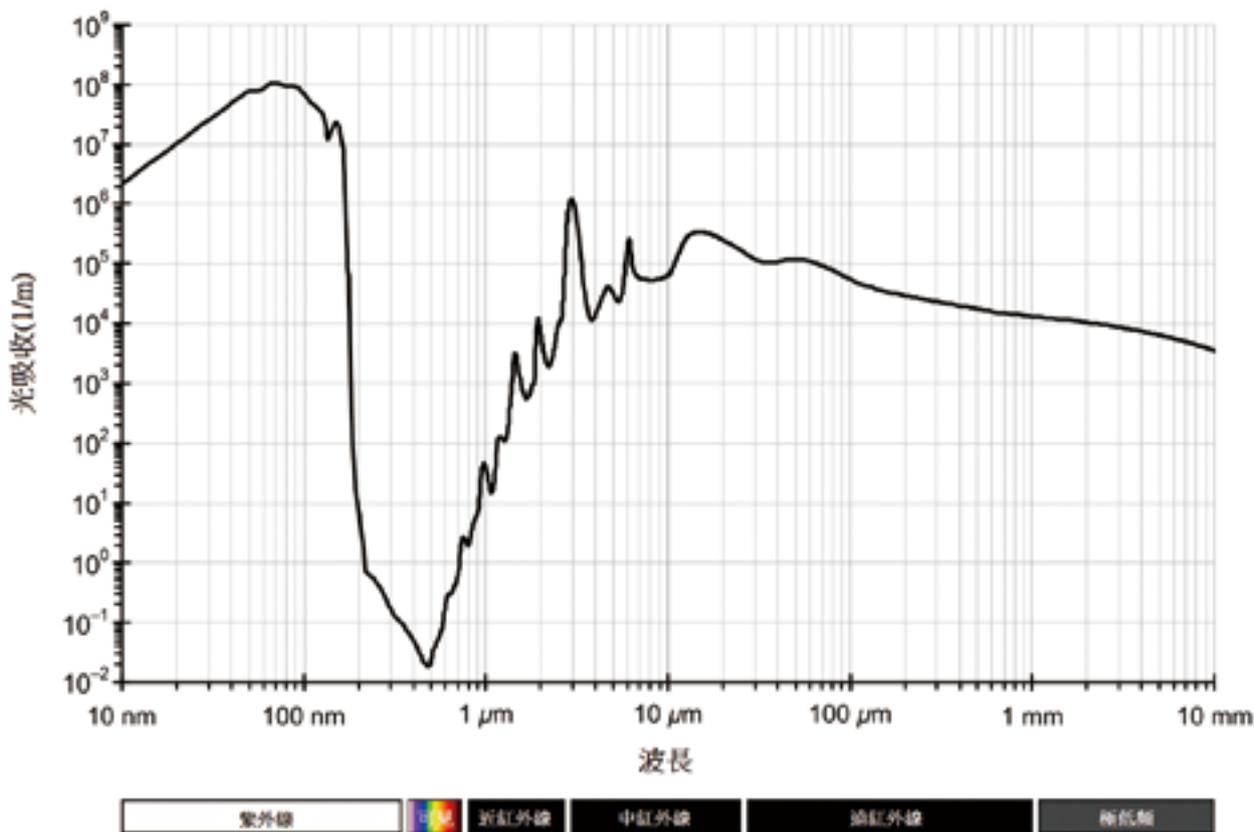


圖 8：液態水的光譜吸收係數與波長關係圖。（維基·Kebes）

### 水是一種通用溶劑

水的分子氫、氧端各有相對的正負電，容易和其它不同分子相互吸引連接，所以除了疏水分子外，一般分子都能溶於水中，正負離子更是特別容易分別溶於水中。

### 為什麼水是藍色的？

液體水在紫外及紅外波段有很強吸收，而紅外吸收帶的尾端延伸至可見光區域，使得紅、黃、綠等波段都有些吸收，而藍光吸收最弱，所以藍光可以透過深層（見圖 8）。在深水下，往上看，見到的是藍色，藍光在深水層的散射，使得在反射方向也呈現藍色。

### 水的相圖

水的相圖很複雜，如圖 9 所示，在不同的溫度壓力下，水有 15 個固體相態、1 個氣態和 1 個液態。常見的是氣態、液態和  $I_h$  六面形結構的固態。如果溫度不是太低， $I_h$  態在足夠的高壓下，會相變成液態。

### 表層冰的融化

冰的表面很滑，長期以來，人們認為能在冰上溜冰，是因為冰刀壓在冰上的巨大壓力，使冰表面層融化，而減低摩擦的。但是參照已知的冰的相圖（圖 9），就會發現人體經由冰刀在冰上加的壓力，遠不足使冰的融點改變  $1^\circ\text{C}$ 。法拉第（Michael Faraday）在 1859 年首先提出異議。他觀察到冰顆

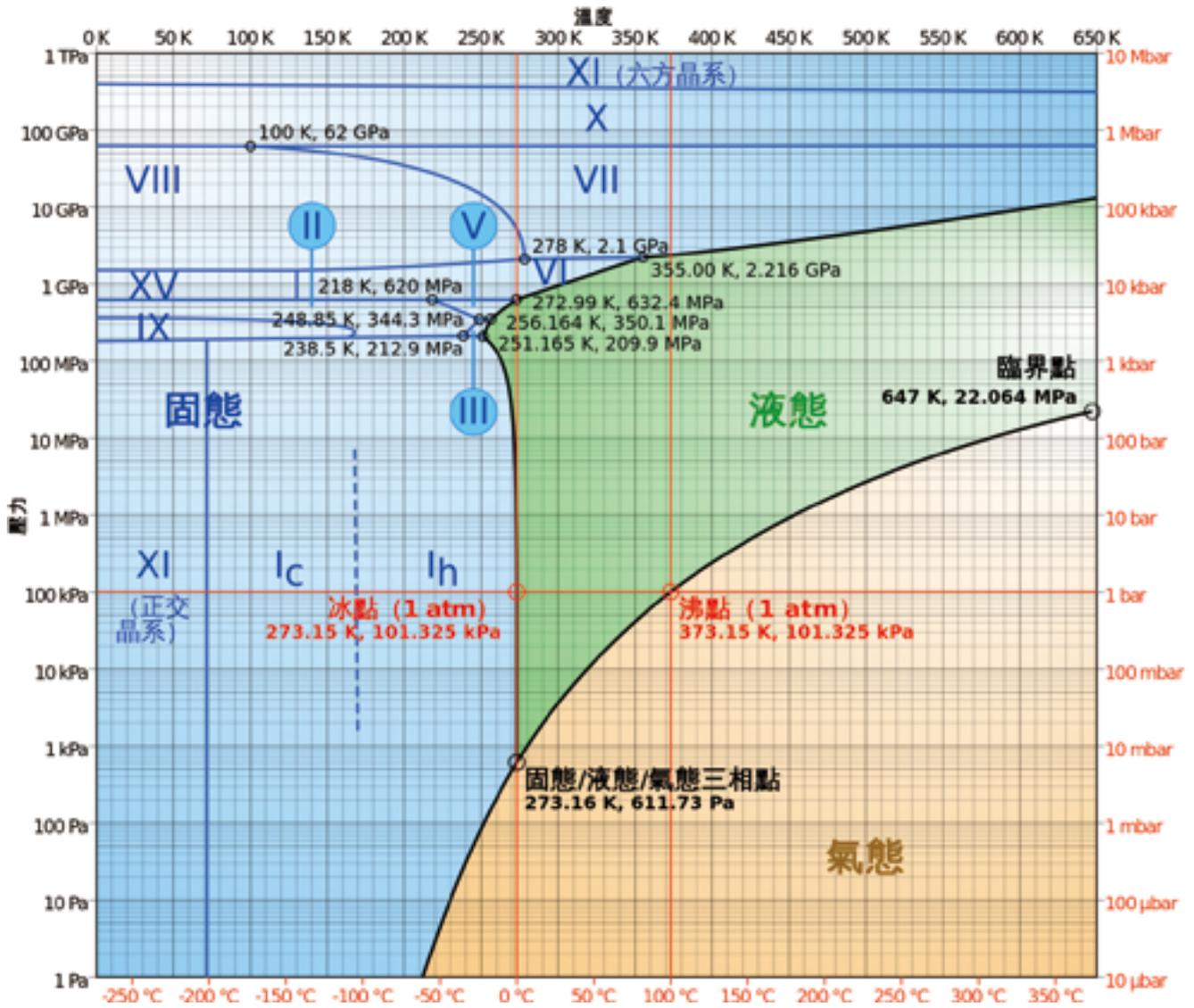


圖 9：水溫度 / 壓力的對數線性相圖，綠色的部分是水，藍色的部分是冰，黃色的部分是水蒸氣，羅馬數字代表的是冰的多種相形式。(維基·Yinweichen)

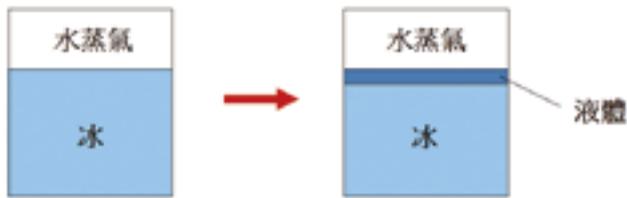


圖 10：表層融冰示意圖。

粒和冰塊很容易黏在一起，可能是冰表面總是有一層水液遮蓋著。他的想法沒有受到重視，因為當時的另一大科學家瑞立（Lord Rayleigh）主張的是壓力融化冰的說法，而瑞立比法拉第更有影響力。但是現在（約 1960 年後），用各種不同的實驗手段，都證明只要溫度不是太低，冰的表面的確總存在有一層很薄的水，這是因為如果冰與空氣中加了一層水（圖 10），這體系的自由能變低，會更穩定。

冰表面層的融化，是否讓溜冰變成可能，至今尚無定論，那是因為溜冰時，摩擦生熱，也可能使冰

表層融化。但是冰表面的存在的液體層，即使在自然世界中，也會起很多作用。例如：雪可以黏著燒結（sintering）成冰塊、冰川的大冰塊可以滑動、空氣中的汙染分子更容易黏附在大氣中的冰顆粒上。

一個有趣的現象是冰舉作用（frost heaving）（圖 11）：當氣溫降低到冰點時，土壤中的水分開始凍結成冰，土壤底層較溫暖的水沿著包覆冰的水膜透過毛細管作用向上流動。在土壤空隙間結冰而膨脹（冰的密度比水小），將土壤裂解，向上推升而凸出。如圖 11 所見。



圖 11：在北極圈內的挪威斯匹茲卑根島（Spitzbergen Island）因冰舉作用的石圈。（維基·Hannes Grobe）

水表面存有水膜，也能用來解釋大氣中的閃電現象。因為有水膜，大氣中的冰顆粒會由離子在水膜中而帶電。小冰顆粒與大冰顆粒碰撞時，由於大顆粒電容量大，電荷會由小顆粒傳給大顆粒。當大顆粒積累很多電荷時，它的電壓升得很高，最終會擊穿空氣，產生閃電。

## 水的異常性質及現象

水還有很多異常性質及現象，有的可以了解，有的半知半解，也有的是無法科學驗證，屬於偽科學一類的。

### 彭巴效應 (Mpemba effect)

1963年坦尚尼亞的一個中學生在上課試製冰淇淋時，發現高溫度的水比底溫度的水會更快冷卻凝結成冰（見圖 12）。現在這現象以他為名，稱作「彭巴效應」。其實這現象早在公元前 400 年亞里士多德已經注意發現，而且後來得到笛卡爾的證明。這一現象有很多不同的解釋，但還沒有共識。甚至還有人懷疑它的存在。最通常的解釋是低溫的水冷卻時，超冷 (supercooling) 會到更低的溫度，然後才凝結成冰，所以結冰的時間較長。

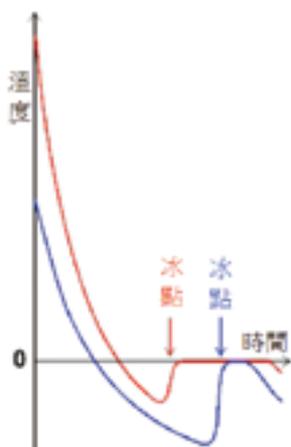


圖 12：水在兩種不同溫度下的冷凍速率比較圖。

### 水中的奈米微泡 (nanobubble)

奈米氣泡指的是直徑小於 100 奈米的氣泡。它們在水中應該是浮向水面而消失的，但是實驗證明它們可以長時間留在水中。科學家們對它們的存在及各種性質，迄今都沒有很好了解。目前它們已有一定的應用。例如：充氧的奈米氣泡，注入土中，能助植物生長，也可能用作湖水淨化、藥物傳遞等。

### 水橋 (water bridge)

在兩個靠近的充水杯子中，分別插入陰陽電極，接通高壓電後，會見到水沿杯壁爬升，在杯口連接成水橋。橋長可達數厘米（圖 13），這一現象來自電縮 (electrostriction) 效應。即水喜歡流向電場高處。



圖 13：在兩個燒杯間形成的水橋。（維基·Gmaxwell）

## 水有記憶力

據稱水即使在經過多次的稀釋之後，仍能保持之前融解物質的記憶。據此有人建議水可以有某些應用，包括醫療法。但是這一現象一直得不到科學的驗證，屬於偽科學一類。

## 磁場效應與微波輻射效應

有人相信磁場與微波照射，都會致使水的結構有較長時間的改變，因此改變水的物理化學性質。磁場影響的水，對身體有利。微波輻射過的水，不會在金屬壁上生水垢（scale）。但是這些效應，都沒有得到科學驗證，也是屬於偽科學一類。

## 水界面的科研問題

綜上所述，可見人們經由長期探討，對水有一定的了解。但還有不少不清楚之處。不幸的是，往往研究的愈多，會引出更多對水不能了解的新問題。這是指水的一般性質而言。如果我們考慮水的表面、界面性質的話，則會發現我們能了解的是少之又少。但水界面的作用及影響，卻是對自然界的運轉、人類生活、現代科技等，可說無所不在。例如：自然界的地貌變形、營養輸送、生命體中膜的形成、蛋白質的摺疊、生活中的清洗及腐蝕、以及工業上各種水的用途。

目前世界上面臨兩大危機：能源危機和水源危機。如果我們可以真正了解水界面的性質，能適當的有經濟效益的利用它們，則兩大危機都可解決，但這



圖 14：病患暴露於受污染水源砷中毒的症狀。（維基，Anita Ghosh/REACH）

不是件易事。

水源危機比能源危機更為嚴峻，現在世界各國為工業快速發展，生活靡奢，而廢棄物後不妥善處理。因此損壞了許多地球上的資源，水的污染尤其嚴重。許多現代生活裡產生的有害毒物，如重金屬、微生物、殺蟲劑、消毒劑、放射性物質等等，都溶入了水源中。在第三世界，問題特別嚴重，如圖 14 所示，受到砷化合物污染的水的影響，病患皮膚出現斑點，威脅生命，這是在某些地區出現的現象。

最近《科學》（*Science*, Vol. 364, Issue 6447, June 28, 2019）新聞報導到，印度的第 6 大城清奈目前正面臨了 70 年來最嚴重的乾旱，不斷上升的氣溫和遲來弱化的雨季造成了當地的 4 大水庫已經見底，過度抽取使用的地下水也逐漸枯竭，周邊的數百萬居民正陷入嚴重的缺水危機。清奈的困境，也僅是全印度所面臨的史上最嚴重水危機的冰山一角。依據 2018 年的印度官方資料顯示，全國天天約有 6 億人憂心缺水，現有的水源也常因為污染等等的原因，而造成每年有將近 20 萬人的死亡。更糟的是，預估到了 2030 年時，將有 40% 的人口無安全的飲用水可用。

根據聯合國數年前的調查數據顯示，世界上每年有 500 多萬人因為缺乏乾淨的飲用水而死亡，平均每 20 秒一個 5 歲以下的兒童因水污染而過世。在未來不到 20 年的時間，第三世界將出現水源危機。

55 億的人口會有困難獲得生活需要乾淨的水。但是這一世界並不缺水，問題只是如何有效的讓污水淨化，海水淡化。

水在淨化處理後，代表了有運用的水資源。水的光解離的產品氫氣是無色、無嗅、無味且無毒的可燃性能源，氫氣能源使用後的產物是水，可降低對石化能源的依賴。附帶效益：降低二氧化碳的排放及空氣污染。

### 解決相關問題所面臨的挑戰

需要能夠從所有類型的水源中針對性的去除污染物，如海底撈針般的捕獲毒物；需要以有效能和經濟可行的方式實現這一目標，也需要有更好的水資源管理和公共教育。

然而，這些挑戰非常的複雜，有效的分子級別探測技術付之闕如；在相關問題上理論上的結果不足；跨學科的合作也有待強化。

### 水與冰的相關基礎研究

儘管並非對整體水物都完全了解，對水的界面也知之甚少。例如，與清潔、腐蝕、蛋白質水合作用，土壤形成和風化等等相關的水界面結構。這些是高度跨學科的研究領域：

1. 物理學 —— 水的物理特性和現象；新的研究技術。
2. 化學 —— 水的功能和反應。
3. 生物學 —— 水在生物分子和系統上起作用。
4. 材料科學 —— 水過濾和分裂的新材料。

5. 地球科學 —— 水和地質風化和土壤營養鹽分佈與傳遞的機制。

6. 行星科學 —— 行星上的水。

首要目標在於瞭解水的機制與辨識內在的局限性，並找到理想的水裂解（water splitting）和水淨化的系統。

### 水的淨化與淡化

污水淨化與海水淡化問題，很是複雜。除了要找出有經濟價值的手段外，還需要加強水資源管理和公共教育。現在有些城市裡，已發展出有效的污水淨化和海水淡化的處理方法，只是經濟價值還需改善。目前在不同地區應用的方法有幾種：

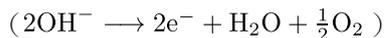
太陽能消毒法：陽光中波長介於 240 ~ 280 奈米的紫外線可殺死如細菌、病毒和寄生蟲等生物污染物，同時太陽能加熱也有助於去除生物污染物。太陽能消毒法裝置便宜，適合為落後地區提供清潔、安全的飲用水源。但是非生物污染物（如有毒化學物質和重金屬等等）和水中的懸浮雜質則要以其他方法去除。

水淨化的過濾法：過濾是常用的淨水方法，用適當的材料或膜來過濾水，可選擇性的除去水中污染物（有機及無機）、離子、鹽分等。但是想用少數的過濾器過濾掉所有或極大多數的污染物，還是一個難題。如何提高經濟效益，也是一個挑戰。這方面的進展，是需要很多不同領域的科研工作者大力合作，也有希望成功的。

其他淨水方案還有蒸發 / 冷凝、冷凍和誘導冷凝等等。

## 水的光解離 (photodissociation)

光解離水分子，是可能解決能源危機的一個方法。如圖 15 所示，如果在電解溶液裡插入連接的鉑 (Pt) 陽電極，二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>) 的陰電極，則當光將 TiO<sub>2</sub> 的電子由價帶 (valence band) 激發至導帶 (conduction band) 時。價帶中的電洞 (electron hole) 會與來自溶液的 OH<sup>-</sup> 作用



使 OH<sup>-</sup> 氧化出氧。釋出的電子經電路來到陽極，與水分子作用



還原出氫。氫分子是極佳的綠色能源。

植物的光合作用的原理，與此相似，葉綠素為媒介，助長了水分解。膜則將分離的氫和氧隔開，防止它們再結合。氫與吸收的二氧化碳作用而產生碳氫化合物留在植物中。

現在科學家想模仿植物，製造人工葉片。希望能找到便宜而有效的陰陽電極材料來分解水分子，也用膜來隔離氫和氧，把氫氣引出作為燃料，或與二氧化碳結合成碳氫化合物。

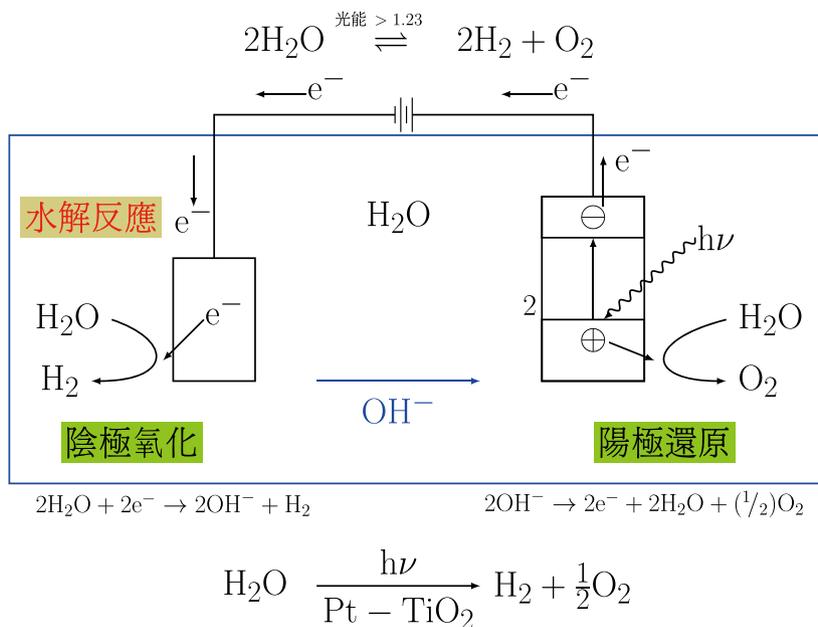


圖 15：人工葉片電路示意圖，其中  $h\nu$  是單一光子頻率  $\nu$  的能量。

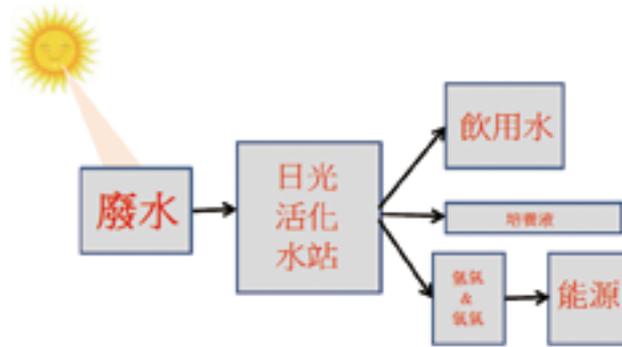


圖 16：無污染的理想水處理系統示意圖。

## 展望

針對上述的水淨化和水分解的方法，我們可以想像一個理想的水處理系統，如圖 16 所示，利用太陽能的輻射，水的過濾及陽光導致的水分解。這理想系統能放出乾淨的水，氫、氧氣體為能源，而濾出的污染物也許還能做為肥料或其他用途，將會有助於水源、能源危機。

了解水並了解如何操縱水可以拯救世界。水的基礎研究和應用研究對於幫助建立環境可持續發展的

世界都很重要。但是它們牽涉到的領域極廣，需要各行各業的科研工作者，同心協力，才能快速進展。☺

## 本文出處

本文是依據沈元壤在交通大學「2018 年理學院科學饗宴」的演講，由交通大學應用數學系王夏聲編寫而成。

## 延伸閱讀

- ▶ 黃雅靜翻譯的《水之書：最平凡的物質，最非凡的故事》（2017，天下文化）。這是 Alok Jha 《The water book》關於水的科普書的中譯本。
- ▶ <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html>  
這是一個關於水的物理、化學和生物性質的網站，由倫敦南岸大學應用科學系的退休榮譽教授查普林（Martin Chaplin）所架設，有很多有價值的資訊，但需過濾，不可盡信。



灑著水珠的水面。(Flickr, José Manuel Suárez from Spain)