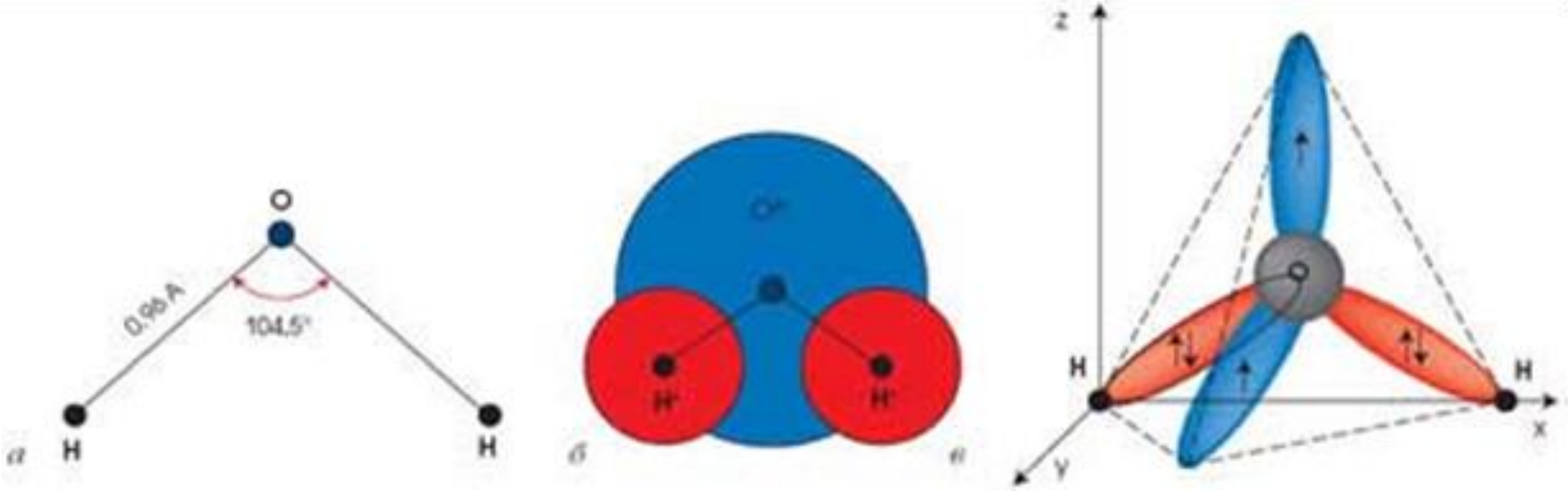
Тема 9. Свойства воды и водных растворов

Аномальные физико-химические свойства воды

Свойство (при нормальных Т-Р)	Отличие от других веществ	Геохимические следствия
Теплоемкость жидкой воды 4,18 Дж/г*К	В 3000 больше воздуха В 10-15 раз больше других природных веществ	Благодаря высокой теплоемкости вода является мощным энергоносителем. Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету также медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором климата на земном шаре.
Поверхностное натяжение 0,0727 Н/м	Больше всех жидкостей, за исключением ртути (у органических жидкостей 0,017 – 0,029).	Капля воды стремится принять форму шара, а при соприкосновении с твердыми телами смачивает поверхность большинства из них. Именно поэтому она может подниматься вверх по капиллярам горных пород и растений, обеспечивая почвообразование и питание растений.
Диэлектрическая проницаемость 81	У большинства других веществ 2 – 8 (у некоторых спиртов до 27-35, у глицерина 43)	Вода обладает большей растворяющей и диссоциирующей способностью, чем другие жидкости
Плотность жидкого состояния (воды) больше, чем твердого (льда)	Единственный природный аналог – минерал лейцит	Лед покрывает водоемы сверху, что спасает Мировой океан от полного промерзания и обеспечивает существование жизни в океане
Максимальная плотность при 4°С		Обеспечивает глобальную конвективную циркуляцию Мирового океана

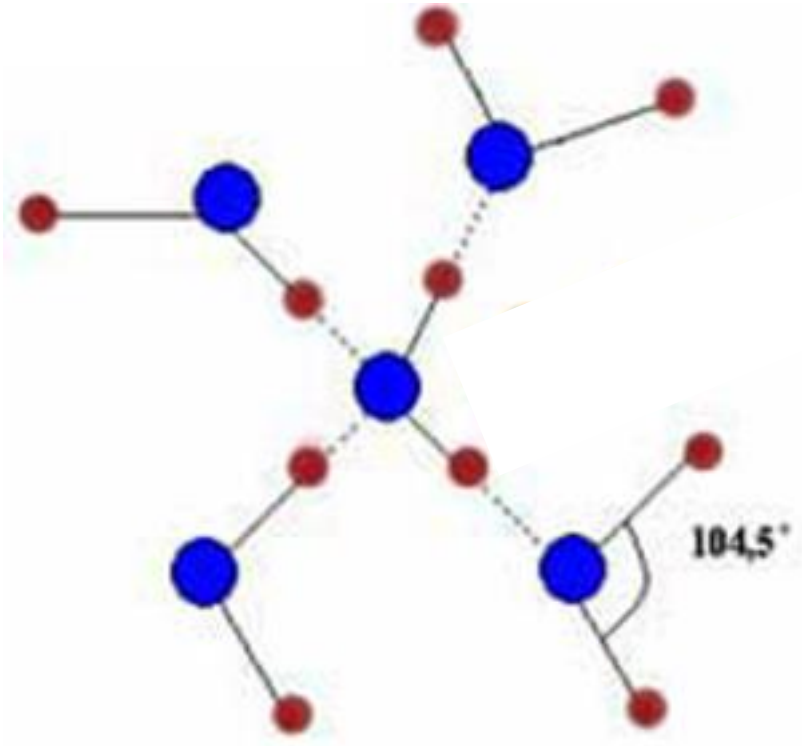
При повышенных температурах аномальность свойств воды постепенно исчезает.

Строение молекул воды



а) геометрическая схема; б) плоская модель (диполь) ; в) пространственная электронная структура (квадруполь).

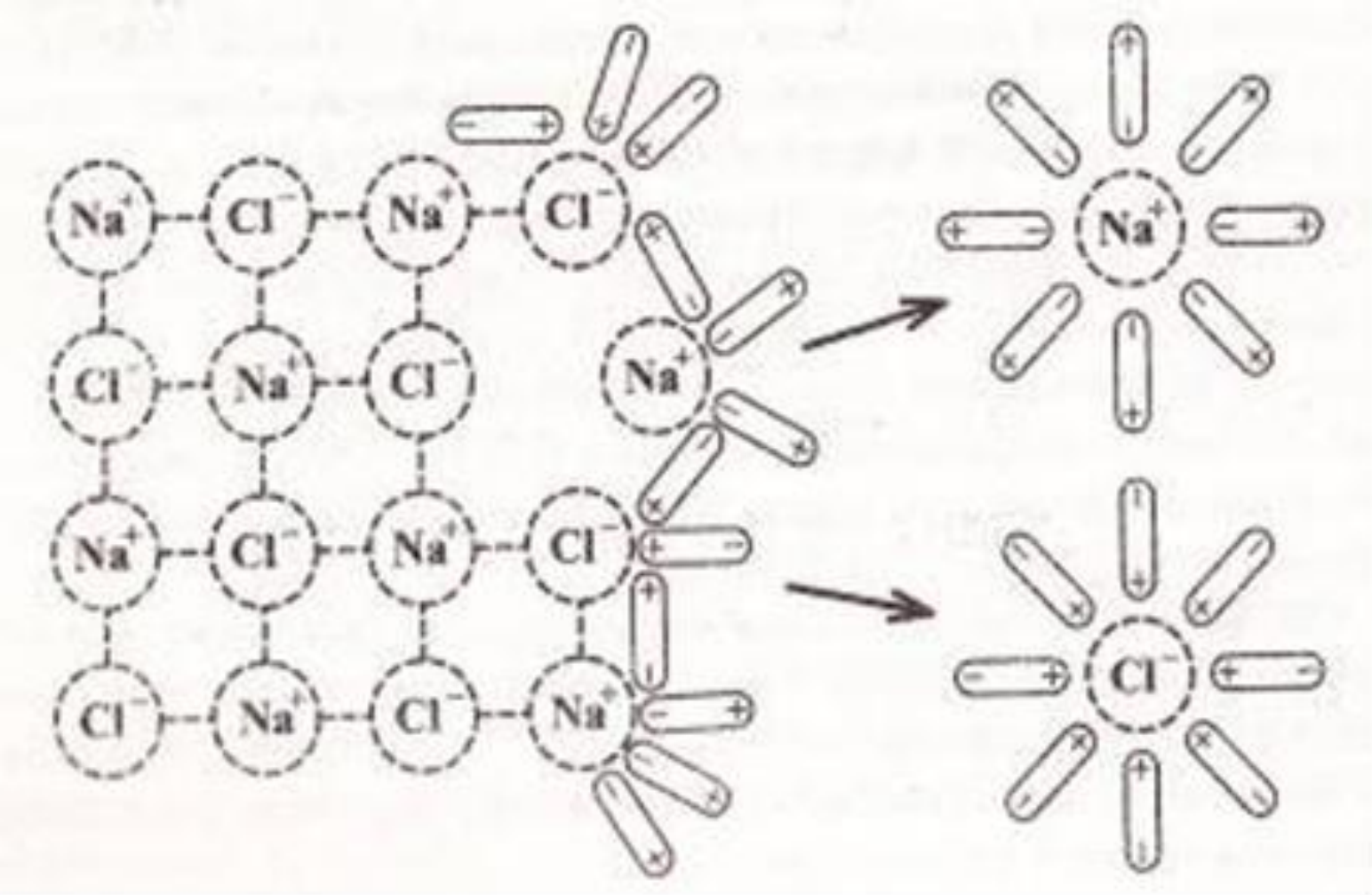
Полимеризация молекул воды



За счет квадрупольного строения молекулы воды взаимодействуют между собой с образованием слабых водородных связей. Образующиеся полимеры из нескольких молекул воды очень нестойки, и быстро образуются и разрушаются. Однако при комнатных температурах степень поляризации высока. По данным рентгеновской диффракции, при таких температурах в воде преобладают полимеры (кластеры), содержащие от 3 до 6 молекул воды. Доля же свободных молекул составляет первые проценты.

При повышении температуры тепловое движение молекул разрушает полимерную структуру воды.

Растворение веществ с ионным типом связи в воде



Растворение NaCl с образованием гидратных оболочек вокруг ионов Na^+ и Cl^-.

Радиусы негидратированных ионов Na^+ и Cl^- составляют 1 и 1,3 Å. При гидратации радиусы ионов увеличатся соответственно до 4 и 4,5 Å. По закону Кулона сила взаимодействия между ними значительно уменьшится (в отсутствии воды она обратно пропорциональна квадрату расстояния: $2{,}3^2=5{,}3$, а после гидратации – $8{,}5^2=72$).

Гидратные оболочки и неполная гидратация в концентрированных растворах

Если содержание растворенного вещества в воде мало (раствор разбавленный), то между ионами нет конкуренции за присоединение к ним диполей H_2O. Каждый ион в своем окружении («гидратной оболочке») имеет столько молекул воды, сколько он в состоянии удержать за счет сил электростатического взаимодействия. Количество молекул воды («гидратное число») определяется геометрическими соотношениями: у маленьких ионов оно может быть 3, у крупных ионов (Cs^+, I^-) доходит до 12.

Это касается разбавленных растворов. Поведение содержащихся в таких растворах ионов не зависит от присутствия в нем других ионов – «идеальное поведение».

При повышении концентрации раствора большая доля молекул воды оказывается связанной в гидратные оболочки. Их может не хватить до полного заполнения, и гидратные оболочки оказываются недостроенными. Поведение ионов будет отклоняться от идеального («неидеальное поведение») из-за взаимодействия (конкуренции за молекулы воды + электростатические взаимодействия) между ионами.

Электростатическая теория водных растворов сильных электролитов

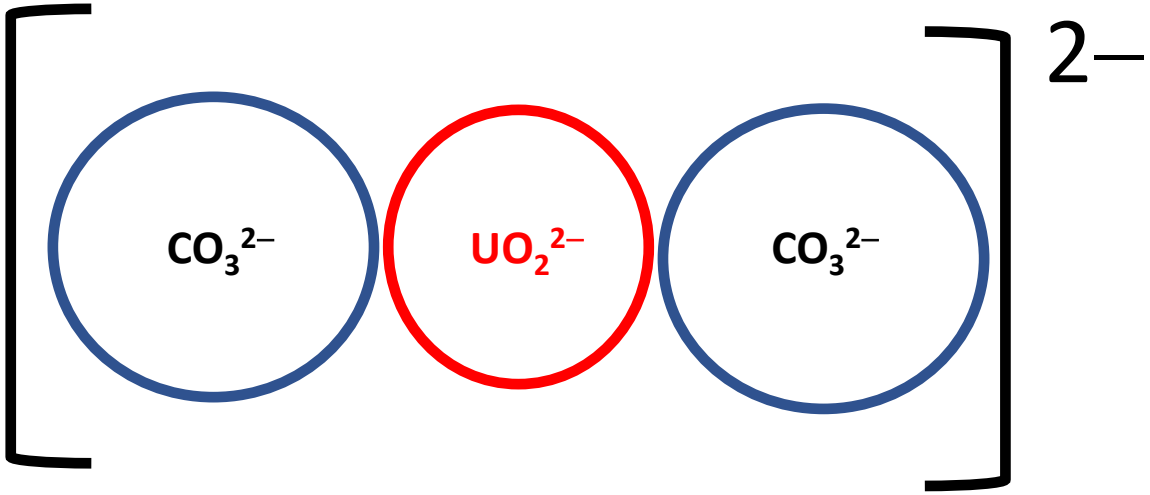
Электростатическая теория водных растворов сильных элекипролитов была развита в 1923-1927 гг. немецкими химиками П.Дебаем и Э.Хюккелем. На основе описания электростатических взаимодействий между гидратированными ионами, находящимися в среде, образованной дипольными молекулами воды, они вывели ключевое уравнение, позволяющее рассчитывать отклонение ионов от «идеального поведения».

$$lg\gamma_i = -\frac{Az_i{}^2\sqrt{I}}{1 + a_i^0 B\sqrt{I}}$$

где *A, B* – константы, характеризующие свойства чистой воды, зависящие о температуры и давления, z_i – заряд иона, a_i^0 - эмпирический параметр, имеющий смысл радиуса гидратированного иона, *I* – ионная сила раствора, $I = \frac{1}{2}\sum_j m_j z_j^2$

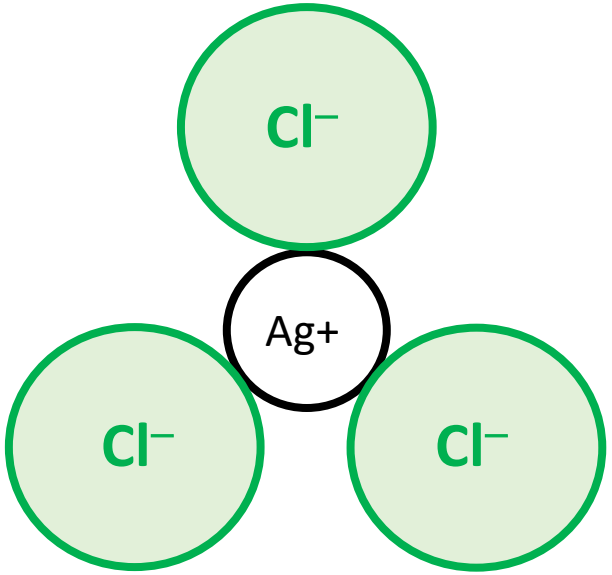
Развитие электростатической теории (К.Питцер и др.) позволяет в настоящее время рассчитывать свойства водно-солевых растворов в широком диапазоне Т-Р-условия и концентраций, охватывающих области экзогенных и гидротермальных геологических процессов.

Комплексообразование в водных растворах



Карбонатный комплекс уранила
$(UO_2)(CO_3)_2^{2-}$

Комплексное соединение – это форма, образованная ассоциацией двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. К простым формам относятся такие формы, составляющие которых не могут существовать в растворе отдельно.



В комплексном соединении (кроме ионных пар) выделяют ***центральный атом*** и окружающие его ***лиганды***. В роли центрального атома в комплексах, характерных для природных вод обычно выступают катионы, а лигандов – анионы (OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, HS^- и др.).

Взаимодействие между центральным атомом и лигандами может быть электростатическим и/или ковалентным. Во втором случае число лигандов не может превышать некоторого предела, обусловленного наличием электронов, способных образовывать общие электронные пары – ***координационного числа***.

Примеры:
$AgCl_3^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$

Примеры:
$ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$

Важнейшее свойство комплексных соединений – ***ступенчатое комплексообразование*** – образование комплексов с последовательно увеличивающимся числом лигандов вплоть до координационно-насыщенного соединения.

Комплексные соединения способны быстро образовываться и быстро разрушаться, из-за чего они быстро приходят в равновесие с окружающим раствором.

С одной стороны, это создает большие сложности при изучении комплексообразования – комплексы нельзя выделить в чистом виде из раствора, потому что они при этом разрушаются. Исследование образования комплексов возможно физическими методами – спектроскопией (рентгеновской, УФ-, оптической).

С другой стороны, это позволяет для теоретического исследования комплексообразования эффективно использовать расчетные методы химической термодинамики.

Комплексные соединения – главный способ переноса металлов при гидротермальном рудообразовании.

Примеры: $Au(HS)_2^-$, SnF_n^{4-n}, $HSb_2S_4^-$, $[(UO_2)(CO_3)_2]^{2-}$

Комплексные соединения с растворенным органическим веществом (гуминовыми и фульвокислотами) – важные формы переноса микроэлементов в поверхностных водах.

Следствия комплексообразования для геохимии

1) Увеличение растворимости твердых фаз;
2) Влияние на сорбцию

Комплексное соединение элемента имеет другой заряд и размер, чем свободный ион, вследствие чего элемент сорбируется иначе.

3) Влияние на токсичность

Например, медь в виде свободного иона очень токсична, а в комплексах с органическими кислотами становится безвредной для живых организмов.

Ранее считалось, что все комплексные соединения менее токсичны, чем свободные ионы, на основе чего были выведены ряды токсичности для многих элементов. Сейчас выяснилось, что это утверждение не всегда верно и универсального закона не существует. К примеру хлоридный комплекс ртути значительно токсичнее свободного иона.

Растворимость веществ в воде и водных растворах

Растворимость газов в воде в идеальной системе описывается ***законом Генри***:

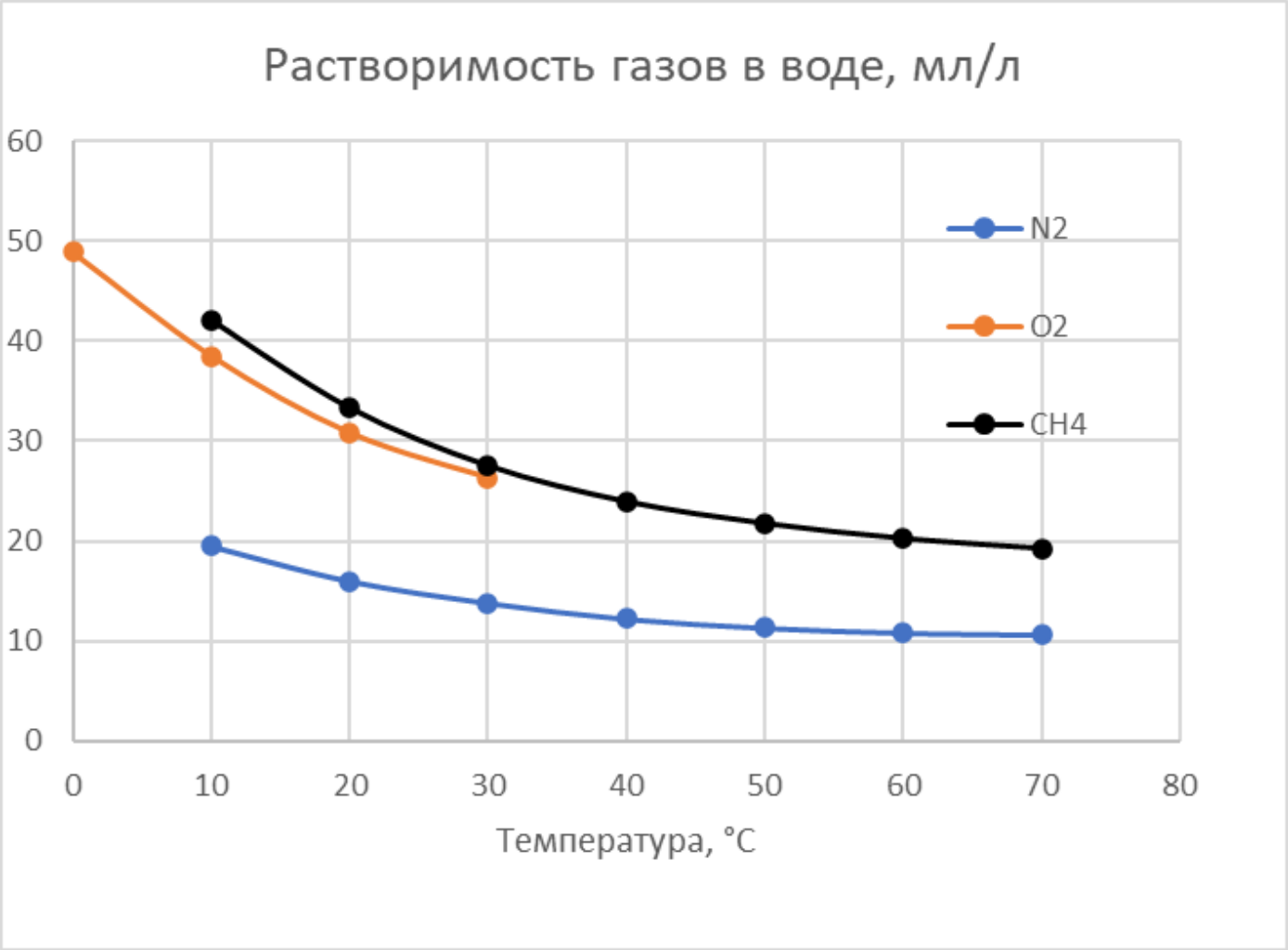
$$\boldsymbol{m_i = k_{H_i} \cdot p_i\,,}$$

где m_i – мольная концентрация *i*-того растворенного газа, k_{H_i} – константа Генри этого газа

Для реального газа в реальном растворе: $a_i = k_{H_i} \cdot f_i$

По величинам растворимости газы подразделяют на 3 группы:

	Примеры газов	Значения константы Генри
Плохо растворимые газы	H_2, O_2, He и другие благородные газы, N_2, CH_4 и его гомологи	10^{-3} – 10^{-4}
Хорошо растворимые газы (образуют слабые кислоты, которые диссоциируют в растворе)	CO_2, H_2S	~ 10^{-2}
Кислые газы (в воде диссоциируют на ионы)	HCl, HF, SO_2	> 1



Растворимость газов убывает с повышением температуры (рис.).

Вид зависимости константы Генри от температуры хорошо аппроксимируется уравнением:

$$lgk_H = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Коэффициенты этого уравнения индивидуальны для газов и определяются экспериментально.

Для анализа растворения **труднорастворимых твердых веществ в воде** используется подход классической равновесной термодинамики, основанный на законе действующих масс. Для реакции растворения минерала:

$$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

записывается уравнение константы реакции:

$$K_{CaSO_4} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4}}$$

По определению, для индивидуальной фазы постоянного состава $a_{CaSO_4} \equiv 1$, и уравнение упрощается до вида: $\text{ПР}_{CaSO_4} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$.

ПР являются величинами теоретическими, и зависят только от T и P.

Распространенную в гидрогеологии и геохимии задачу определения равновесности раствора относительно минерала можно решить, рассчитав по наблюдаемому составу природной воды аналогичную величину, обозначаемую IAP (ion activity product):

$$IAP_{CaSO_4} = a_{Ca^{2+}\text{эмп}} \cdot a_{SO_4^{2-}\text{эмп}}$$

(значок эмп. подчеркивает, что это – наблюдаемые величины)

Если IAP > ПР – раствор пересыщен, и должно происходить осаждение твердой фазы;

Если IAP = ПР – раствор находится с твердой фазой в равновесии ;

Если IAP < ПР – должно происходить растворение твердой фазы.

В практике исследований часто используется производная величина - индекс насыщения Ω:

$$\Omega_{\text{i}} = \frac{IAP_i}{\text{ПР}_i}$$

Следует иметь в виду, что пересыщение раствора (Ω>1) означает только потенциальную возможность осаждения. Оно не значит, что фаза обязательно кристаллизуется (например, из-за плохой кинетики кристаллизации, или из-за более быстрого осаждения другого минерала, и т.п.).

Аналогично, при Ω<1 минерал может растворяться инконгруентно, с образованием прочной пленки вторичных продуктов, препятствующих растворению.