Тема 12. Свойства воды и водных растворов

Аномальные теплофизические свойства воды

(нижнее число – Т плавления, °С; верхнее число – Т кипения, °С)

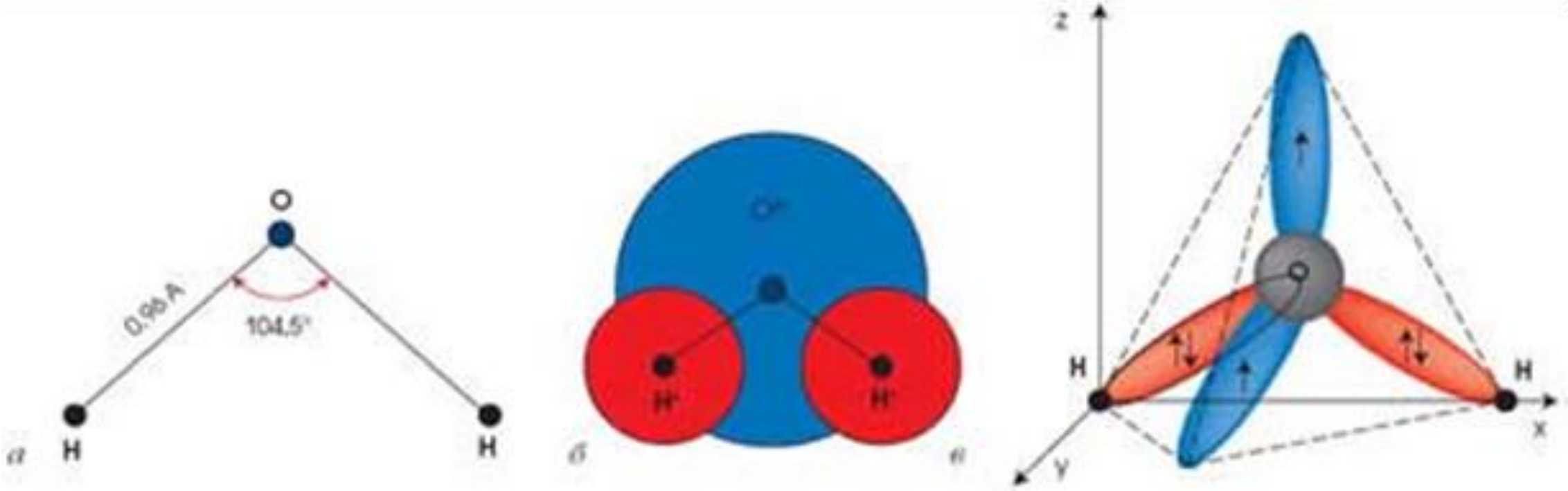
CH_4	NH_3	H_2O	HF
-161.6 -182.5	-33,3 -77,7	**100** **0**	19,54 -83,4
		H_2S	
		-60,3 -82,3	
		H_2Se	
		-41.25 -65.7	
		H_2Te	
		-2,2 -49	

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 температуры 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

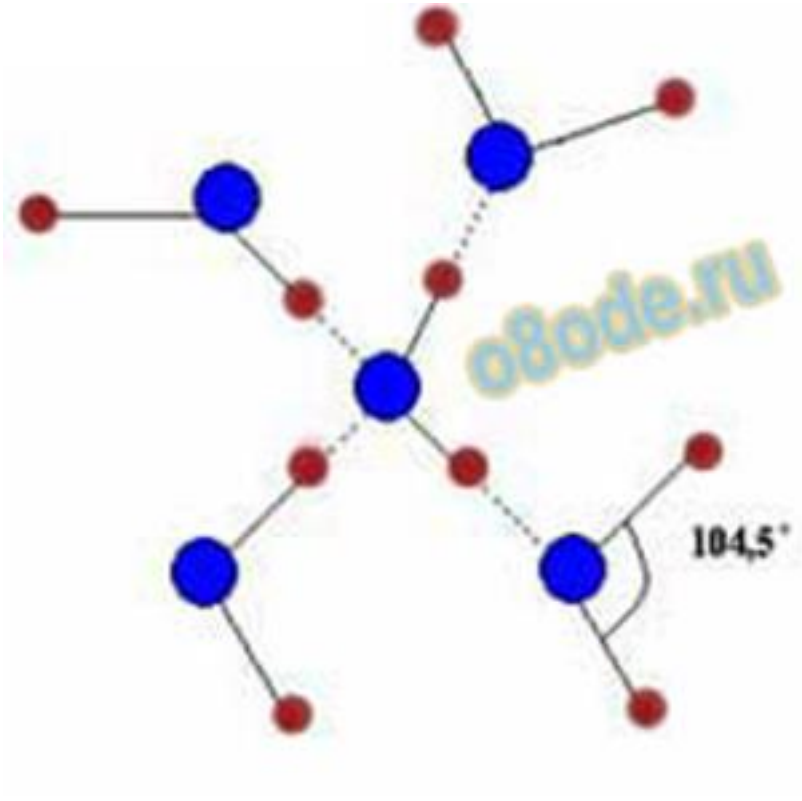
При повышенных температурах аномальность свойств воды постепенно исчезает.

Строение молекул воды



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

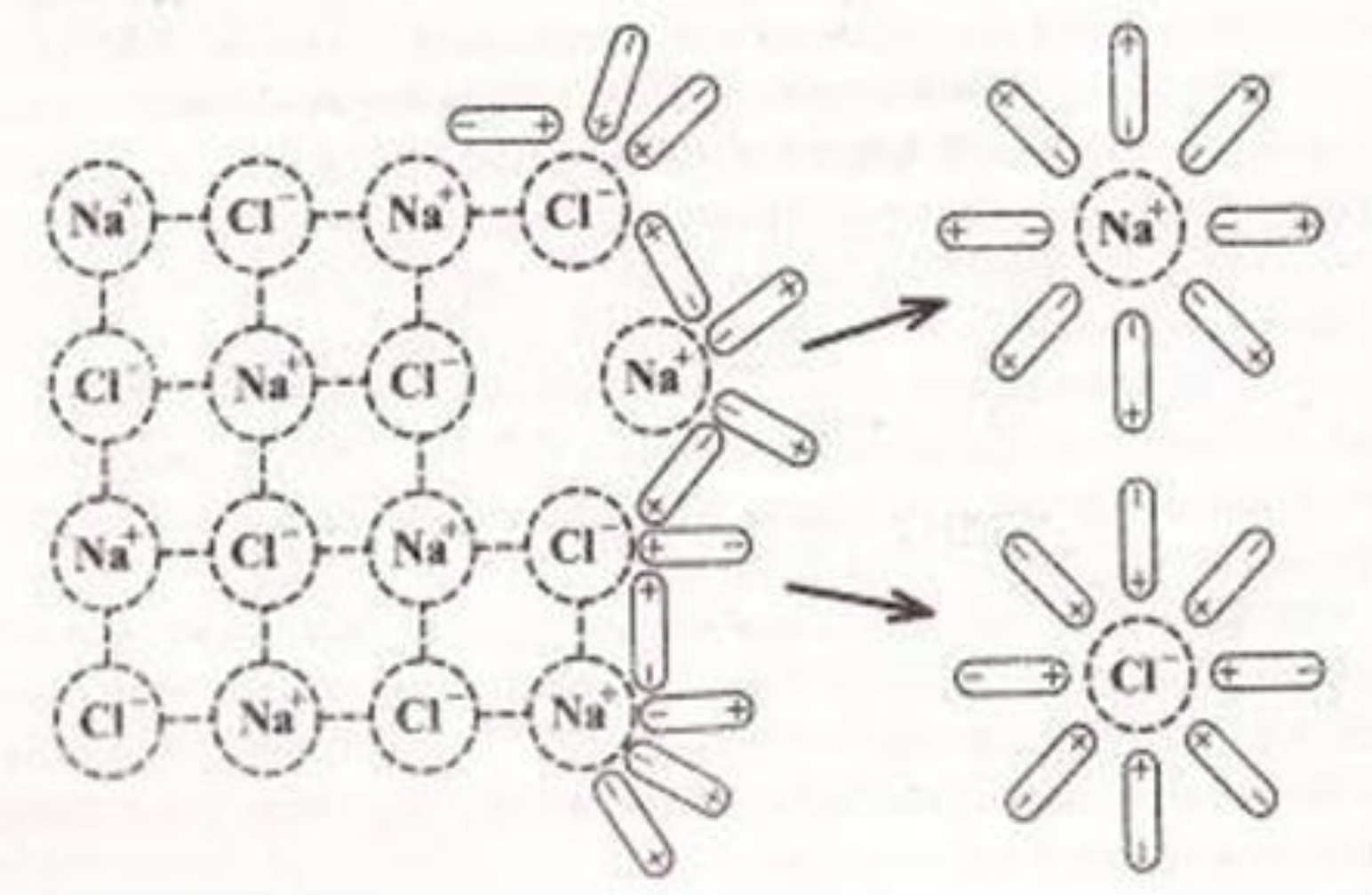
Полимеризация молекул воды



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.

«Неидеальное» поведение растворенных веществ в воде – отражение в физико-химическом описании.

1. «Модель несимметричного раствора»: стандартное состояние растворителя – чистая вода; стандартное состояние растворенного вещества – бесконечно разбавленный раствор.
2. Концепция активности растворенных компонентов.
3. Теория водных растворов электролитов Дебая – Хюккеля.

Закон действующих масс (ЗДМ) и активности компонентов в водных растворах.

Для идеальных систем справедлив закон действующих масс (ЗДМ): при наступлении химического равновесия в условиях постоянных температуры и общего давления отношение произведения концентраций веществ, образующихся в результате реакции (продуктов реакции), к произведению концентраций веществ, вступающих в реакцию (исходных веществ), есть величина постоянная.

Математическая запись этого закона выглядит следующим образом:

$$b\mathrm{B} + c\mathrm{C} + \ldots \leftrightarrow d\mathrm{D} + e\mathrm{E} + \ldots$$

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[B]^b \cdot [C]^c},$$

где величины в квадратных скобках – мольные доли.

Закон действующих масс (ЗДМ) и активности компонентов в водных растворах.

Для концентрированных водных растворов *K* зависит от концентрации веществ в растворе. В 1907 году Г.Льюис предложил ввести новую переменную – активность a_i, применение которой вместо концентрации позволяет использовать для описания свойств реальных растворов относительно простые уравнения, полученные для идеальных систем. Активность компонентов раствора – эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора.

$$K = \frac{[a_D]^d \cdot [a_E]^e}{[a_B]^b \cdot [a_C]^c} \ ,$$

где $a_i = \gamma_i \cdot [i]$

Уравнение Дебая-Хюккеля для коэффициентов активности в водных растворах.

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

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, $I = \frac{1}{2}\sum_j m_j z_j^2$

Приближения уравнения Дебая-Хюккеля

1-е приближение («предельный закон»):

$$lg\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}$$

пригодно для очень разбавленных растворов (I<0.001).

2-е приближение («расширенное уравнение»):

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

работает до I<0.1.

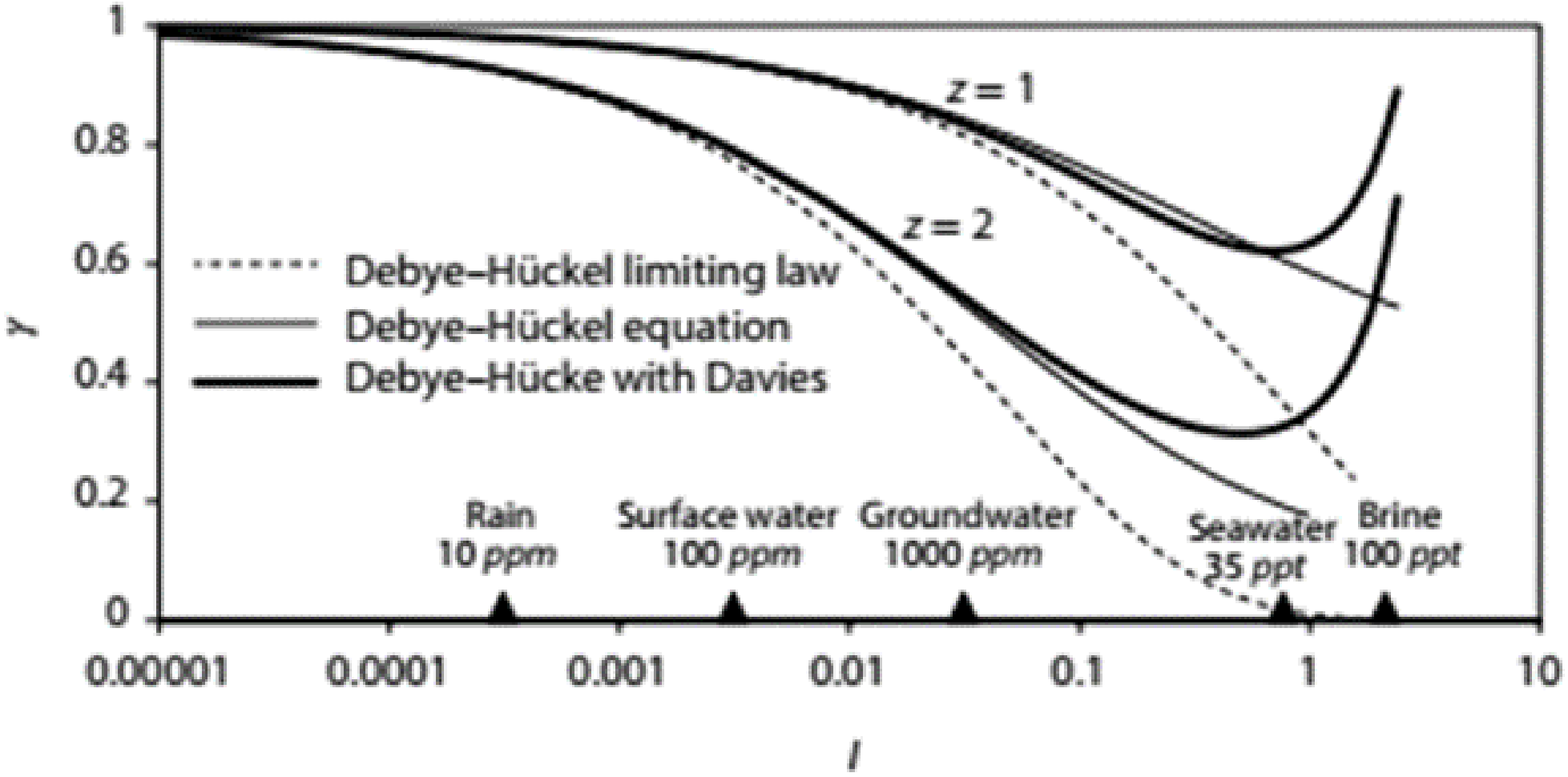
3-е приближение в форме:

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

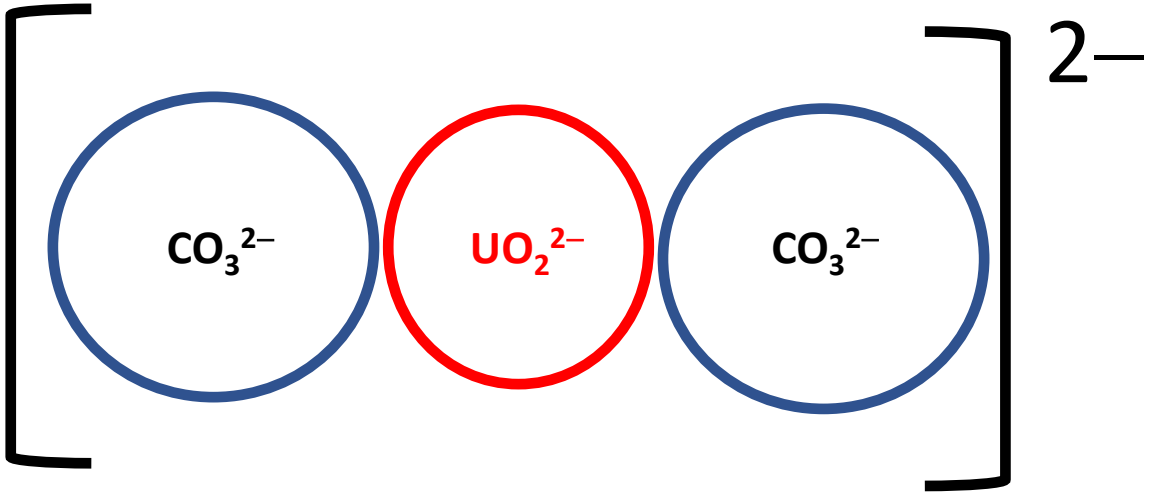
где c_i – эмпирический параметр,

работает до I<2.

Области применимости приближений уравнения Дебая-Хюккеля (по Clark, 2015)

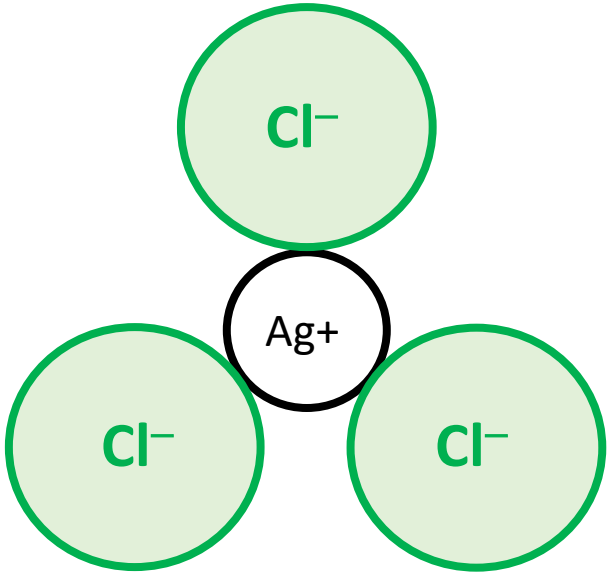


Комплексообразование в водных растворах



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 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 экологической геохимии

1) Увеличение растворимости твердых фаз;

2) Влияние на сорбцию

В комплексном соединении элемент имеет другой заряд и размер, чем свободный ион, вследствие чего 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.