

Тема 2. Физико-химические свойства воды и водных растворов

Аномальные теплофизические свойства воды

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

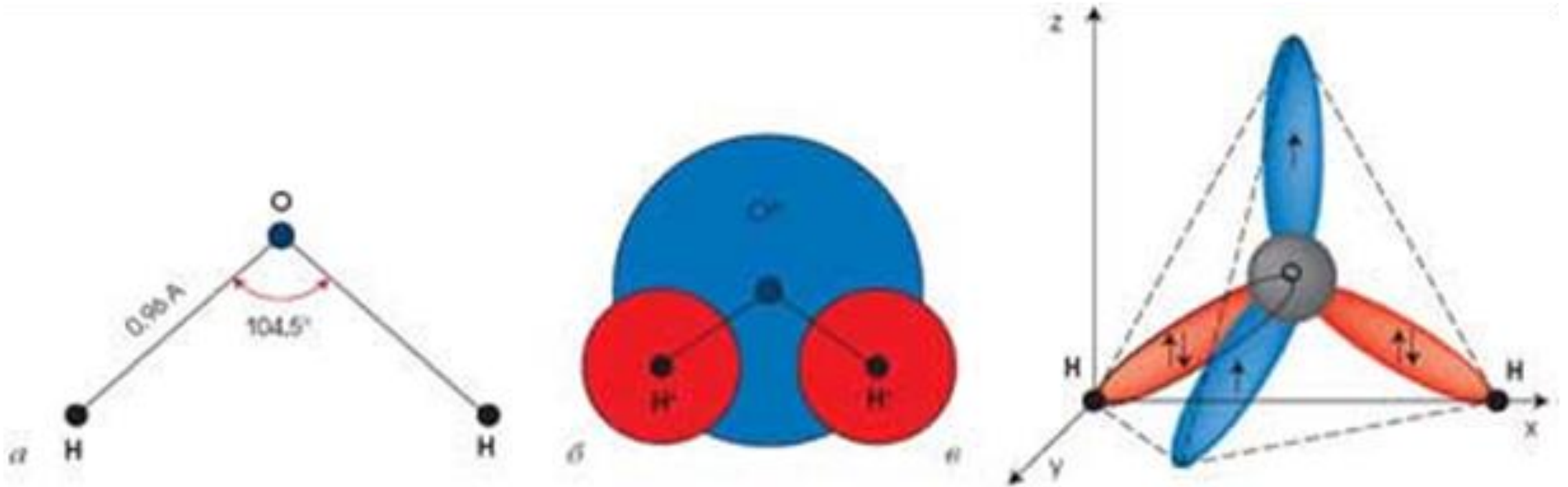
CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
-161.6	-33,3	100	19,54
-182.5	-77,7	0	-83,4
		H ₂ S	
		-60,3	
		-82,3	
		H ₂ Se	
		-41.25	
		-65.7	
		H ₂ Te	
		-2,2	
		-49	

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°C		Обеспечивает глобальную конвективную циркуляцию Мирового океана

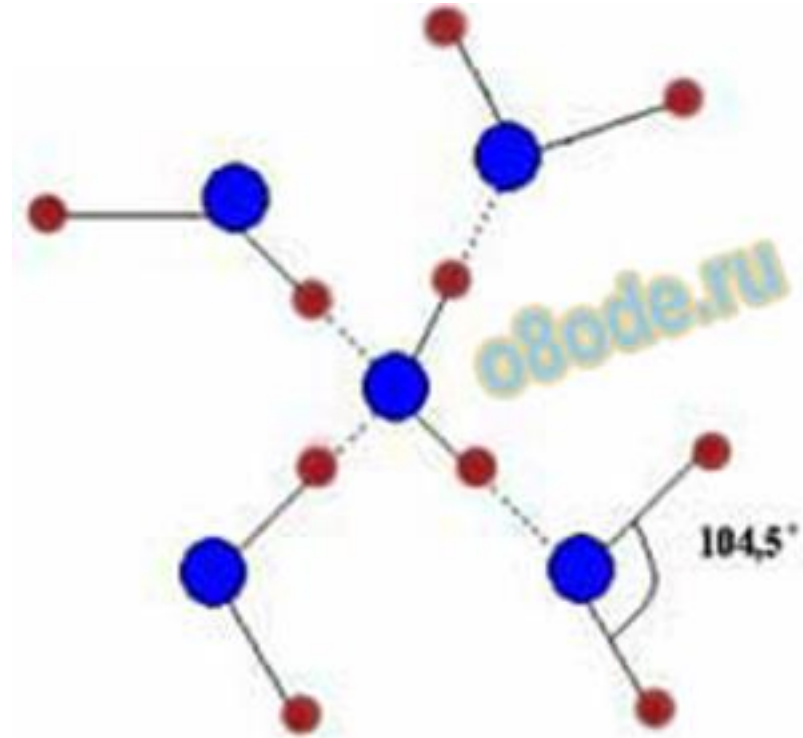
При повышенных температурах аномальность свойств воды постепенно исчезает.

Строение молекул воды



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

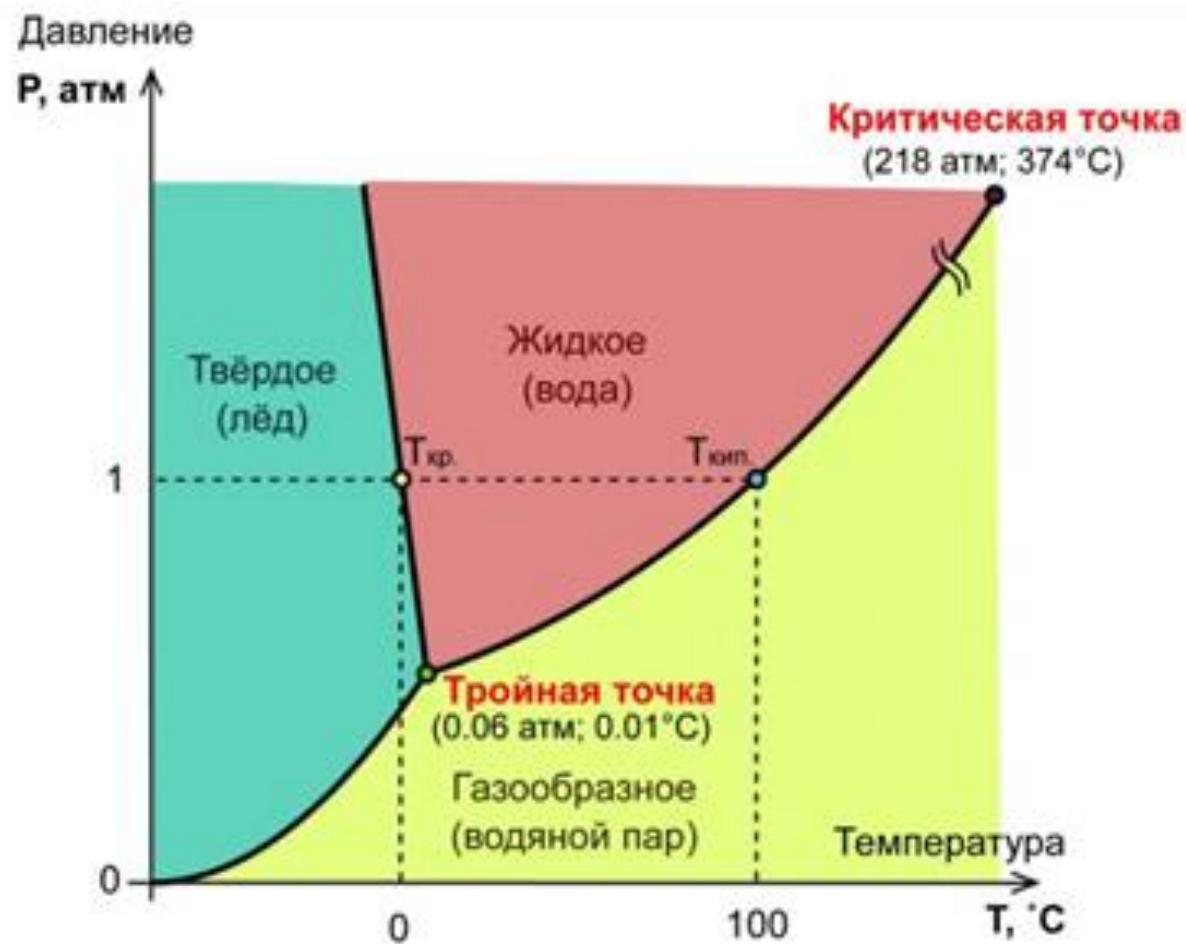
Полимеризация молекул воды



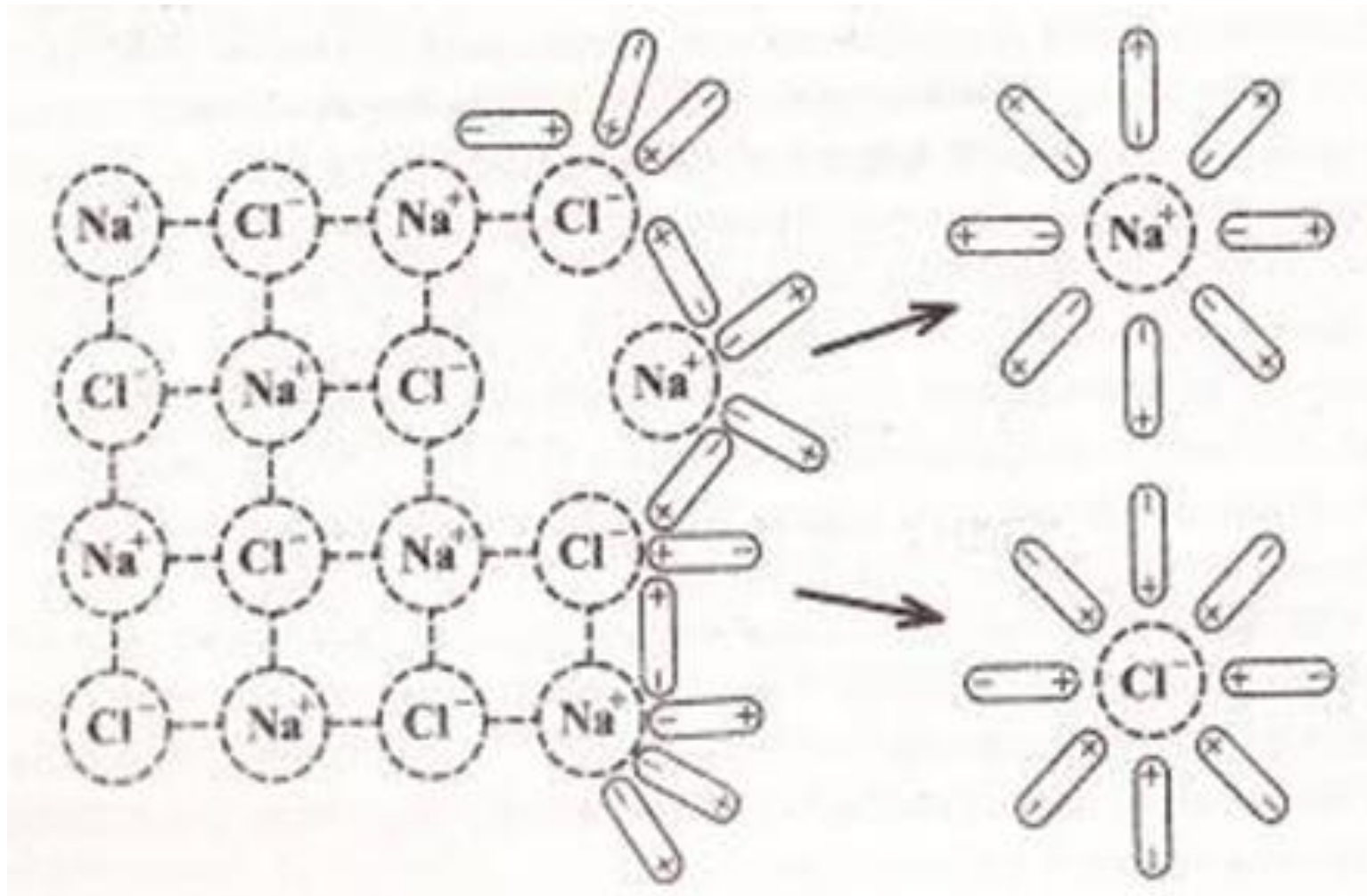
За счет квадрупольного строения молекулы воды взаимодействуют между собой с образованием слабых водородных связей. Образующиеся полимеры из нескольких молекул воды очень нестойки, и быстро образуются и разрушаются. Однако при комнатных температурах степень поляризации высока. По данным рентгеновской 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.

Фазовая диаграмма 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.

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:

$$bB + cC + \dots \leftrightarrow dD + eE + \dots$$
$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[B]^b \cdot [C]^c} ,$$

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.

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

$$\text{где } a_i = \gamma_i \cdot [i]$$

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 от 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 $I < 0.1$.

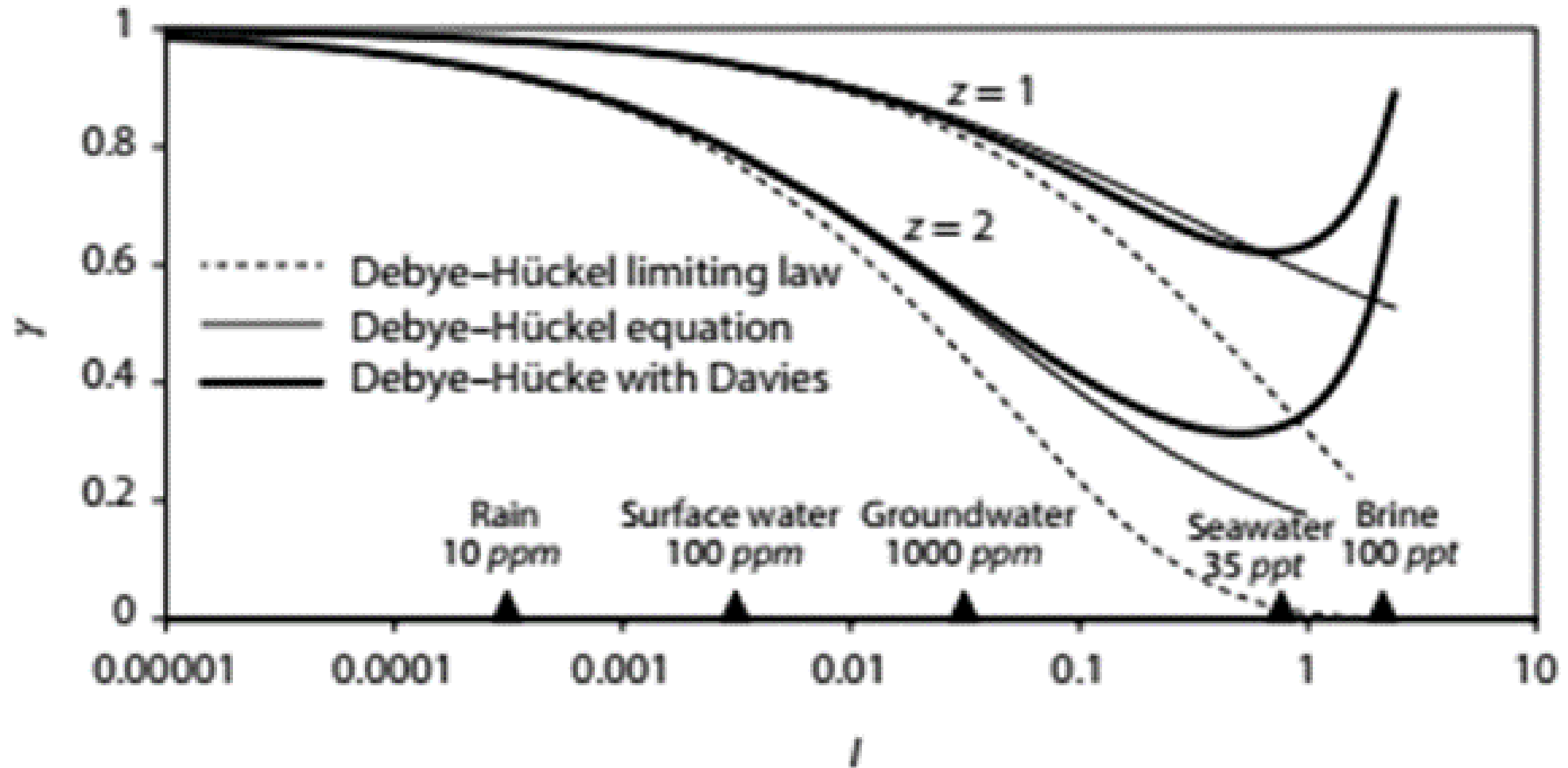
3-е приближение в форме:

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

где c_i – эмпирический параметр,

работает до $I < 2$.

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



Термодинамическое описание свойств концентрированных растворов стало возможно только в последние десятилетия благодаря теории, разработанной американским физхимиком К.Питцером. Уравнения Питцера позволяют рассчитывать свойства водных растворов вплоть до насыщенных (ионные силы до 10 – 18).

Однако уравнения Питцера требуют большого объема эмпирических коэффициентов, что замедляет разработку практических задач. До сих пор не решена проблема сопряжения теории Питцера с теорией комплексообразования, и этот подход оказывается неприменим к системам с микроэлементами.

