

## Лекция 2. Физикохимия водных растворов

**Цель:** Изучение физико-химических свойств водных растворов и реакций в них.

**Задачи:**

1. Ознакомление с молекулярно-кинетическими свойствами водных растворов, включая Броуновское движение и диффузию.
2. Изучение осмотического давления и химического равновесия в истинных растворах.
3. Понимание окислительно-восстановительных свойств, коллоидных растворов и их седиментационной устойчивости.
4. Рассмотрение электролитной коагуляции и коллоидных поверхностно-активных веществ.

**Основные вопросы:**

Тема 1.2. Физикохимия водных растворов. Молекулярно-кинетические свойства. Броуновское движение. Диффузия. Осмотическое давление. Истинные растворы. Химическое равновесие. Окислительно-восстановительные свойства. Коллоидные растворы. Седиментационная устойчивость. Электролитная коагуляция. Коллоидные поверхностно-активные вещества.

Тема 1.3. Физикохимия реакций в водных растворах. Термодинамика реакций. Энергетические аспекты реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы реакций. Критерий самопроизвольного протекания реакций. Кинетика реакций в водных растворах.

Все молекулярно-кинетические свойства воды вызваны хаотическим тепловым движением молекул дисперсионной среды, которое складывается из поступательного, вращательного и колебательного движений молекул. Молекулы жидкой и газообразной дисперсионной среды находятся в постоянном движении и сталкиваются друг с другом. Среднее расстояние, которое проходит молекула до столкновения с соседней, называют средней длиной свободного пробега. Для молекул воздуха при 298 К она составляет 71 нм, а при 293 К – 20 нм. Из приведенных данных следует, что длина свободного пробега значительно превышает размеры самих молекул (< 1 нм). Молекулы обладают различной кинетической энергией. Тем не менее при данной температуре среднее значение кинетической энергии молекул остается всегда постоянным. Флуктуация значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды (то есть отклонение от среднего) и является причиной молекулярно-кинетических свойств. Молекулярно-кинетические свойства

проявляются в жидкой и газо-образной дисперсионной среде, молекулы которой обладают определенной подвижностью.

Броуновским называют непрерывное, хаотическое, равновероятное для всех направлений движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газах, за счет воздействия молекул дисперсионной среды. Аэрозольную частицу диаметром 100 нм окружают примерно 10<sup>5</sup> газовых молекул, частота колебаний которых (применительно к двух-атомным молекулам) составляет 10<sup>14</sup> с<sup>-1</sup>. Следовательно, одна аэрозольная частица за счет газовых молекул может испытать 10<sup>19</sup> ударов за 1 с.

Если бы сила ударов, которые получает частица со всех сторон, была равной, то частица «топталась» бы на месте. Мельчайшие частицы незначительной массы испытывают неодинаковые удары со стороны молекул дисперсионной среды, вследствие чего возникает результирующая сила  $F$ , которая заставляет частицы двигаться. Направление этой силы непрерывно меняется, поэтому частицы совершают хаотическое движение.

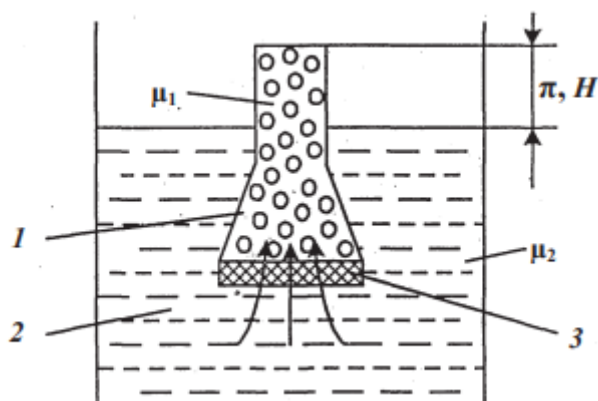
Связь между хаотическим движением частиц дисперсной фазы с молекулярно-кинетическими свойствами дисперсионной среды установлена А. Эйнштейном и М. Смолуховским.

В основу их расчетов был взят не истинный путь частиц дисперсной фазы, а сдвиг частиц. Если путь частицы определяется ломаной линией, то сдвиг  $x$  характеризует изменение координат частиц за определенный отрезок времени. Средний сдвиг для частиц высокодисперсных систем размером  $10^{-3} \dots 10^{-1}$  мкм (или 1...100 нм) может достигать нескольких миллиметров. Для среднедисперсных систем средний сдвиг составляет единицы или доли микрометров. Если размер частицы превышает 10 мкм, то броуновским движением можно пренебречь. Это обстоятельство является одним из факторов, ограничивающим верхний размер среднедисперсных систем значением 10 мкм.

Диффузией называют самопроизвольное распространение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Различают следующие виды диффузии: молекулярную, ионную и коллоидных частиц.

Коллоидные частицы характеризуются минимальным коэффициентом диффузии. Это означает, что диффузия коллоидных частиц более затруднена по сравнению с молекулярной и ионной. Так, например, скорость диффузии частиц карамели, дисперсной фазой которой является коллоидный раствор, в 100...1000 раз меньше скорости диффузии молекул сахара, формирующих молекулярный раствор. В газах коэффициент диффузии увеличивается до 10–4 м<sup>2</sup>/с, а в твердых телах снижается до 10–12 м<sup>2</sup>/с.

При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией. Этот процесс называют осмосом. Осмос характерен не только для истинных, но и для коллоидных растворов. Схема осмоса



1 – сосуд с истинным или коллоидным раствором; 2 – емкость с чистой жидкостью (растворителем); 3 – полупроницаемая перегородка (мембрана);  $\mu_1$  – химический потенциал растворителя в растворе;  $\mu_2$  – химический потенциал чистого растворителя

Истинные растворы. Раствор называется идеальным, если в нем все виды межмолекулярных взаимодействий одинаковы по характеру и силе. В отличие от идеальных газов, здесь предполагается, что между молекулами системы есть одинаковые взаимодействия. В реальных растворах межмолекулярные взаимодействия неодинаковы по характеру и силе. На свойства реальных растворов влияют как силы взаимодействия между одинаковыми молекулами, так и силы взаимодействия между разнородными молекулами. В полном объеме информация о всех межмолекулярных взаимодействиях в растворах пока отсутствует. В этой связи большая часть настоящей главы относится к описанию свойств идеальных растворов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются разбавленные растворы с низкой концентрацией растворенного вещества, в которых молекулы получают возможность распределяться по всему объему более равномерно на большом расстоянии друг от друга, что уменьшает вероятность взаимодействия между молекулами растворенного вещества. В водных растворах протекают многие химические реакции, в том числе широко применяемые в процессах очистки природных и сточных вод, обменные и окислительно-восстановительные. Так как на равновесие и скорость протекания этих реакций оказывают влияние как растворитель, так и растворенное вещество, процессы взаимодействия между ними в водных растворах имеют свои особенности.

Истинные растворы представляют собой гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов и характеризующиеся очень малыми размерами частиц (не более 1 нм). Степень раздробленности вещества в них достигает молекулярного уровня. При увеличении размеров частиц растворенного вещества система постепенно переходит в гетерогенную с сильно развитой поверхностью раздела фаз. Такая система называется дисперсной. Вещество в диспергированном состоянии можно представить в виде совокупности большого числа мелких частиц. В дисперсной системе, как правило, выделяют две фазы: непрерывную (дисперсионную среду) и прерывистую (дисперсную фазу). Таким образом, дисперсные системы – это такие многофазные (например, двухфазные) системы, где, по крайней мере, одна фаза является раздробленной (то есть представлена более или менее крупными частицами) и распределена во второй фазе (непрерывной среде).

Мерой раздробленности всякой дисперсной системы служит либо поперечный размер частиц  $a$ , либо обратная ему величина  $D$ , называемая обычно дисперсностью ( $D = 1/a$ ).

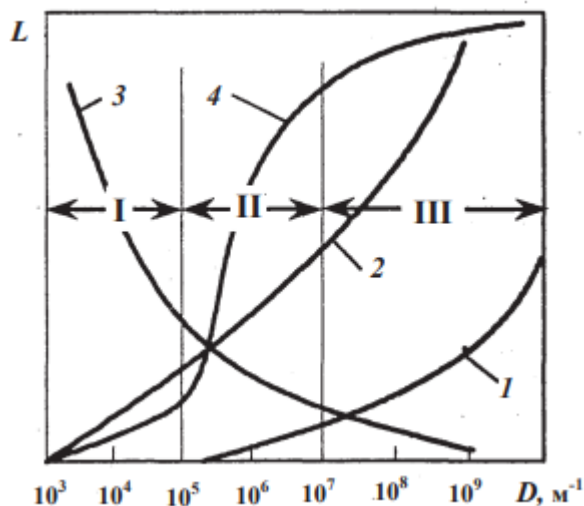
Количественной мерой дисперсности помимо размера частиц является удельная поверхность  $S_{уд}$ , равная отношению суммарной поверхности дисперсной фазы к ее объему ( $S/V$ ) или массе ( $S/m$ ).

Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность и удельная поверхность.

К коллоидным растворам относятся системы, у которых величина  $a$  лежит в пределах от 1 до 100 нм, а дисперсность – в пределах от 1 до  $0,01 \text{ нм}^{-1}$ . Верхний предел дисперсности коллоидных систем в  $1 \text{ нм}$  обусловлен тем, что при дальнейшем дроблении вещества имеет место переход от агрегатов молекул к отдельным молекулам. Нижний предел дисперсности коллоидных систем определяется резким снижением интенсивности теплового движения частиц с поперечным размером больше 100 нм. Системы с размером частиц более 100 и 1000 нм называют микрогетерогенными и грубодисперсными соответственно.

Изменение свойств при переходе высокодисперсных систем в грубодисперсные происходит постепенно, через среднедисперсные системы. На рис. 18 показано влияние размера частиц на некоторые процессы, качественно характеризующие дисперсные системы. Высокодисперсные системы, к которым относятся коллоидные растворы, характеризуются значительной дисперсностью (III) – они способны рассеивать свет и опалесцируют. Если коллоидный раствор пронизан проходящим через линзу светом, то сбоку виден светящийся конус. Мельчайшие частички высокодисперсных систем способны самопроизвольно совершать хаотическое броуновское движение и перемещаться (диффундировать) из области большей

в область меньшей концентрации. Они проявляют ряд молекулярно-кинетических свойств, присущих только этому классу систем (рис. кривая 1). Частицы высокодисперсных систем под действием гравитации оседают (седиментируют) очень медленно и в отличие от средне-, а тем более грубодисперсных систем длительное время могут находиться во взвешенном состоянии (кривая 3):



Свойства дисперсных систем (L) в зависимости от дисперсности (D): 1 – расcеяние света и молекулярно-кинетические свойства; 2 – удельная поверхность; 3 – скорость оседания; 4 – физико-химические свойства; I, II, III – грубо-, средне и высокодисперсные системы

Значительная удельная поверхность частичек высокодисперсных систем (кривая 2) способствует интенсификации физико-химических процессов на границе раздела фаз (кривая 4).

Таким образом, размер частиц (или дисперсность) является одним из важнейших количественных показателей дисперсных систем, определяющих их качественные особенности. Несмотря на установленные пределы дисперсности, размеры некоторых коллоидных частиц могут быть меньше молекул высокомолекулярного вещества, например, гемоглобина. В то же время свойства микрогетерогенных дисперсных систем во многом совпадают со свойствами коллоидных систем, хотя их частицы, в отличие от коллоидных систем, хорошо видимы в обычный микроскоп.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают ее способность сохранять во времени средний размер частиц и их равномерное распределение в среде. Иногда сюда добавляют также условия постоянства состава частиц, исключая тем самым возможные химические превращения. Согласно Н.П. Пескову, устойчивость дисперсных систем бывает двух видов. Седиментационная устойчивость – способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему

дисперсионной среды, то есть устойчивость системы к разделению (расслоению) фаз при седиментации. Агрегативная устойчивость дисперсной системы – это способность системы сохранять частицы дисперсной фазы в дисперсионной среде без их укрупнения (агрегации).



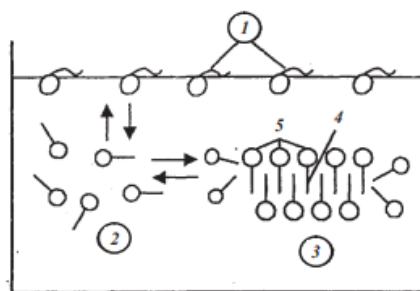
Устойчивость золь можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку. На границе раздела «коллоидная частица-среда» устанавливаются два равновесия:

Противоионы в коллоидной частице → Противоионы в среде (1)

Вода в коллоидной частице → Вода в среде (2).

Если сместить равновесие (1) влево, то возрастет число противоионов в коллоидной частице и уменьшится ее заряд. Уменьшение заряда частицы приведет, в свою очередь, к уменьшению числа молекул воды гидратной оболочки коллоидной частицы, то есть к смещению равновесия (2) в правую сторону.

Коллоидными называют такие поверхностно-активные вещества (ПАВ), молекулы которых способны образовывать мицеллы. Мицеллы – это агрегаты из молекул ПАВ, которые находятся в трех различных состояниях: в виде адсорбционного на поверхности раздела фаз слоя, в качестве истинного раствора и в составе мицелл коллоидного раствора:



Коллоидные ПАВ

Растворения является самопроизвольным. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основные стадии:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $H_1 > 0$ ;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений – сольватов (или гидратов), сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается:  $H_2 < 0$ ;

в) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затрат энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $H_3 > 0$ .

Суммарный тепловой эффект процесса растворения

( $H = H_1 + H_2 + H_3$ ) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение).

Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия  $H_1$ , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ( $H < 0$ ). Если растворяются кристаллические вещества, разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ( $H > 0$ ) и является эндотермическим процессом.