

ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Физическая химия – наука, изучающая общие закономерности химических явлений на основании физических законов и физических принципов. Так как физическая химия неразрывно связана с физикой, то при ее изучении широко используется математический аппарат, разнообразное современное оборудование и приборы физико-химического анализа и контроля.

Основу физической химии составляют знания, полученные из неорганической химии, органической химии, физики, а ее знания используют биохимия, физиология, экология, агрохимия, почвоведение и т.д. То есть физическая химия является пограничной наукой между общественными и специальными дисциплинами.

В изучаемом курсе выделяют следующие разделы:

1. Строение вещества – рассматривает агрегатные состояния вещества, виды межмолекулярных взаимодействий.

2. Химическая термодинамика – изучает энергетические расчеты химических реакций, химического равновесия и определяет условия самопроизвольного протекания химических реакций.

3. Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических реакций, в том числе каталитических. В этом разделе изучаются обратимые реакции и химическое равновесие.

4. Фотохимия – устанавливает связь между поглощением световой энергии и химическими процессами.

5. Учение о растворах – изучает структуру и свойства растворов, реакции, протекающие в растворах, а также вопросы растворимости веществ.

6. Электрохимия – рассматривает свойства растворов электролитов, электродные процессы.

7. Коллоидная химия – это химия поверхностных явлений и дисперсных (раздробленных) систем. Коллоидная химия занимает особое и очень важное место при исследовании биологических систем (почва, микроорганизмы, растения,

животные, человек), обладающих высокоразвитыми поверхностями и содержащими частицы наноразмеров.

Раздел 1 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1 Агрегатные состояния вещества

Все вещества в зависимости от давления или температуры могут пребывать в следующих агрегатных состояниях:

- **твердое состояние:** силы межмолекулярного взаимодействия между частицами настолько велики, а их кинетическая энергия настолько мала, что частицы жестко закреплены в определенном положении пространства и могут совершать только колебательные движения. Поэтому твердые тела сохраняют свою форму и объем.
- **жидкое состояние:** по достижении температуры плавления кинетическая энергия частиц увеличивается, связи между ними рвутся, часть частиц находится на больших межмолекулярных расстояниях и могут поступательно двигаться во всем объеме (этим обусловлена текучесть жидкостей). Другая часть частиц по-прежнему жестко удерживается силами межмолекулярного взаимодействия (этим обусловлена несжимаемость жидкостей). Поэтому жидкости сохраняют объем, но принимают форму сосуда, в котором находятся.
- **газообразное состояние:** по достижении температуры кипения частицы практически не связаны силами межмолекулярного взаимодействия, обладают большой кинетической энергией и могут свободно и хаотично передвигаться во всем объеме. Газы не имеют ни формы, ни объема.

Для жидкого и газообразного состояния помимо колебательных характерны вращательные и поступательные движения частиц. При этом в газах они гораздо интенсивнее.

- **плазма:** при температуре равной нескольким сотням тысяч Кельвинов атомы разрушаются и теряют свои электроны. Образуется смесь электронов и ядер. В этом неестественном для Земли агрегатном состоянии находятся все вещества внутри Солнца и других звезд.

Вещества посредством изменения давления и температуры можно переводить в разные агрегатные состояния. Например, при низких температурах вода находится в твердом состоянии (лед), при повышении температуры вода переходит в жидкое состояние, а при высоких температурах вода существует в газообразном состоянии

(пар). Но не все вещества могут находиться во всех трех агрегатных состояниях. Например, при нагревании карбонаты металлов разлагаются:



Высокомолекулярные соединения, входящие в твердую часть биологических систем – белки, полисахариды нельзя перевести в жидкое и газообразное состояние без изменения или разрушения их химической структуры.

1.2 Межмолекулярное взаимодействие

По современным представлениям между частицами вещества действуют силы электростатической природы. Различают два вида межмолекулярных сил взаимодействия:

- **силы отталкивания** проявляются на коротких расстояниях. Причина их появления – отталкивание между заполненными электронными оболочками атомов и между ядрами атомов. Силы отталкивания описываются формулой:

$$W_{отт} = b \cdot e^{-ar},$$

где r – расстояние между атомами;

a и b – константы, зависящие от химической природы взаимодействующих частиц.

- **силы притяжения** проявляются на достаточно больших расстояниях и обусловлены такой синхронизацией движения электронов на заполненных орбиталях взаимодействующих атомов, когда они избегают друг друга.

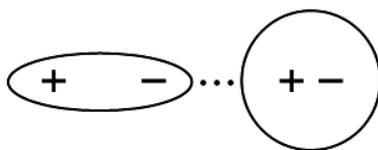
Различают следующие виды притяжения.

1. Диполь – дипольное (самый сильный вид притяжения) – это взаимодействие между полярными молекулами. В основе диполь-дипольного взаимодействия лежит **ориентационный эффект** (эффект Кьезома), заключающийся в электростатическом притяжении противоположно заряженных частей полярных молекул.

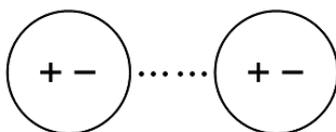


2. Постоянный диполь – наведенный диполь осуществляется между полярной и неполярной молекулой. Это притяжение обусловлено **индукционным эффектом** (эффект Дебая), который заключается во взаимодействии постоянного диполя одной молекулы

и наведенного им диполя второй молекулы полярной или неполярной.



3. Дисперсионные взаимодействия (эффект Лондона) являются самыми слабыми по силе и возникают между неполярными молекулами. Их причина – мгновенная деформация электронного облака, создающая асимметрию зарядов на частицах. Дисперсионное взаимодействие имеет универсальный характер, оно существует между любыми молекулами.



Силы притяжения описываются формулой:

$$W_{\text{прит}} = -\frac{d}{r^6},$$

где r – расстояние между атомами; d – константа, зависящая от химической природы взаимодействующих частиц.

Общая энергия системы определяется как сумма сил притяжения и отталкивания:

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{отт}} + W_{\text{прит}}$$

$$W_{\text{общ}} = b \cdot e^{-ar} - \frac{d}{r^6}$$

В 30-х годах XX века немецкий физик Фриц Лондон рассчитал энергию взаимодействия между атомами гелия (рис. 1). Если атомы гелия находятся на близком расстоянии ($r < 2\text{Å}$, рис.1), то в системе преобладают силы отталкивания. При межатомном расстоянии 3Å силы притяжения превалируют над силами отталкивания, а вся система находится в потенциальной яме.

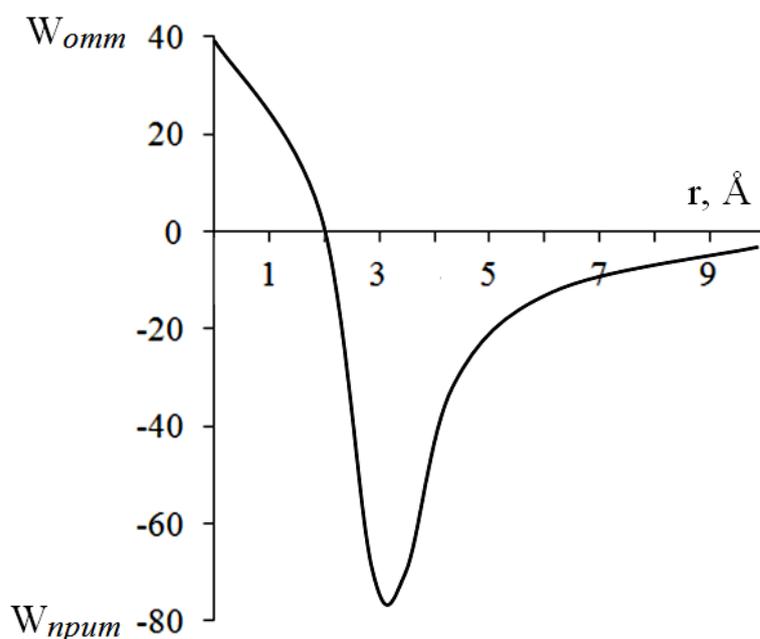


Рисунок 1. Зависимость энергии взаимодействия (W , Дж/моль) от расстояния (r , Å*) между атомами гелия.

Поэтому атомы гелия, сблизившись, образуют твердое состояние вещества. При увеличении расстояния между атомами происходит переход вещества в жидкое, а затем газообразное состояние, при r более 10 Å, когда силы притяжения стремятся к нулю. Температура кипения гелия составляет 4,6 К.

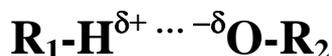
Аналогичная зависимость характерна и для других систем. Однако с повышением молекулярных масс частиц энергия притяжения становится выше (потенциальная яма становится глубже, а межатомные расстояния увеличиваются). Для системы Ar-Ar сила притяжения атомов, находящихся в потенциальной яме, достигает 1000 Дж/моль, $r = 4$ Å, а температура кипения 89 К. В случае многоатомных молекул углеводородов эти показатели увеличиваются, например, температура кипения гексана 342 К.

Общей закономерностью является то, что межмолекулярные взаимодействия тем сильнее, чем больше размеры частиц.

4. Ион-дипольные взаимодействия играют большую роль в растворах электролитов в полярных растворителях, при образовании достаточно стабильных образований ионов с полярными молекулами растворителя — сольватов или в случае воды гидратов. Взаимодействие носит электростатический характер с чертами донорно-акцепторной связи.

* Внесистемная единица измерения длины **ангстрем** $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$.

Водородная связь, возникающая в ассоциированных жидкостях, является специфическим видом межмолекулярного взаимодействия. Особенность ее заключается в том, что **водородная связь образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы ($R_1-H^{\delta+}$) и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы ($R_2-O^{\delta-}$).**



Основной вклад в образование связи вносит электростатическое притяжение, но наряду с ним происходит делокализация электронного заряда от молекулы $R_2-O^{\delta-}$ к молекуле $R_1-H^{\delta+}$, что придает механизму формирования водородной связи донорно-акцепторный характер.

Важнейшим компонентом биологических систем является вода. Поэтому в качестве примера рассмотрим особенности ее агрегатных состояний.

Молекулы воды обладают способностью к образованию водородных связей. Водородные связи образуются по схеме, показанной на рис.2



Рисунок 2. Схематическое изображение димера молекул воды.

Энергия водородных связей составляет около 20 кДж/моль. Способность молекул воды образовывать между собой водородные связи определяет существование ее в виде льда или жидкости. Каждая молекула воды имеет четыре связи с соседними молекулами, в результате чего образуется пространственная структура льда (рис. 3).

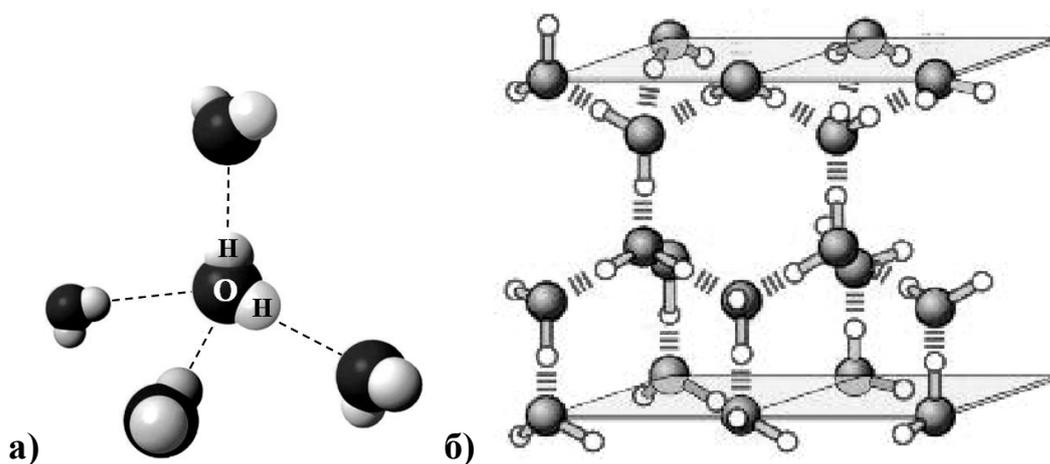


Рисунок 3. Ближайшие соседи (а) и взаимное расположение (б) молекул воды в структуре льда.

Благодаря прочности водородной связи молекулы воды в структуре льда способны совершать только колебательные движения.

При плавлении в структуре льда разрушается около 15% связей. В результате образуются так называемые кластеры, имеющие льдоподобную структуру (рис.4).

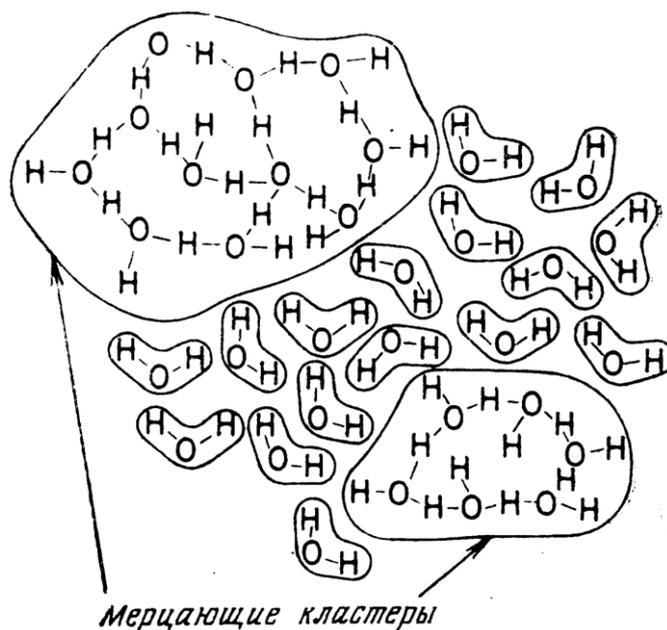


Рисунок 4. Кластерная модель воды по Немети и Шераге

Между кластерами происходит непрерывный процесс образования и разрушения водородных связей (“мерцание кластеров”). Водные кластеры способны совершать вращательные и поступательные движения. С повышением температуры все большее количество водородных связей разрушается, размер кластеров уменьшается и после достижения температуры кипения вода находится в газообразном состоянии в виде мономерных молекул.

Наличие водородных связей в структуре льда и жидкой воды определяет их температуры плавления (273 К) и кипения (373 К), гораздо более высокие, чем вещества с близкой к воде молекулярной массой. Например, температура плавления метана CH_4 (молекулярная масса 16 Да) составляет всего 91 К, а температура кипения 111 К.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Предмет физической химии. Ее взаимосвязь с общеобразовательными и специальными дисциплинами. Разделы физической химии.
2. Состояния вещества. Межмолекулярные взаимодействия.
3. Газообразное состояние вещества. Основные газовые законы.
4. Особенности твердого и жидкого состояния вещества. Структура воды.