

Растворы (часть1)

Общие понятия



Нобелевские премии

- 1901 г. – Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Аррениус – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Оствальд – закон разведения
- 1925 г. – Зигмонди – коллоидная химия

Раствор – однофазная много-(двух-)компонентная система переменного состава

Простейшая бинарная система **A-B**

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \gg E_{A-B}$ – механическая смесь
(вода + бензол)

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \ll E_{A-B}$ – хим. соединение
($K + 2Na = KNa_2$)

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \sim E_{A-B}$ – раствор
(вода + спирт)



- Термин «раствор» является общим и означает в случае «истинного» раствора распределение и распространение одного вещества в другом с формированием смешанной (**на молекулярном / атомном уровне**), однородной (гомогенной и изотропной) фазы, которая может быть газообразной, жидкой или твердой (ограничений на это нет).
- Отличие раствора от механической смеси (в которой **нет химического взаимодействия**) может отличаться уровнем (размером частиц), на котором происходит смешение
- Обычно считается, что раствор **не является** химическим соединением с сильными химическими связями, однако формирование химических связей в нем может все же наблюдаться без изменения «химической природы» и состава растворяемого вещества



Кока – кола = раствор Ж+Т (сахар в воде), Ж+Ж (фосфорная кислота в воде), Ж+Г (диоксид углерода в воде), коллоидный раствор



- Гетерогенные системы, которые содержат границу раздела между введенной в растворитель фазой и самим растворителем, не являются истинными растворами, однако могут быть стабильны в течение продолжительного времени. Такие системы рассматривает специальный раздел химии - коллоидная химия (а также нанохимия), и они имеют собственную классификацию в зависимости от типа и дисперсности образующих такой «неистинный» раствор фаз.

На пути к новой фазе

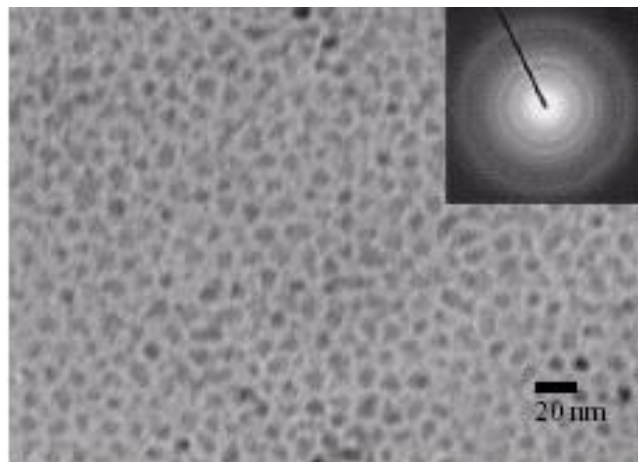
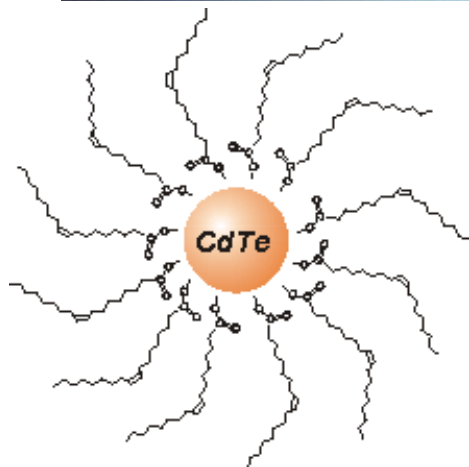
| | I | II | III | IV | V | VI | |
|--|---------------------------------------|--|-----------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Типы металлических частиц | | | | | | | |
| Количество атомов, q | 1 | 2 | 3-12 | 13-150 | 151-21100 | $2,2 \cdot 10^4-5 \cdot 10^5$ | $> 10^6$ |
| Средний диаметр, d , Å | 2,4-3,4 | 4,5-6,0 | 5,5-8,0 | 8-20 | 20-100 | 100-300 | > 300 |
| % поверхност- ных атомов | 100 | 100 | 100 | 92-63 | 63-15 | 15-2 | < 2 |
| Количество внутренних слоев в частице | 0 | 0 | 0 | 1-3 | 4-18 | > 18 | много |
| Соединения, по- лученные при взаимодействии с лигандами | ML_n | L_nM-ML_n | M_qL_n $q/n < 1$ малые | M_qL_n $q/n \approx 1$ средние | M_qL_n $q/n > 1$ большие | M_qL_n $q > n$ гигантские | $M_qL(ad)_n$ $q \gg n$ |
| | Моноядерные соединения металлов | Биядерные соединения со связями металл-металл | Кластерные соединения металлов | | | Коллоидные металлы, черни | Ультрадисперсные металлические частицы |

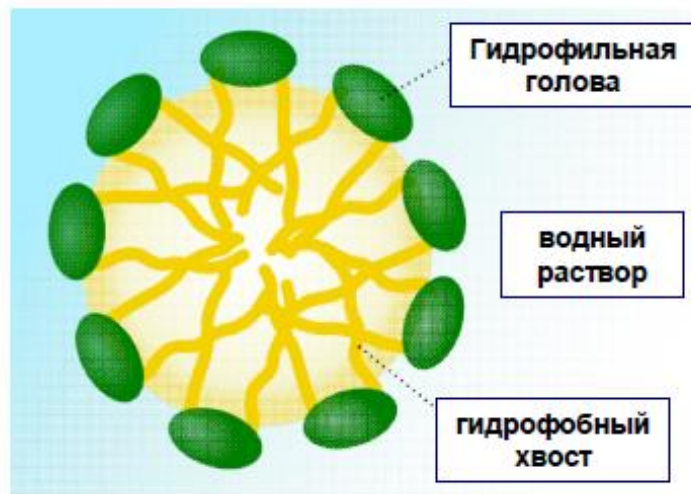
1. Дисперсные (раздробленные) системы - **гетерогенные** системы, содержащие в своем составе **микроскопические** однородные части: малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна.
2. **Дисперсная фаза** – совокупность большого числа микроскопических однородных частей.
3. **Дисперсионная среда** – сплошная среда, окружающая дисперсную фазу.
4. **Монодисперсные/полидисперсные**: одинаковый/неодинаковый размер частиц дисперсной фазы.
5. **Свободнодисперсные/связнодисперсные**: отсутствие/наличие взаимодействия частиц в дисперсной фазе.



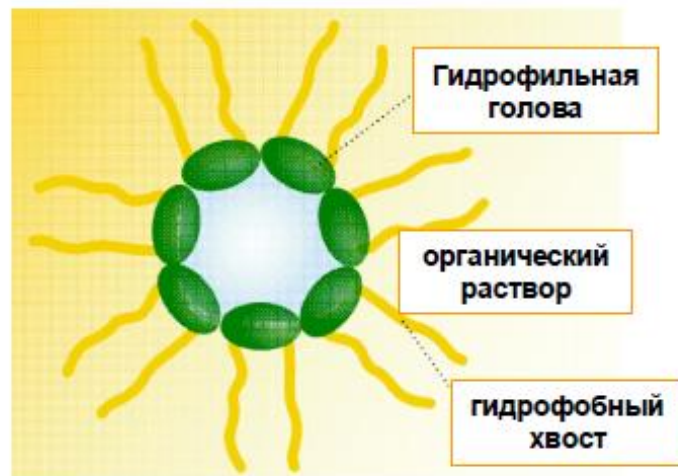


«Раствор» квантовых точек –
золь (наноТ + Ж)



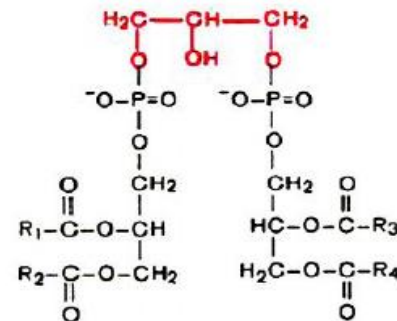
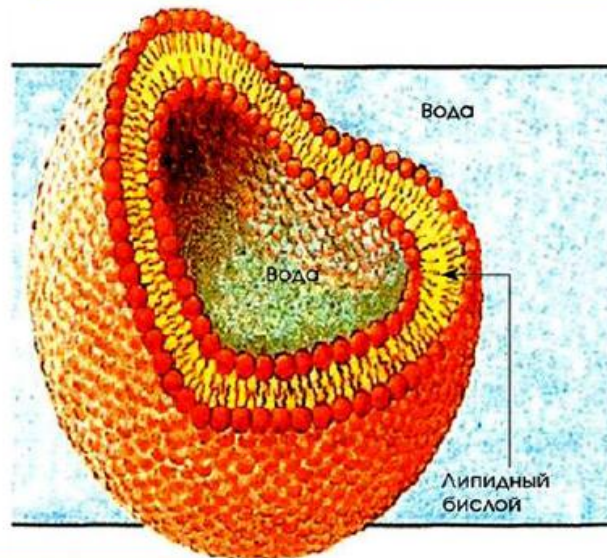


Мицелла



Обращенная мицелла

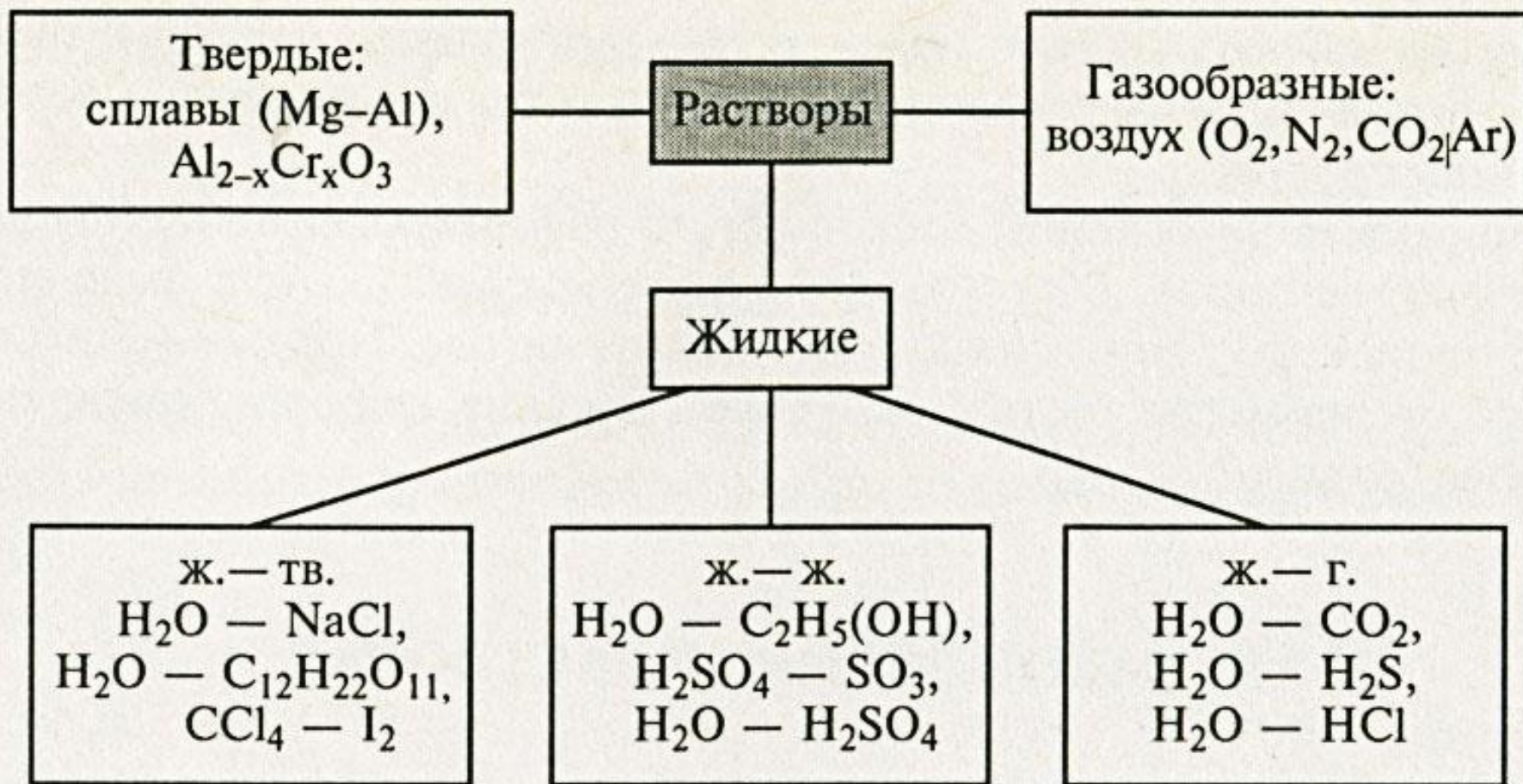
1. Липосома – сфера с толстой стенкой, снаружи и внутри – вода.
2. Стенка – двойной слой, состоящий из амфифильных молекул, например фосфолипидов (производных глицерина).



кардиолипин –
типичный фосфолипид



- Коллоидные системы имеют важное значение в химии, биологии, технологии
- Истинные растворы полезны тем, что в них обычно наблюдается быстрая объемная диффузия компонентов, поэтому многие химические реакции протекают существенно быстрее
- «Коллоидные растворы» имеют большую по площади границу раздела между фазами, поэтому во всех превращениях в такой гетерогенной системе имеют большое значение процессы, протекающие на границе раздела, которая часто имеет достаточно сложную организацию



Смешение жидкостей

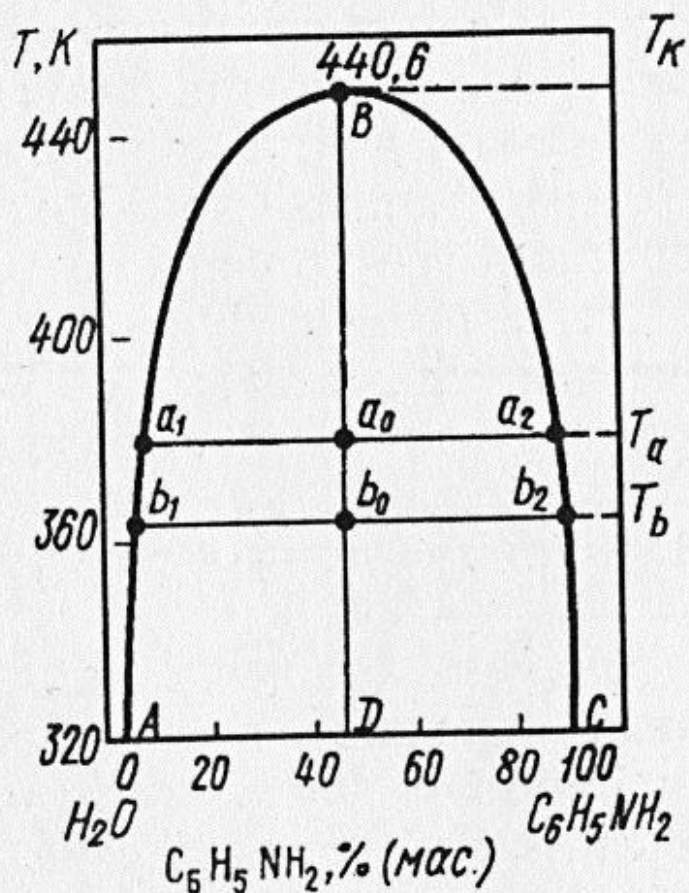


Диаграмма состояния системы вода — анилин

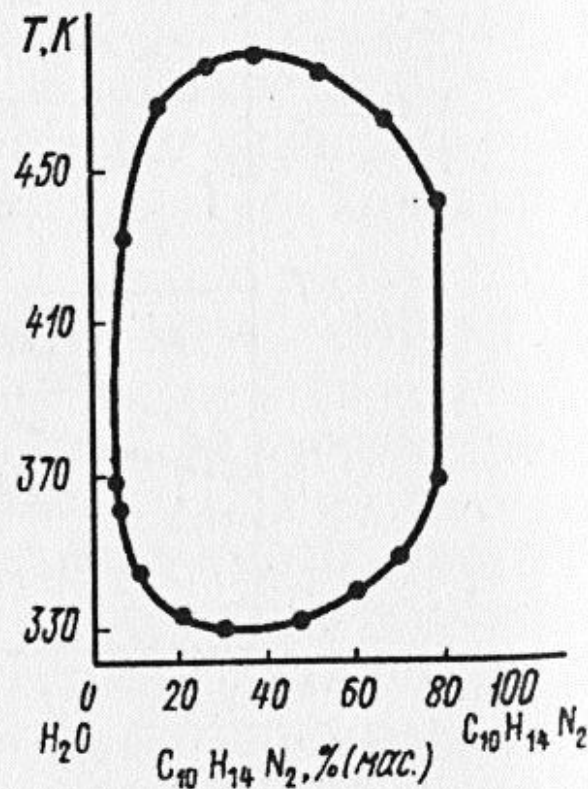
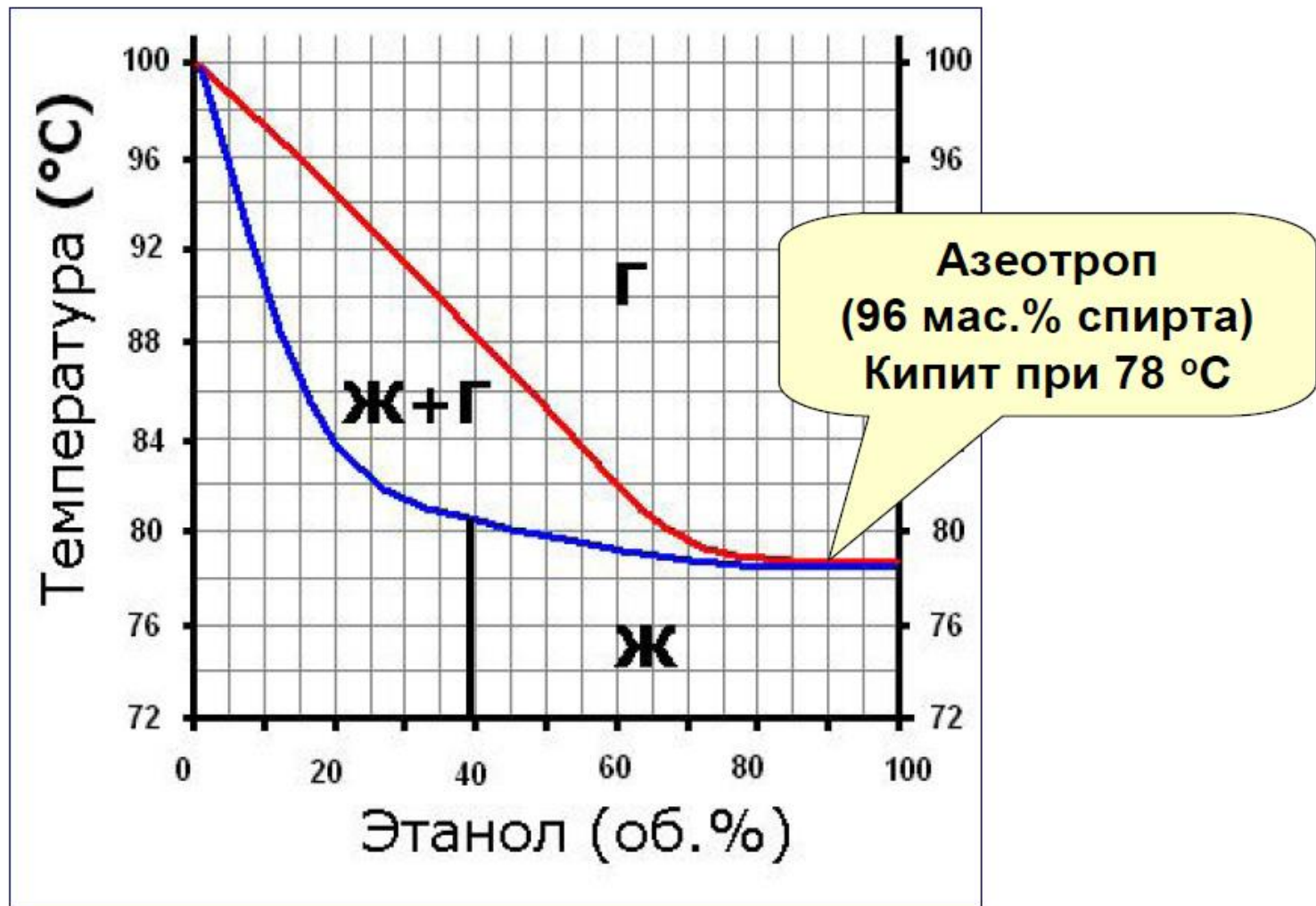
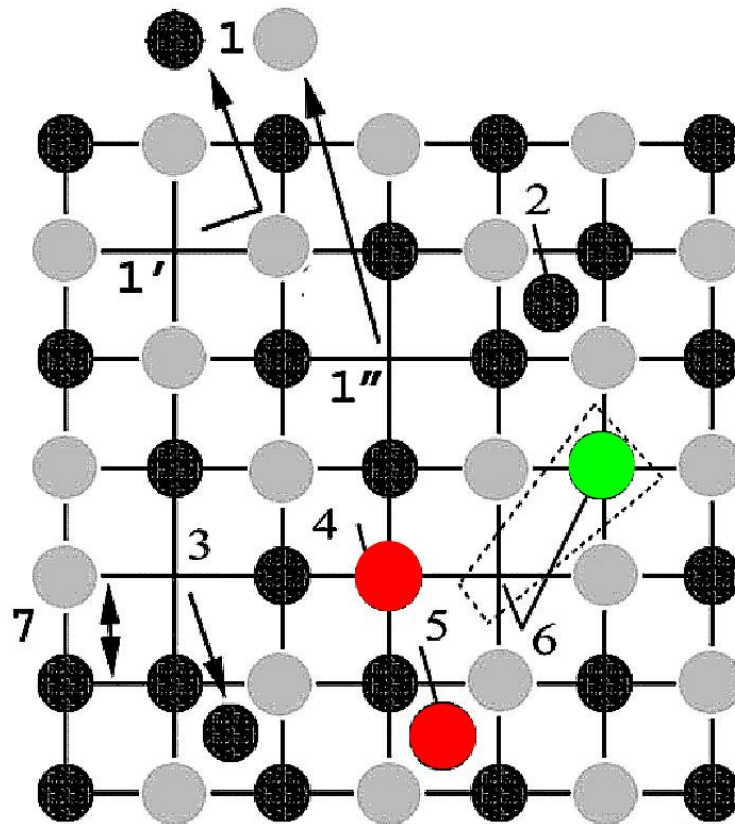
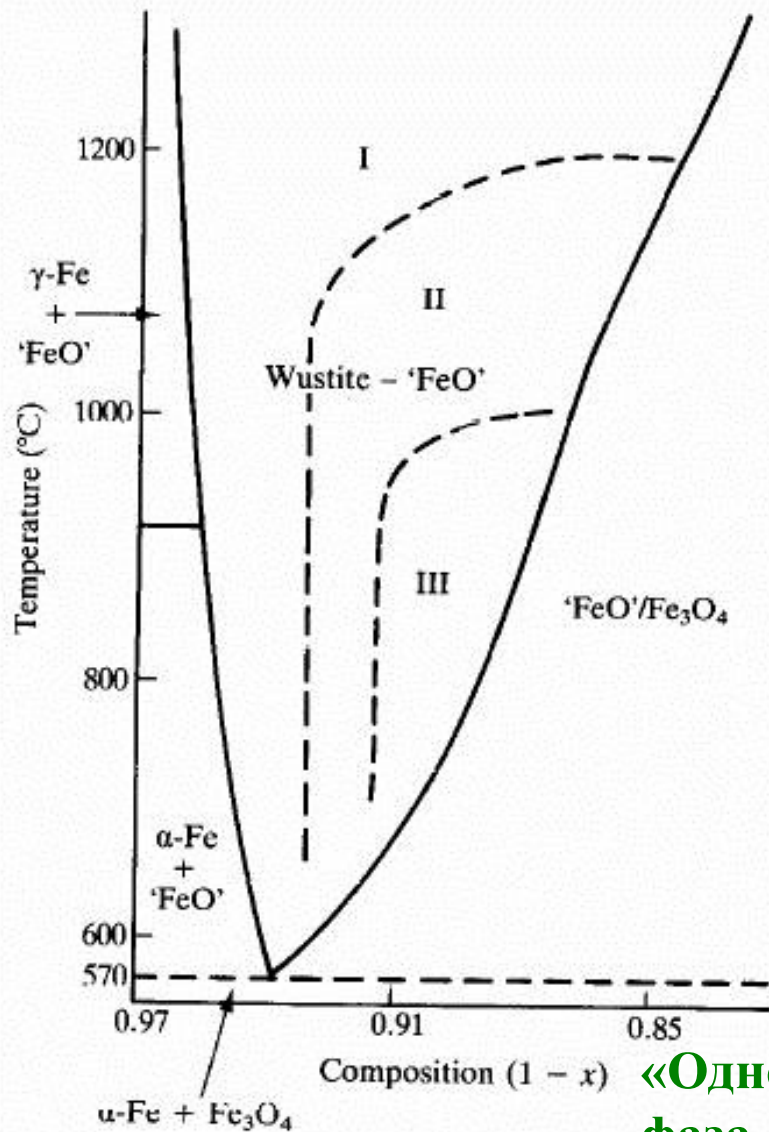


Диаграмма состояния системы вода — никотин



Вюстит



1', 1'' – вакансии, дефект по Шоттки,
2, 5 – междоузельный атом, 3 –
дефект по Френкелю, 4, 6 – дефект
замещения, 5 – дефект внедрения, 7 –
антиструктурные дефекты

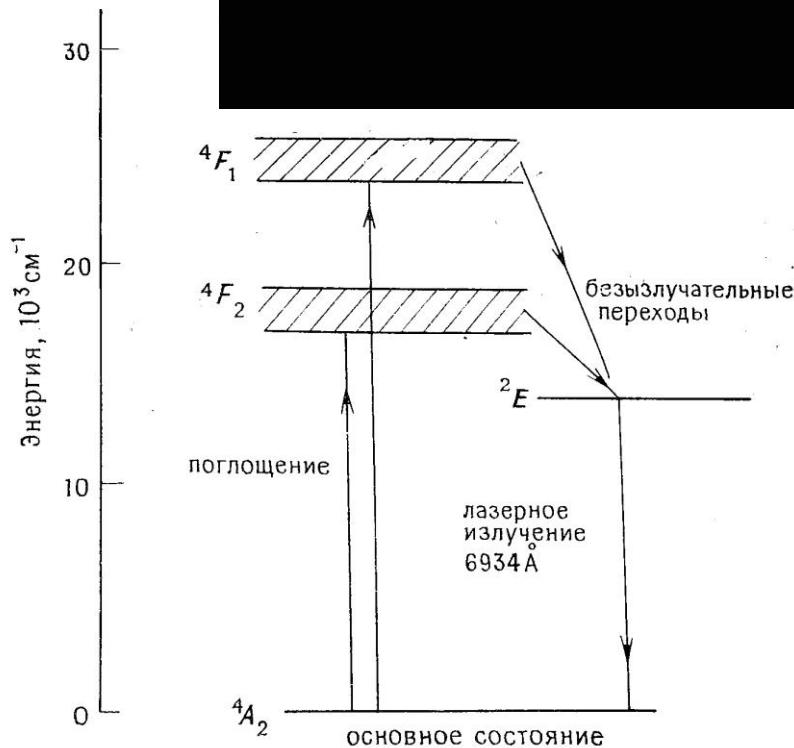
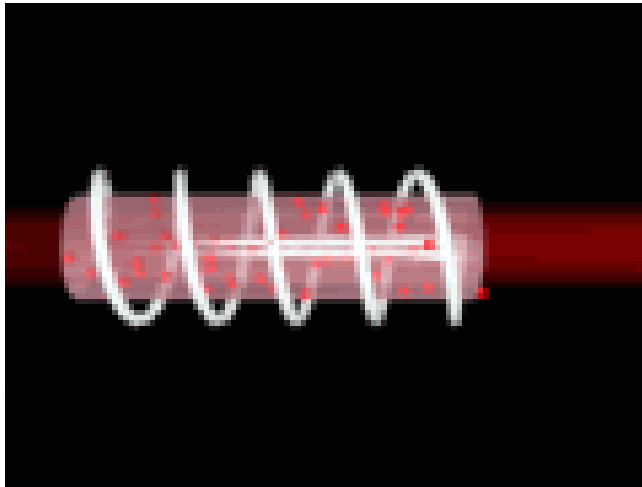
«Односторонняя», «высокотемпературная»
фаза «FeO» (идеального состава не существует,
фаза неустойчива при комнатной температуре)



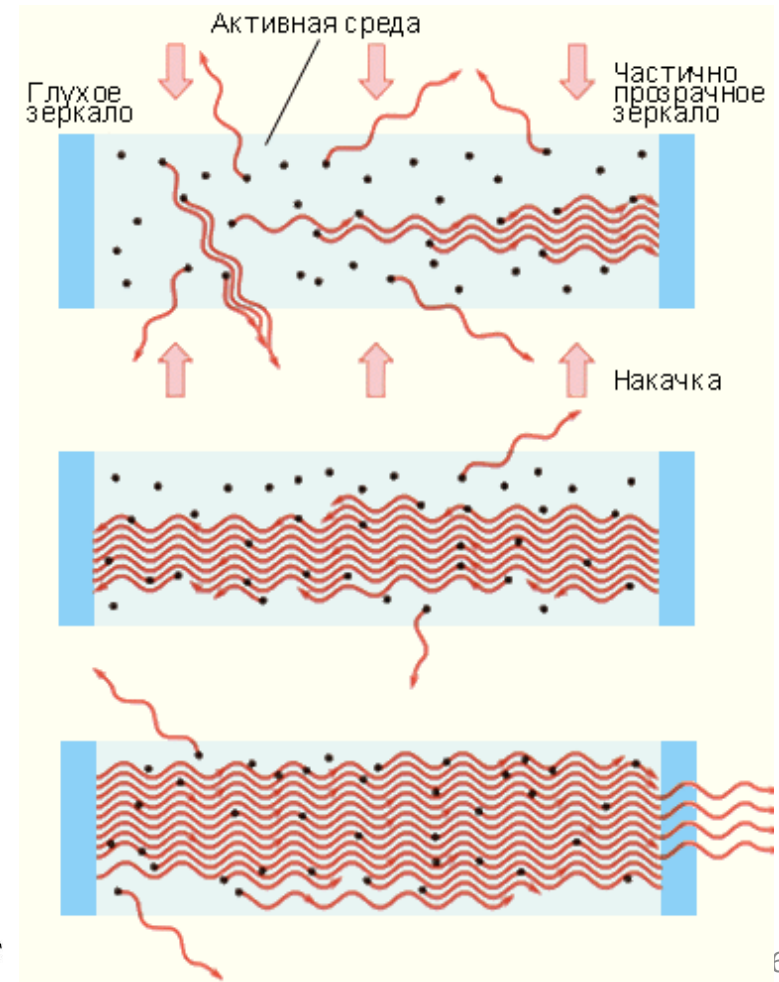
- Особенностью твердых растворов, как и любой твердой фазы, является наличие **точечных дефектов**, содержание которых зависит от нестехиометрии твердой фазы. В свою очередь, наличие таких дефектов способно существенно изменить физические свойства твердой фазы, чем часто пользуются при создании твердофазных материалов с заданными функциональными характеристиками.

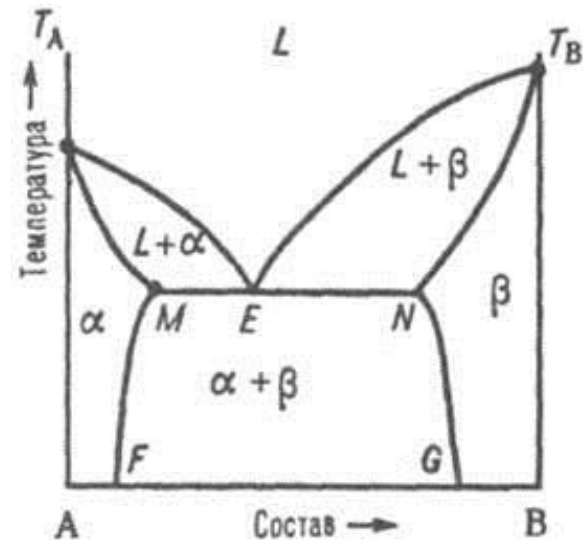
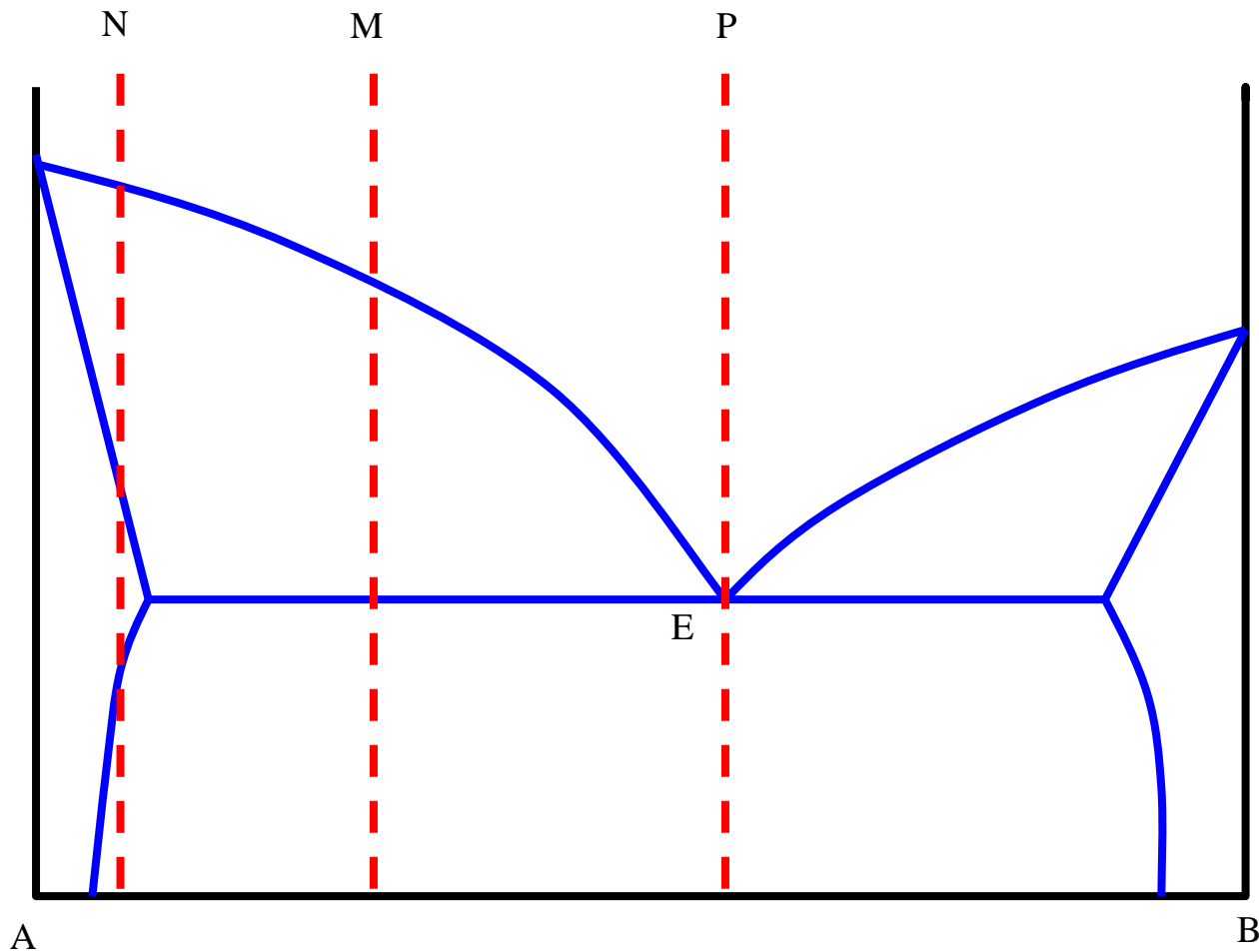
Рубиновый лазер (тв. р-р)

монокристалл Al_2O_3 , легированный
(~0,05 масс. % Cr^{3+})



Энергетические уровни иона Cr^{3+} и лазерное излучение в кристалле рубина.



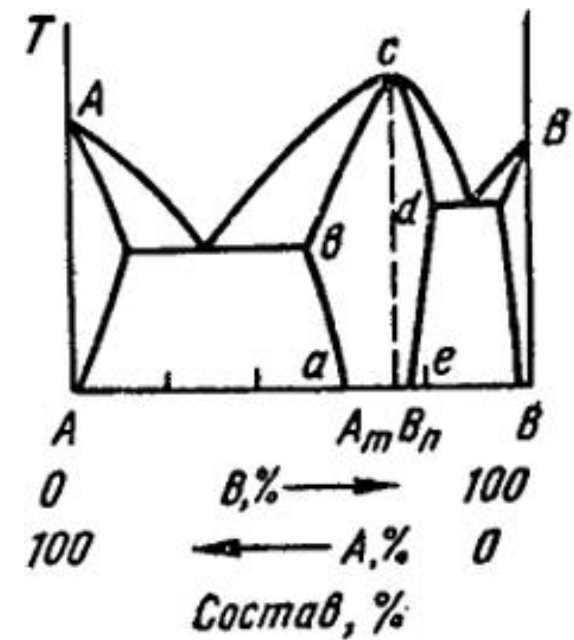
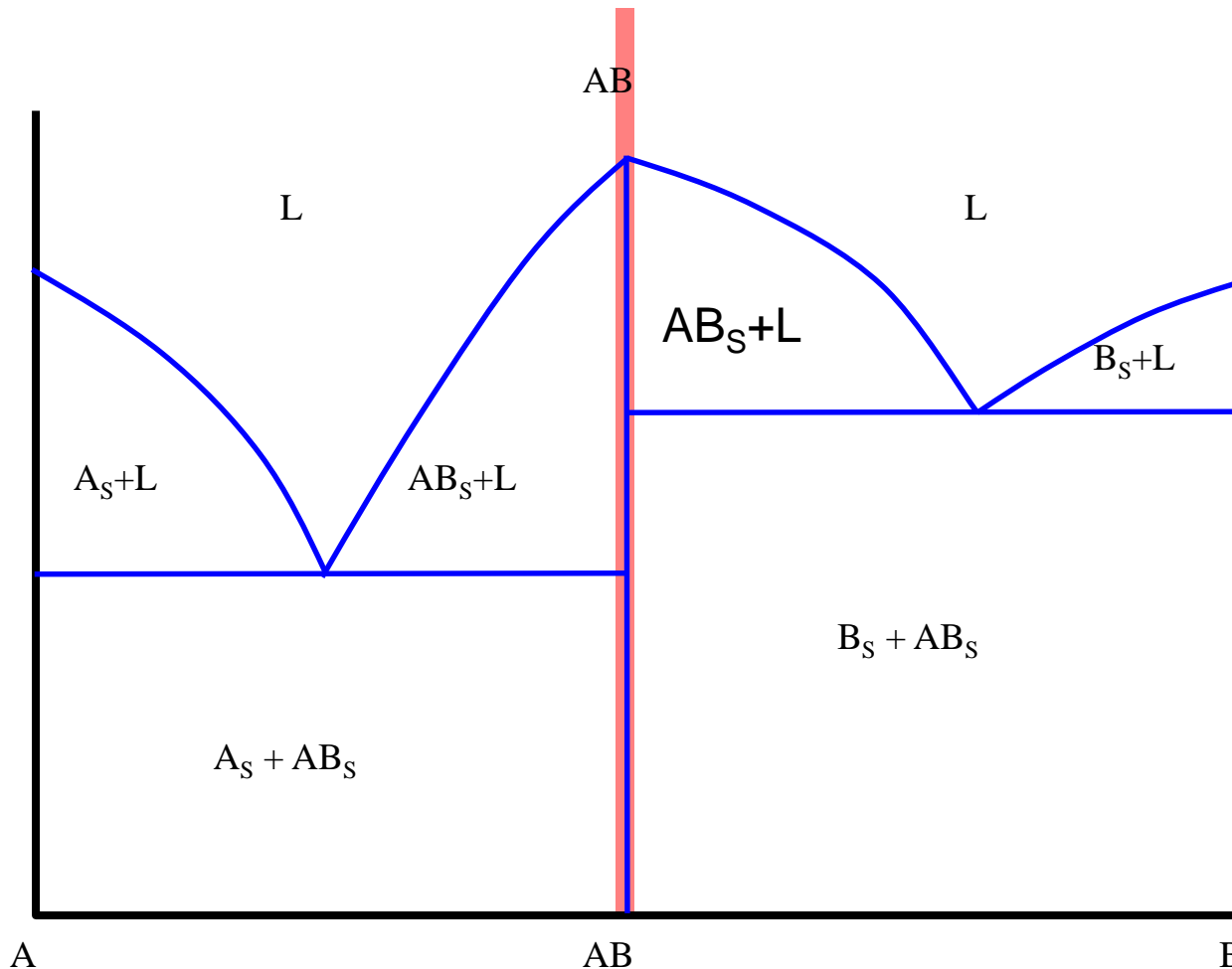


Бинарная конденсированная система

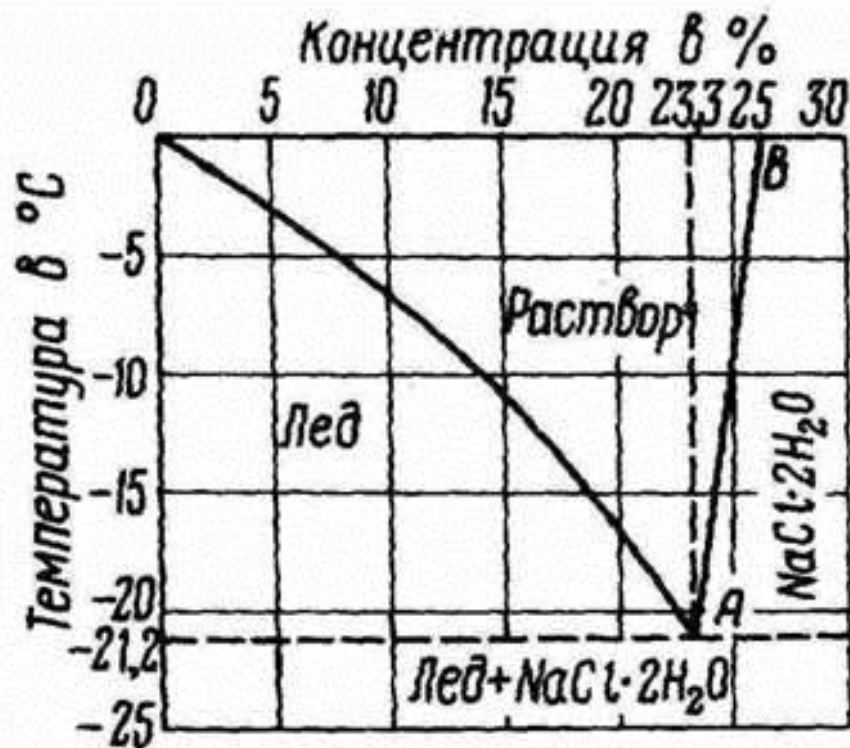
- полная растворимость в расплаве

- частичная растворимость в твердом состоянии

2^x компонентная конденсированная система с
 образованием химического соединения (полная
 растворимость в расплаве, полная нерастворимость
 в твердой фазе)



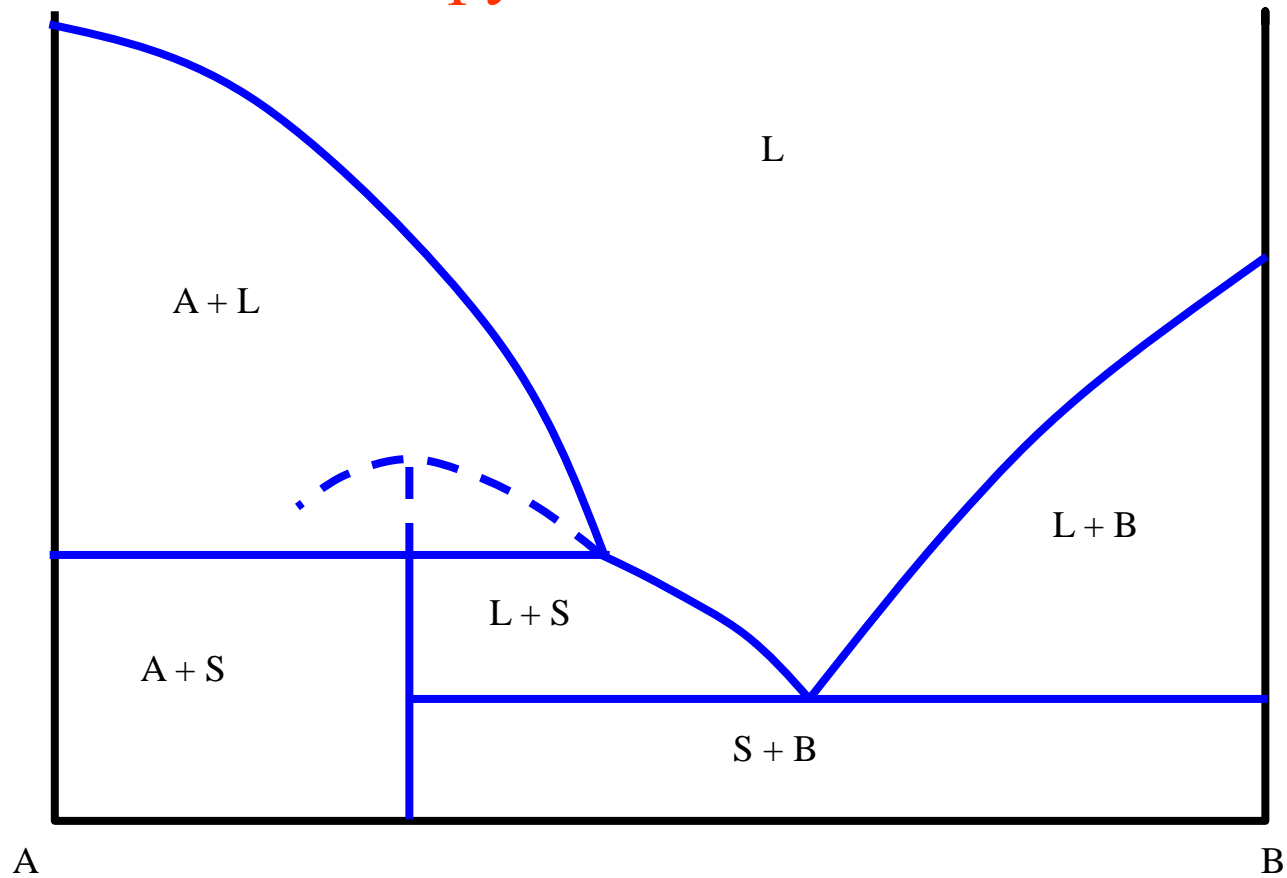
Гололед



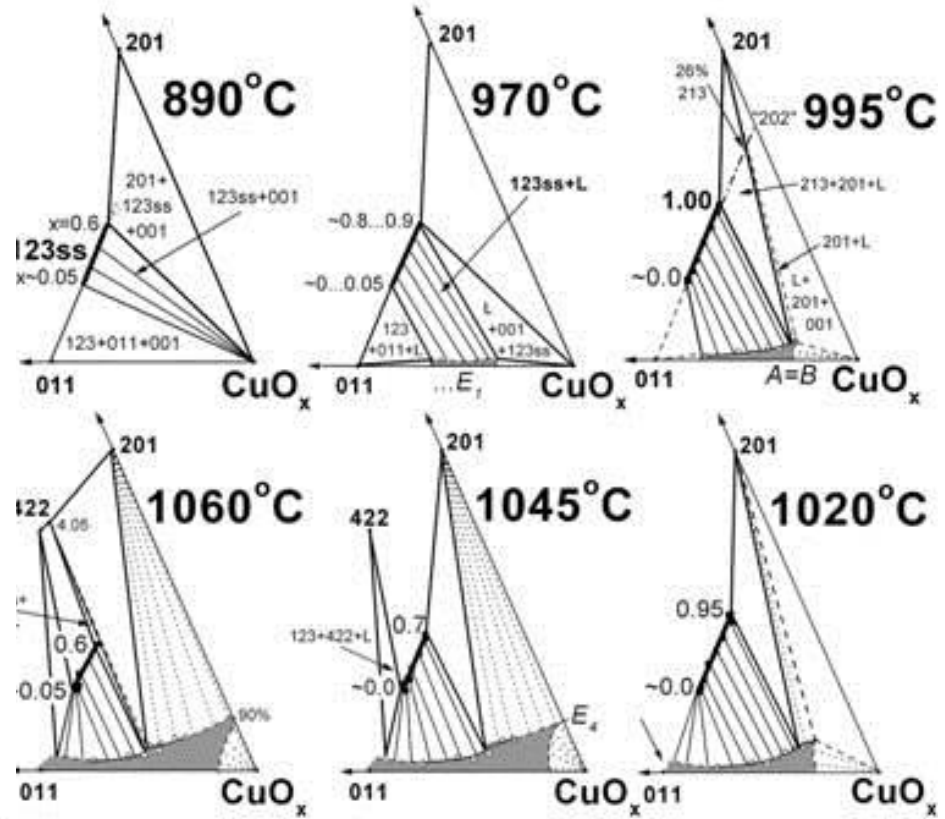
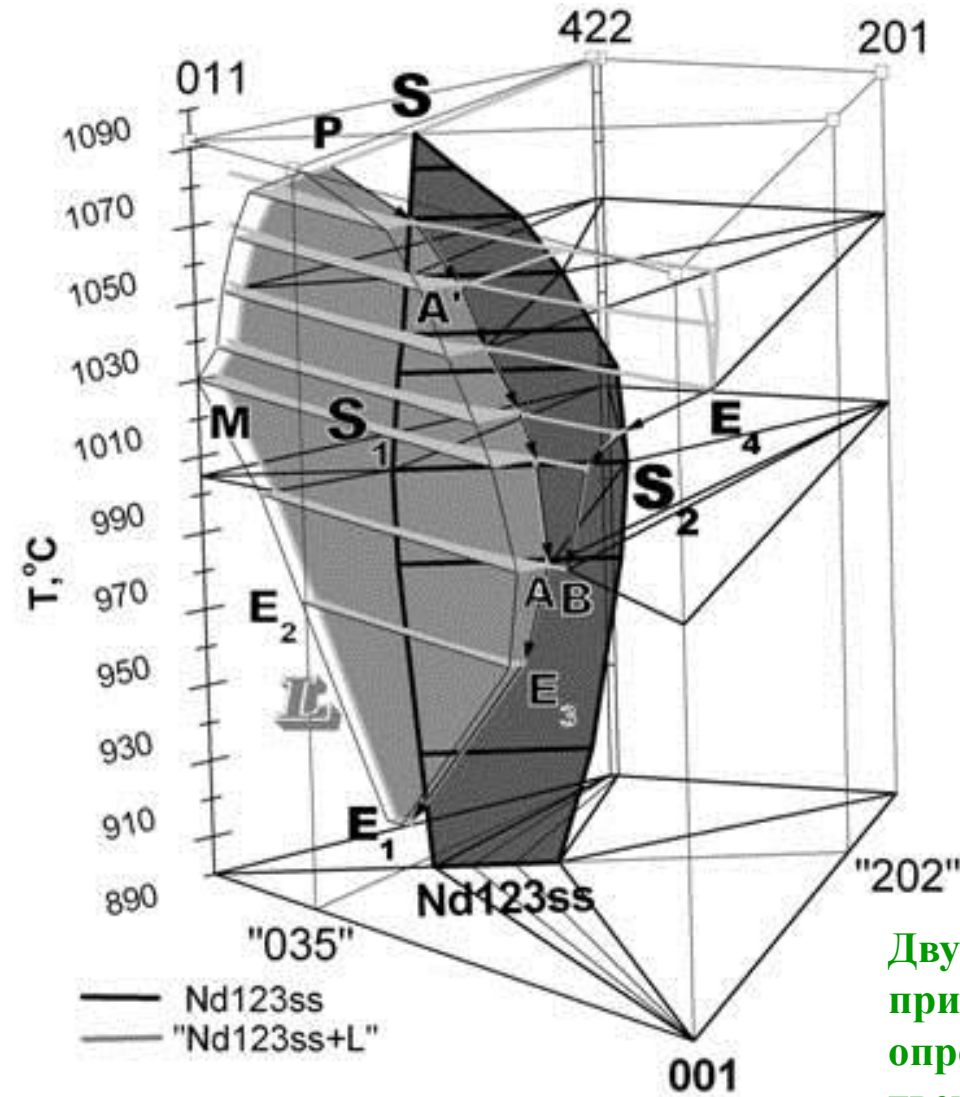
При добавлении соли к снегу формируются низкотемпературные эвтектики, то есть снег и лед переходят в состояние «полужидкой» массы, которая, как считается, снижает риск падения по сравнению с чистым гладким льдом (плюс повышает риск порчи обуви).



Инконгруэнтное плавление



Образование твердого раствора



**Двухфазная область Nd123ss+L:
при заданных pO_2 и температуре состав расплава
определяет состав (и, следовательно, свойства)
твёрдой фазы**



- Расплавы на фазовых диаграммах также являются «растворами» одних компонентов в других. При изменении температуры (или других условий) состав раствора компонентов в расплаве может также изменяться и приводить к формированию тех или иных твердых (кристаллических) фаз определенного состава.
- Фазовые диаграммы позволяют определить, при каких условиях из расплава какого состава получается твердая фаза заданного состава.
- Такие «надсолидусные» фазовые диаграммы часто применяют для проектирования оборудования для роста монокристаллов и поликристаллических функциональных и конструкционных материалов.

Раствор – фаза переменного состава

| | |
|---------------|------------------------------|
| Массовая доля | $w_i = g_i / \sum_i g_i$ |
| Мольная доля | $x_i = n_i / \sum_i n_i$ |
| Молярность | $C_i = n_i / V(\text{р-ра})$ |
| Моляльность | $m_i = n_i / g(\text{р-ля})$ |

Все эти величины – **ИНТЕНСИВНЫЕ**,
то есть не зависят от количества раствора

Трехкомпонентные системы

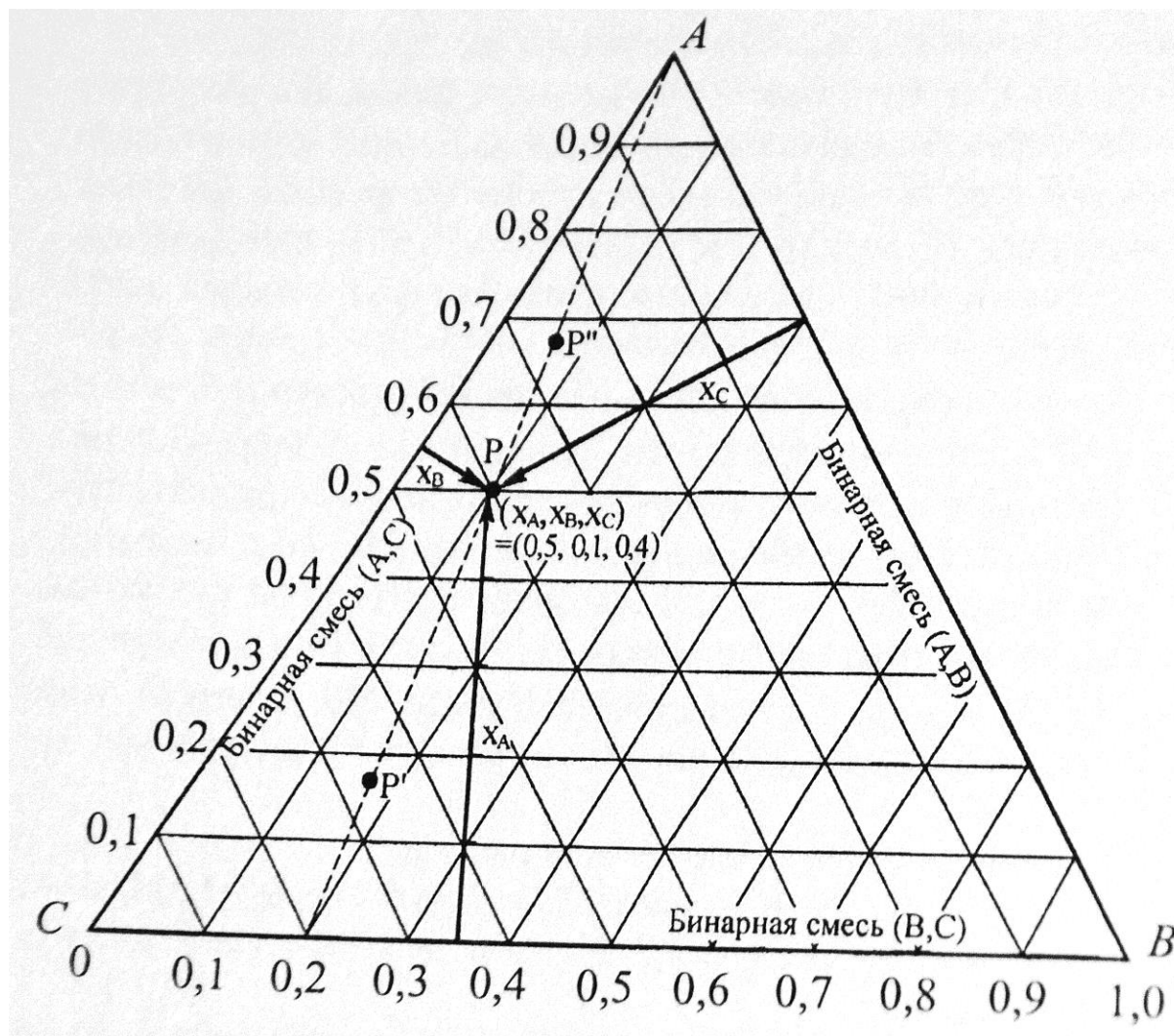
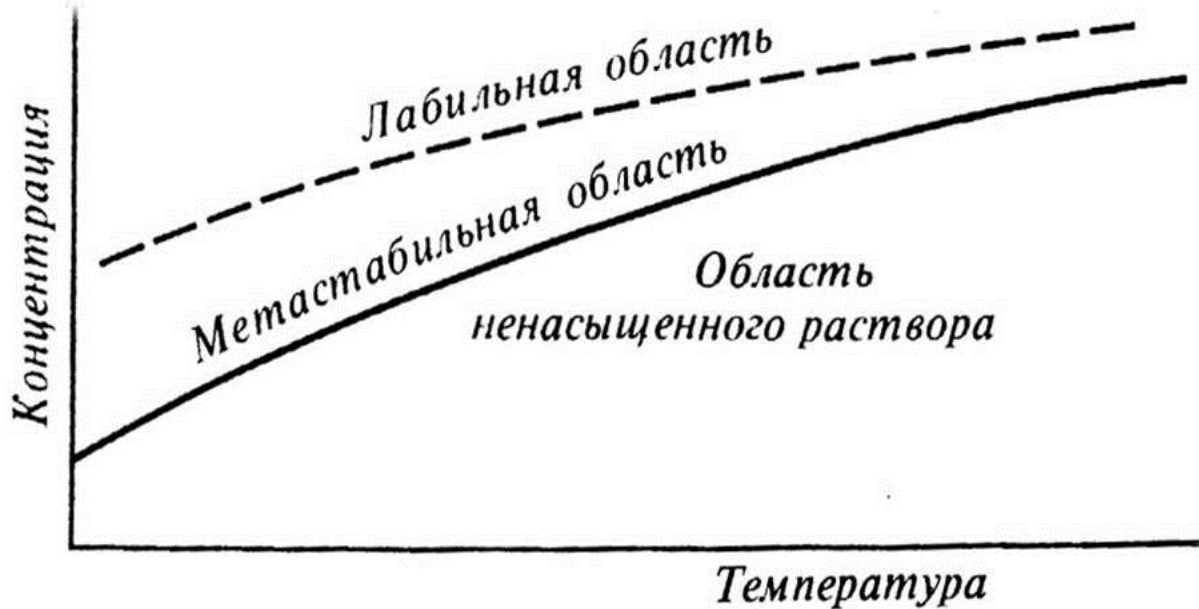


Рис. 70. Треугольник
Гиббса-Розебома



- Для описания состава фаз, в том числе растворов (расплавов) в трехкомпонентной системе используют набор бинарных соотношений компонентов, который на треугольнике Гиббса – Розебома отображает в «треугольных» координатах фигуративные точки состава.
- Для более сложных (многокомпонентных) систем используют координаты в n -мерном пространстве (в основном, для компьютерного моделирования), при этом для визуального восприятия дают сечения и проекции, которые можно отобразить на плоскости.

Пересыщение



1. изменение температуры (обычно - охлаждение)
2. изменение состава раствора (обычно — испарение растворителя или добавление «высаливателя», а также изменение ионной силы и pH)
3. кристаллизация при химической реакции

Стеклянная мозаика:
стекло как переохлажденный
расплав

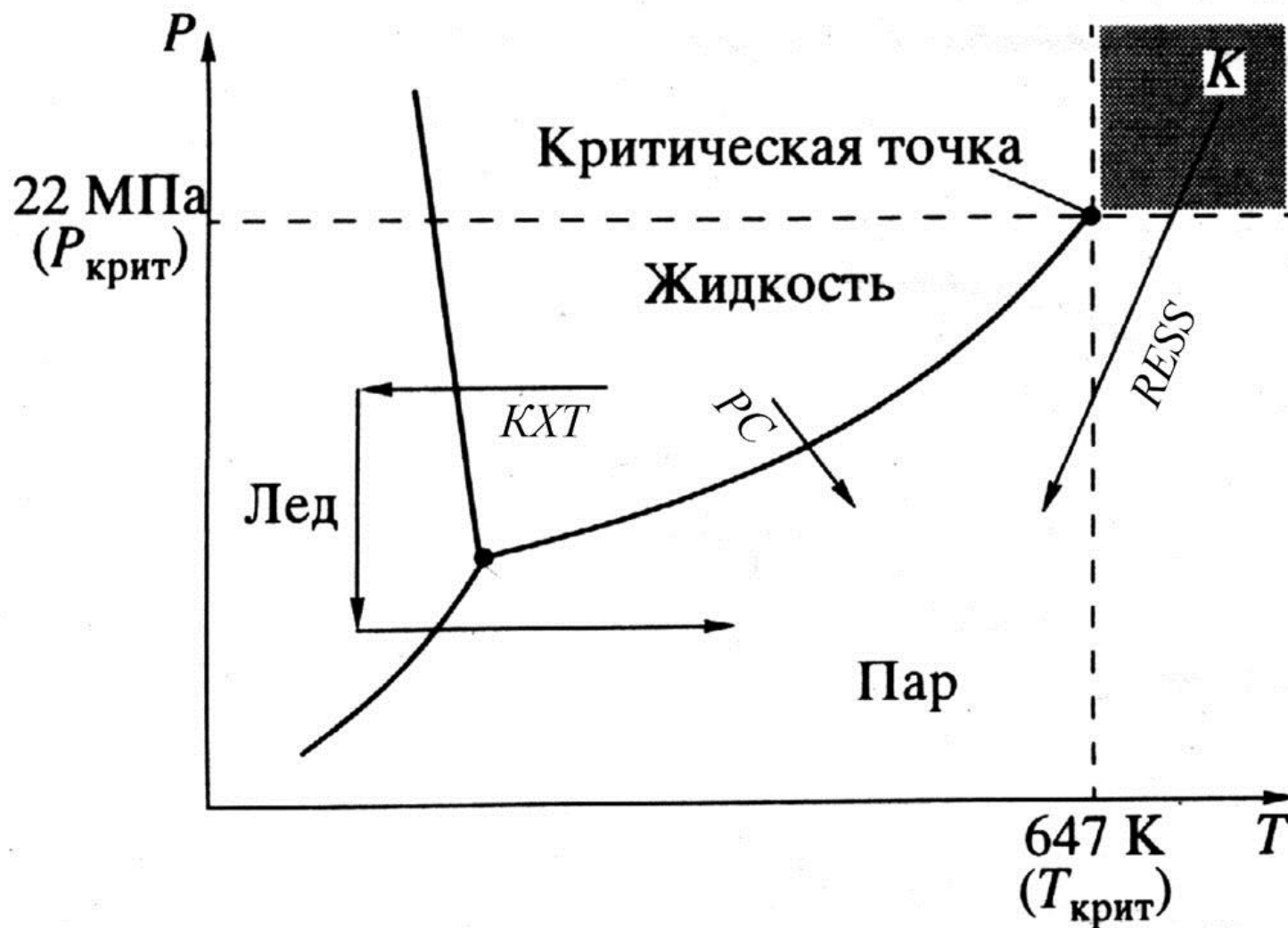


- Осветлители: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , As_2O_3 , ...
- Соединения Fe, Cr_2O_3 и CuO — зеленый
- CrO_3 , NiO , Fe_2O_3 — желтый, коричневый
- CuO и CoO — синий
- NiO и Mn_2O_3 — фиолетовый
- CoO , MnO и Se — розовый
- Коллоидные Cu и Au — красно — рубиновый
- Молочное и опалесцирующее стекло — стеклокерамика или следы расслаивания
- 0.15-0.30% AgCl — фотохромные стекла

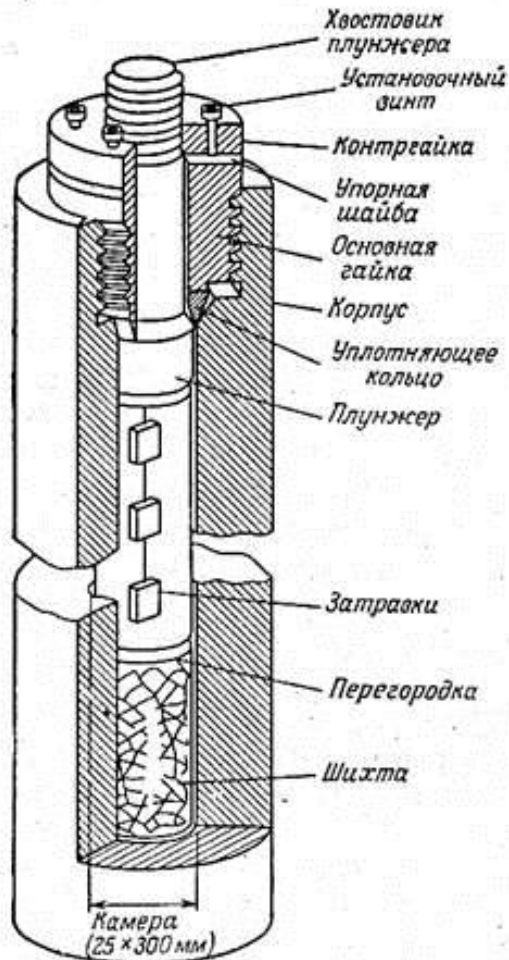


- Для **лабильной** системы происходит самопроизвольное выделение второй фазы, например, кристаллизация твердой фазы из жидкого раствора.
- **Метастабильное** состояние пересыщенного раствора может существовать бесконечно долго, если только систему искусственно из этого состояния не вывести и не довести до равновесного состояния, снимая пересыщение. Часто для растворов это достигается введением близкой по строению твердой фазы, выступающей в качестве затравок, на которой «релаксирует» пересыщение и происходит рост кристаллов твердой фазы, растворенной в растворе.

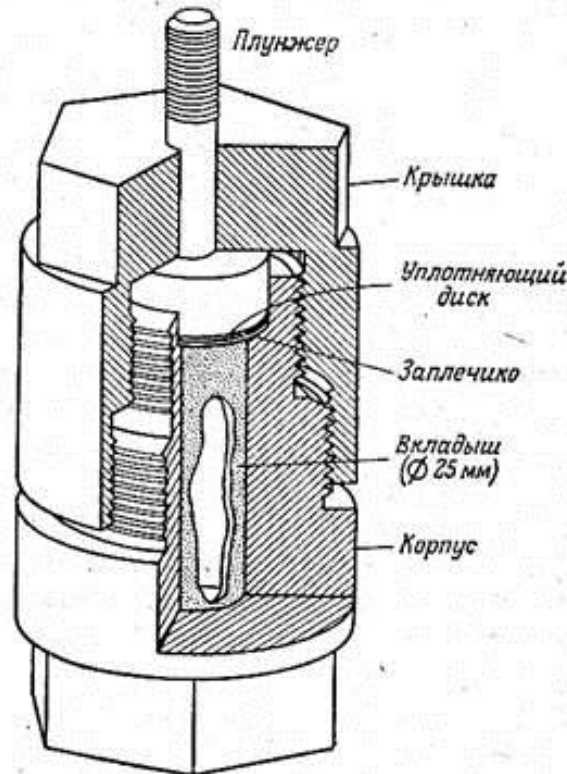
Методы химической гомогенизации



Гидротермальный рост



Фиг. 7.8. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.



Фиг. 7.9. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

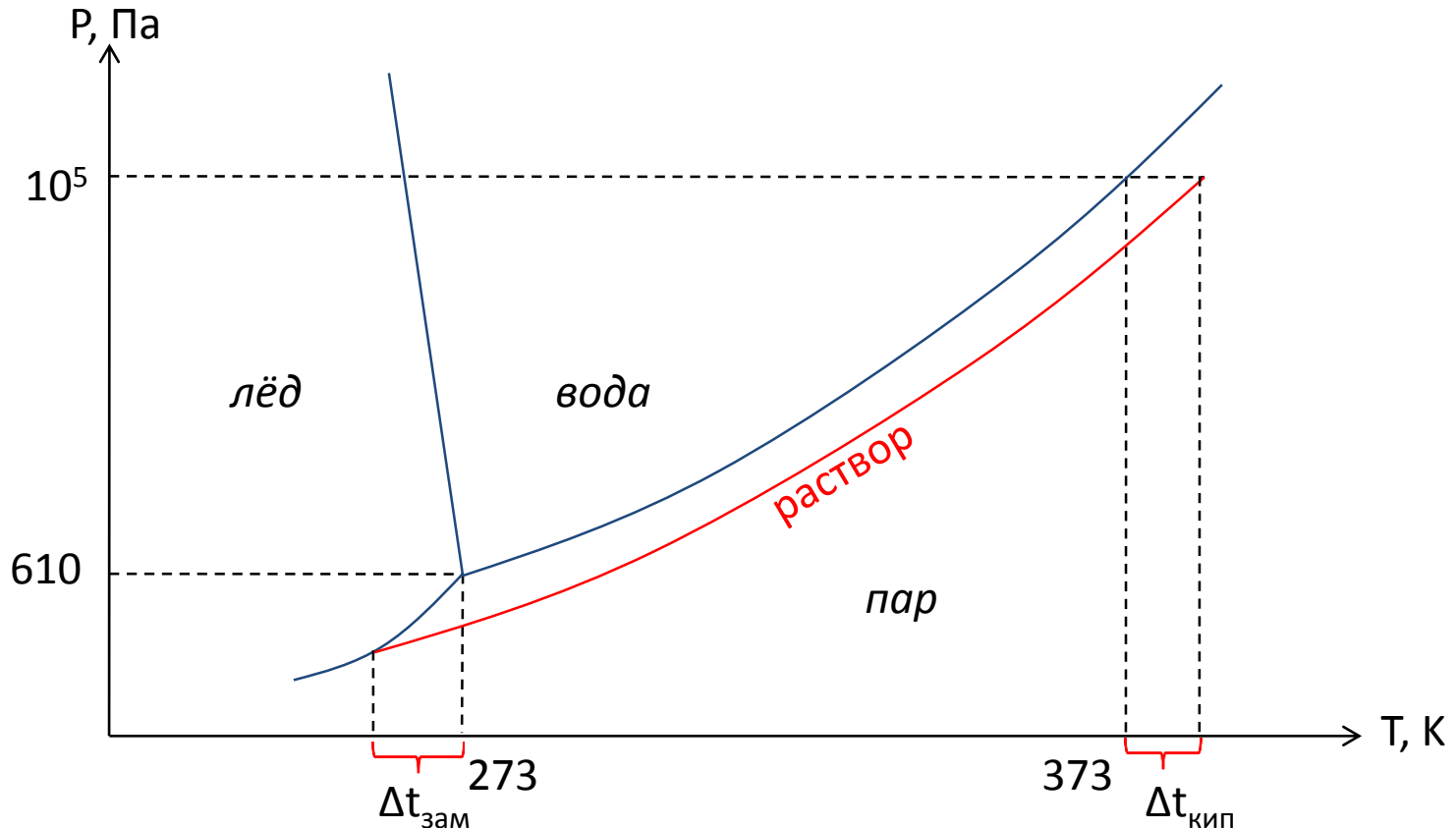
Гидротермально выращенные кристаллы пьезокварца



Теории растворов

Физическая - идея индифферентности и подобия газовым системам

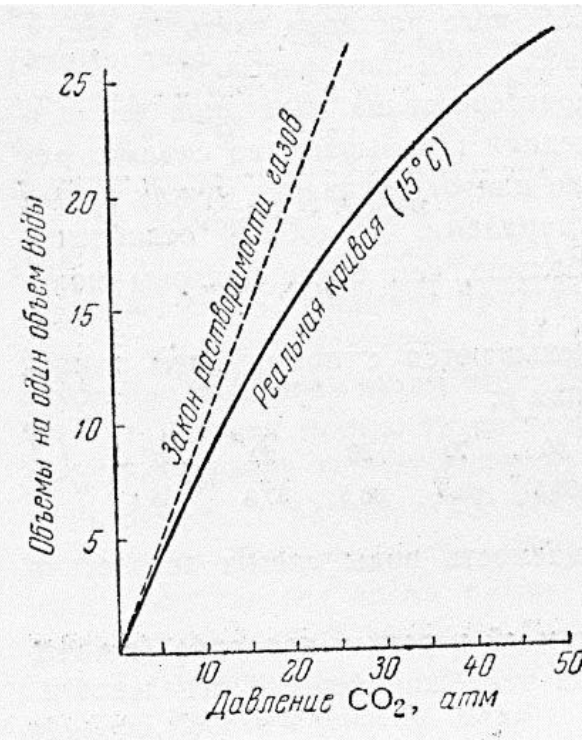
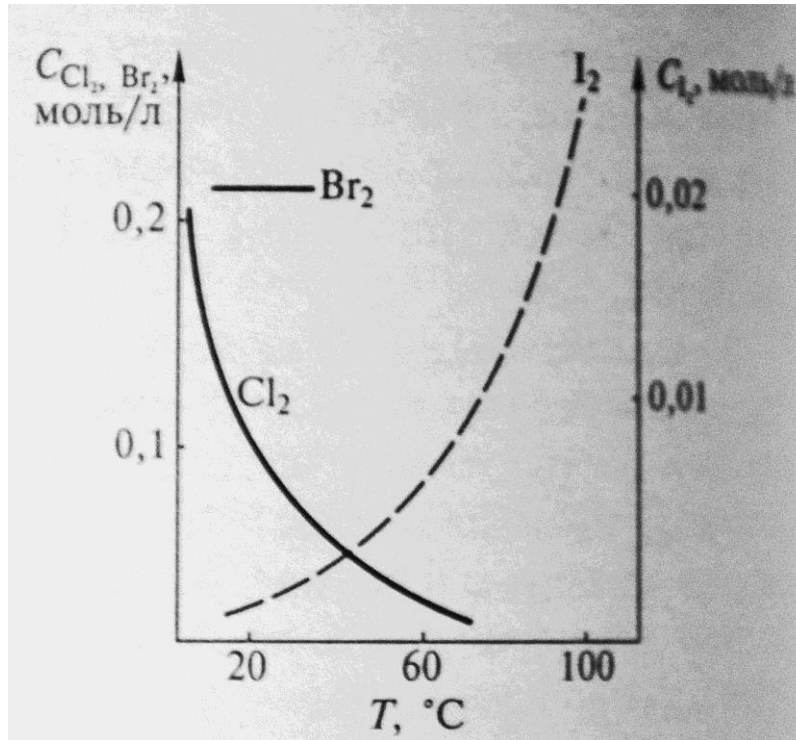
Химическая теория (Д.И. Менделеев)





- Идея подобия индифферентным системам типа смесей идеальных газов позволяет оперировать простыми уравнениями состояния и создавать простые и элегантные теории (тем не менее, весьма упрощенными).
- Введение возможности химических взаимодействий делает большинство систем реалистичными и позволяет учитывать химическую природу растворителя и растворенных веществ, однако такие взаимодействия в реальных системах существенно усложняют их математическое (физико - химическое) описание.

Растворимость газов в воде



$$\Delta G_p < 0$$

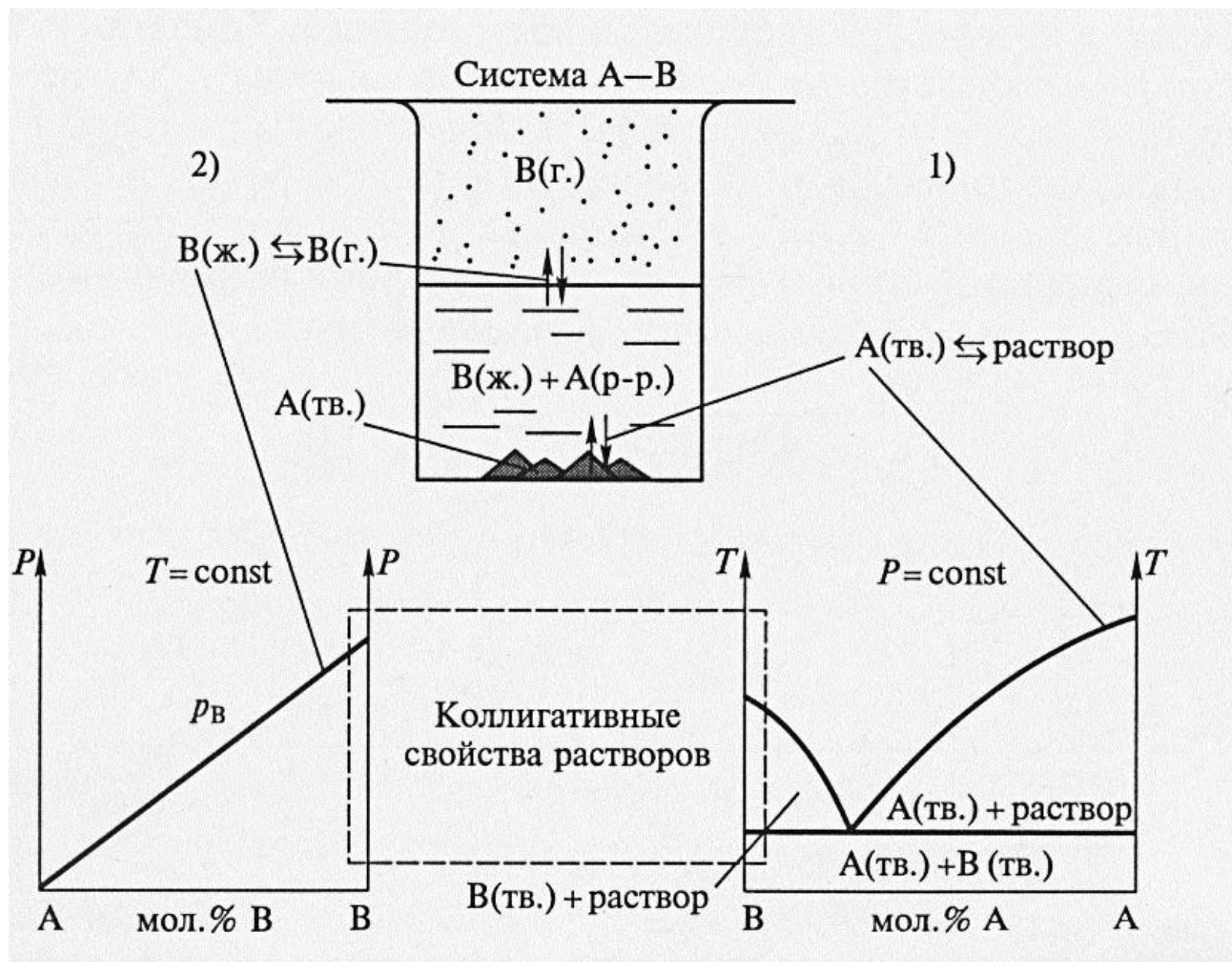
$$\Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \rightarrow T\Delta S_p > \Delta H_p$$

$$\Delta S_p > \Delta H_p / T > 0$$

увеличение беспорядка

Падение растворимости **газов** с температурой: энтальпийные эффекты слабы, энтропия может уменьшаться! Как правило, увеличение растворимости **твердых тел** с температурой: затраты энергии на разрушение кристаллической решетки за счет возрастания энтропии

Раствор как система



$\mu_{i(g)} = \mu_{i(j)} - \text{условие равновесия}$

По определению для паровой фазы

$$\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^{\circ} + RT/\ln p_{H_2O}$$

Для жидкой фазы – раствора

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT/\ln a_i = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT/\ln(1-N_j)$$

Равновесие «пар – чистая вода»

$$\mu_{i(g)}^{\circ} + RT/\ln p_{H_2O}^{\circ} = \mu_{i(j)}^{\circ}$$

Равновесие «пар – раствор»

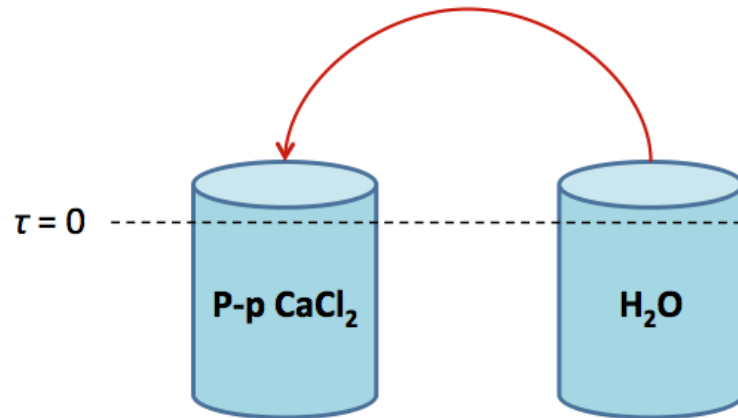
$$\mu_{i(g)}^{\circ} + RT/\ln p_{H_2O} = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT/\ln(1-N_j)$$

Из (7.5) – (7.4)

$$p_{H_2O}/p_{H_2O}^{\circ} = 1-N_j$$

$$\frac{p_{H_2O} - p_{H_2O}^{\circ}}{p_{H_2O}^{\circ}} = \frac{\Delta p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{\circ}} = N_j$$

Первый закон Рауля



$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$$

$$M = \frac{K \cdot b \cdot 1000}{B \cdot \Delta T_{\text{зам}}} = \frac{E \cdot b \cdot 1000}{B \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

m – моляльная концентрация

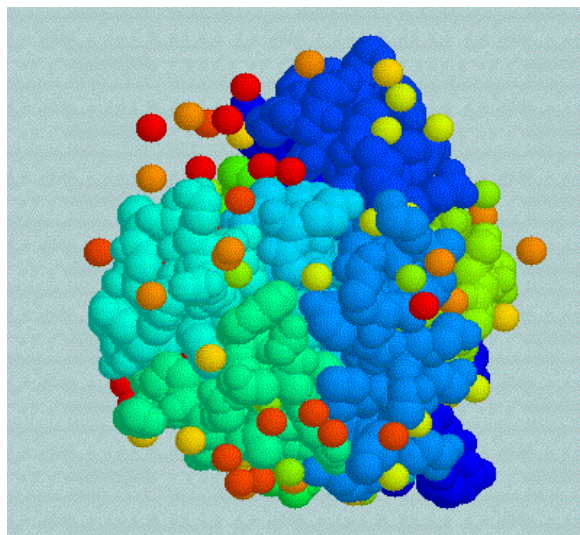
E – эбулиоскопическая константа

K – криоскопическая константа

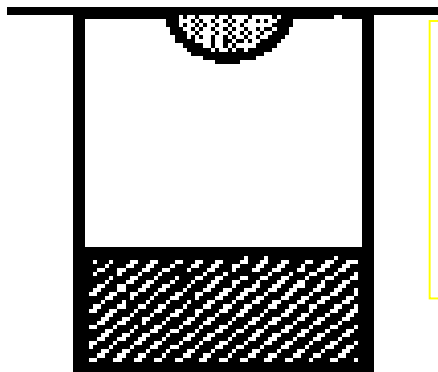
b – масса растворенного вещества,

B – масса растворителя

Рост кристаллов лизоцима

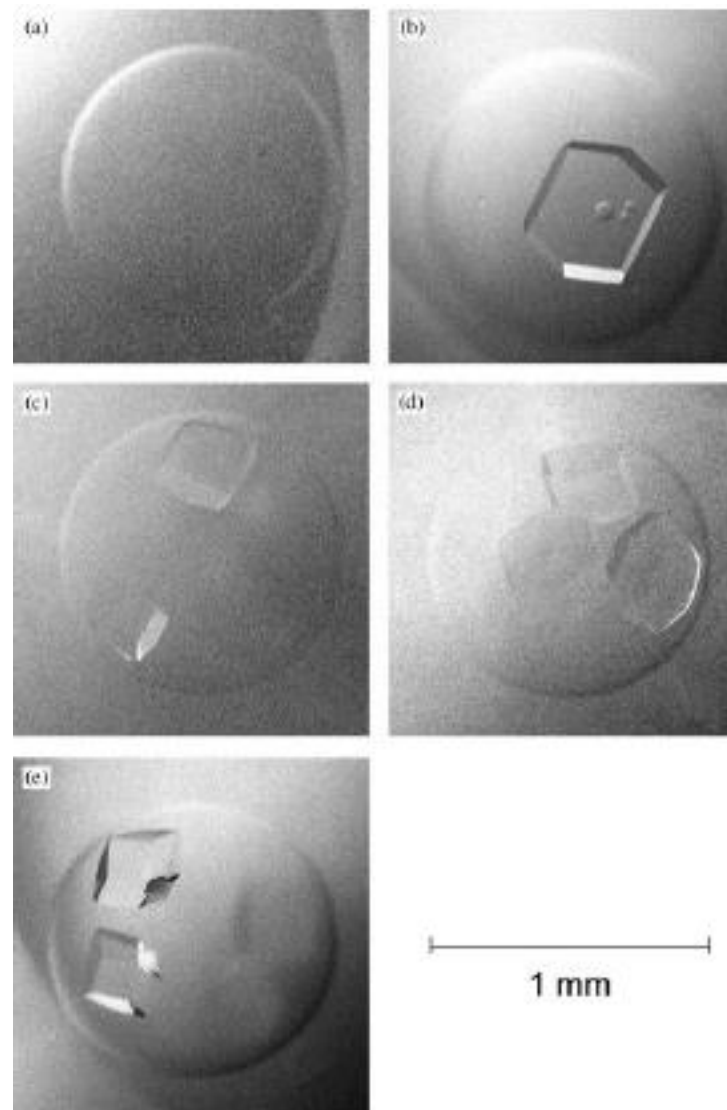


Hanging Drop
with Protein

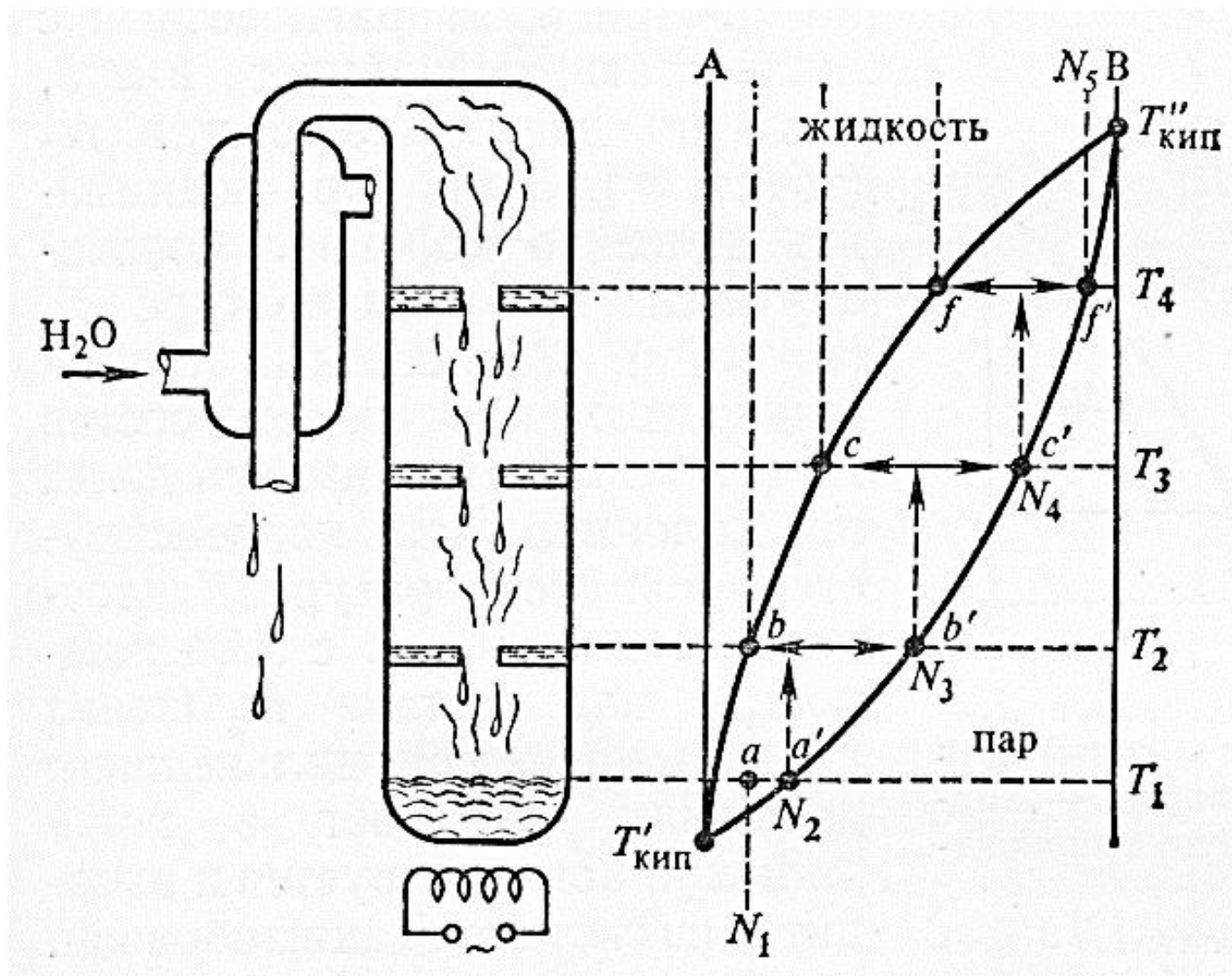


Reservoir with
Precipitant

-Осадитель
(NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+})
-pH
-ПАВ



Перегонка (ректификация)

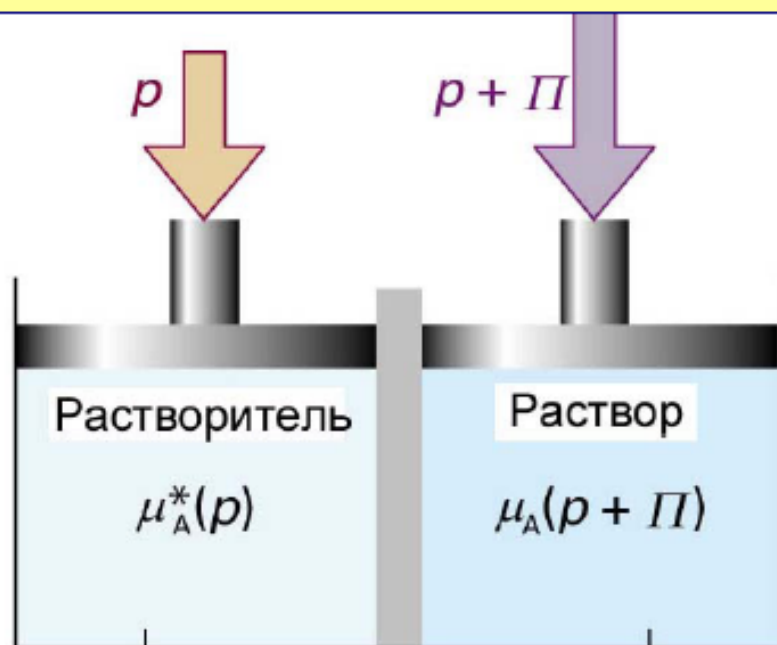




- Ректификация – важнейший промышленный процесс, использующий знания о физико – химическом состоянии и фазовых диаграммах многокомпонентных систем.
- Разделение происходит многоэтапно, с изменением температуры (и / или давления). В технологии эта эффективность описывается количеством изотермических «тарелок», обогащающих жидкую (газообразную) фазу одним из компонентов в соответствии с фазовой диаграммой.

Осмоз – перенос растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону более концентрированных растворов.

Примеры: 1) мацерация кожи в чистой воде; 2) высыхание растений на засоленных почвах.



Уравнение Вант-Гоффа
для осмотического давления

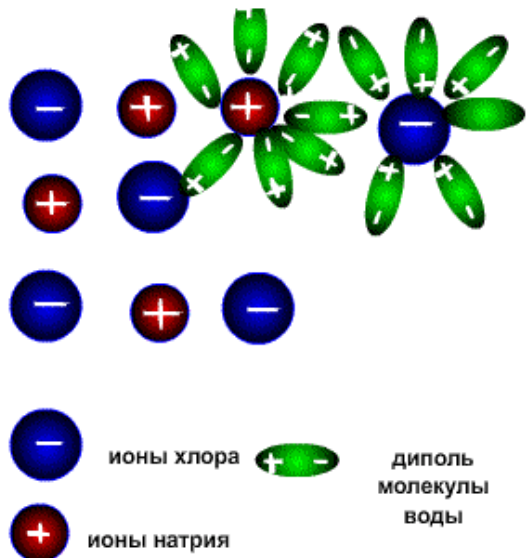
$$\Pi = cRT$$

Приближения: 1) раствор – разбавленный ($x_2 \ll 1$);
2) раствор – идеальный; 3) растворитель – несжимаемый.

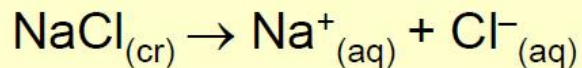


- Осмос важен для всего живого, поскольку мембраны клеток полупроницаемы, а клетка правильно функционирует, если находится в физиологической среде с определенным уровнем растворенных веществ, иначе осмотическое давление заставит их съежиться или, напротив, лопнуть и погибнуть.
- Осмос важен для жизни растений, в том числе, корневая система многих из них просто неспособна добыть воду из почвы на солончаках.
- В практическом плане мембраны и осмотические эффекты позволяют получать чистую (пресную) воду, без которой невозможна жизнь человека.

Электролитическая диссоциация



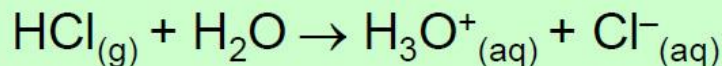
1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- а) разрушение кристаллической решетки
- б) гидратация ионов

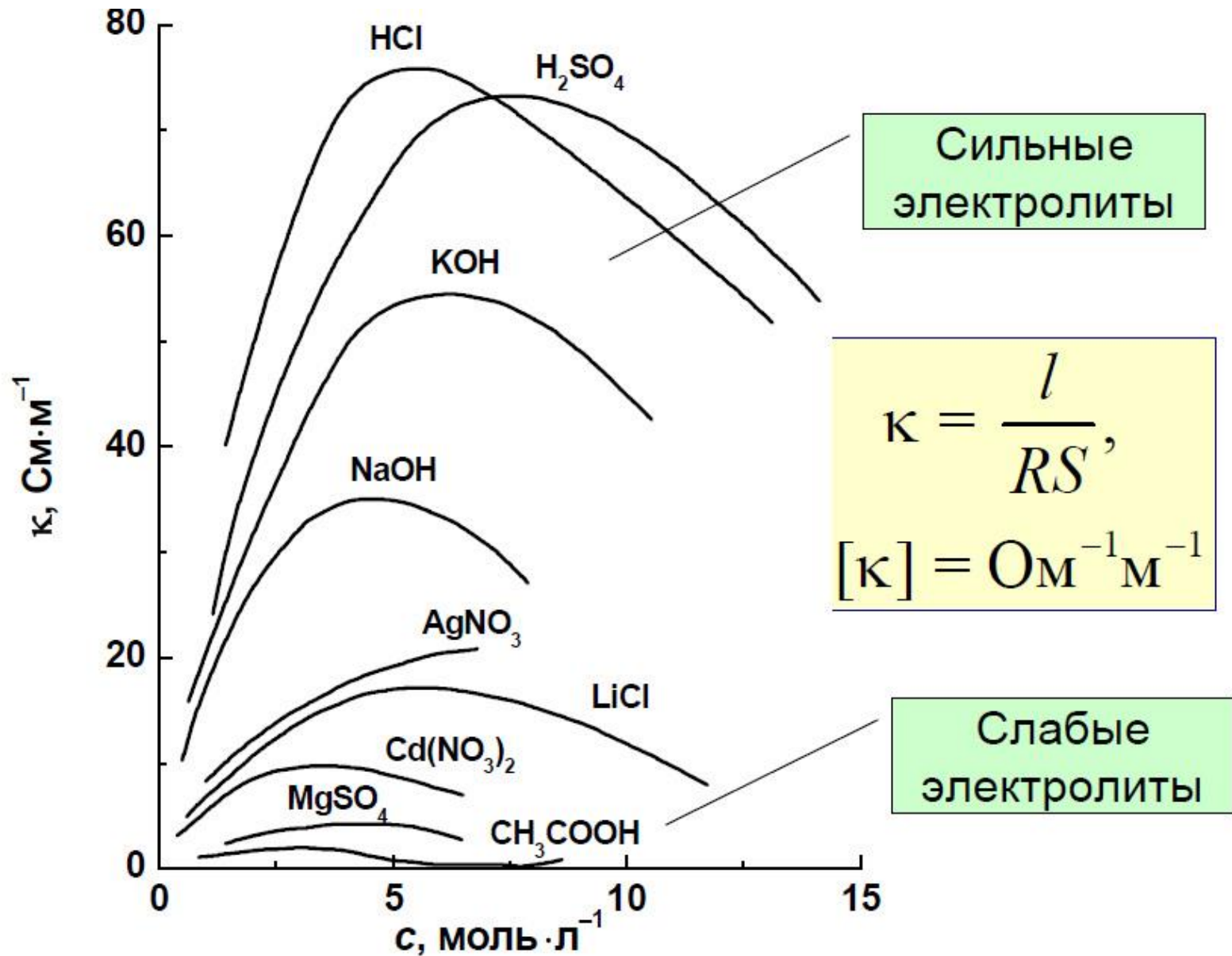
2. Молекулярные соединения.



- а) разрыв ковалентной связи
- б) протонирование воды
- в) гидратация ионов

- В 1887 г. С.Аррениусом и В.Оствальдом создана теория электролитической диссоциации.
- С.Аррениус: физическая теория растворов, в растворах находятся свободные ионы.
- И.А.Каблуков и В.А.Кистяковский: химическая теория растворов Д.И.Менделеева - при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы.

Сильные и слабые электролиты



Степень диссоциации (число распавшихся по отношению к общему количеству молекул) зависит от **природы растворенного вещества, природы растворителя (полярности, диэлектрической проницаемости), концентрации раствора, температуры, наличия одноименного иона...**

| Электролиты | Сильные | Слабые |
|-------------------------|--|---|
| Кислоты | HCl, HBr, HI, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ | H ₂ S, HCN, HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , HClO, H ₂ CO ₃ и органические кислоты |
| Основания | KOH, NaOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ | растворимые: NH ₃ , амины; нерастворимые: большинство гидроксидов металлов (Al(OH) ₃ , Zn(OH) ₂) |
| Соли | NaCl, Ca(NO ₃) ₂ — почти все соли, в том числе и комплексные: $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons (Cu(NH_3)_4)^{2+} + SO_4^{2-}$ | HgCl ₂ ; комплексные ионы, например: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$ |
| Основные характеристики | Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$), активность (a), коэффициент активности (γ), ионная сила раствора (I) | Степень диссоциации (α), константа диссоциации ($K_{\text{дисс}}$), концентрация (C), при больших концентрациях — активность (a) |

Слабые электролиты при ~0.1 М имеют степень диссоциации <0.3%

Сильные электролиты (почти) полностью диссоциируют на ионы, для них степень диссоциации >0.3 (не рассматривают константу диссоциации, но вводят кажущуюся степень диссоциации).

Сильные электролиты

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n c_B z_B^2$$

- ионная сила раствора (сильные электролиты)

— мера «интенсивности электрического поля», создаваемого ионами в растворе, полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. В теории сильных следует рассматривать не концентрации, а **активности**, в теории Дебая - Хюккеля существует связь между коэффициентом активности иона и ионной силой раствора: $\log(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I}$ где γ — коэффициент активности, A — постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от температуры и диэлектрической постоянной растворителя: **вода — 82, диметилсульфоксид — 47, ацетонитрил — 37, диметилформамид — 37, этиловый спирт — 26, аммиак — 25, ацетон — 22...**



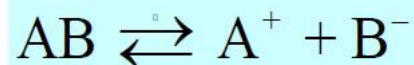
- Для сильных электролитов важно, чтобы ионы «чувствовали» притяжение или отталкивание друг от друга в существенно меньшей степени, чем в пустоте (вакууме), что облегчает растворение и должно, в свою очередь, зависеть от диэлектрической проницаемости растворителя.
- Ионная сила – обобщенный параметр, описывающий «среднее» поле от уже растворенных ионов.
- В теории Дебая – Хюккеля не учитывается химическая природа растворителя, хотя во многих других теориях координирующая способность молекул растворителя является ключевым параметром, и это выражается «акцепторными» и «донорными» числами конкретного растворителя, что позволяет предсказать их растворяющую способность по отношению к тем или иным классам растворяемых веществ.

Константа диссоциации (слабые электролиты)



$$K = K_{\text{дисс}} = \frac{a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{AB}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

Для бинарного электролита



$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = \alpha c, \quad [\text{AB}] = c(1 - \alpha)$$

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c \stackrel{\alpha < 0.01}{\approx} \alpha^2 c \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Произведение растворимости

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита можно записать следующим образом:



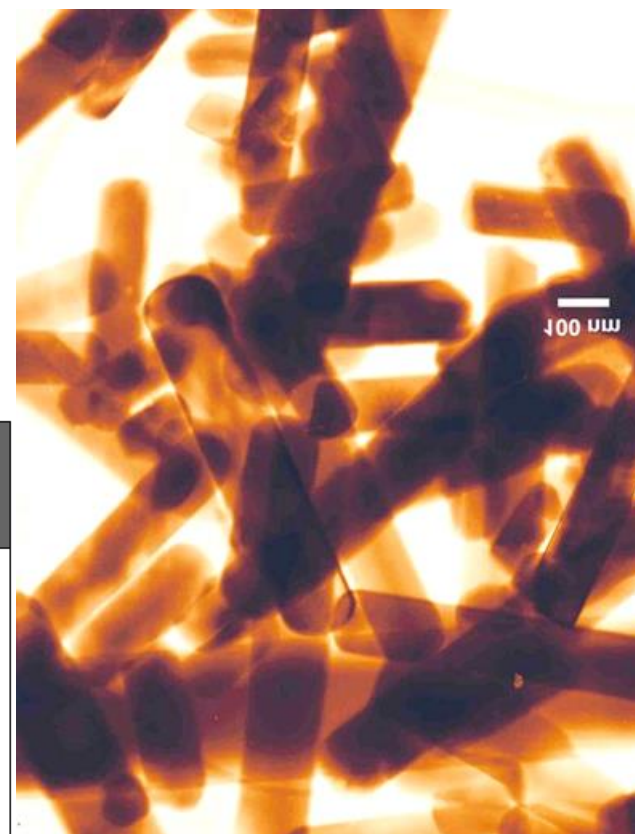
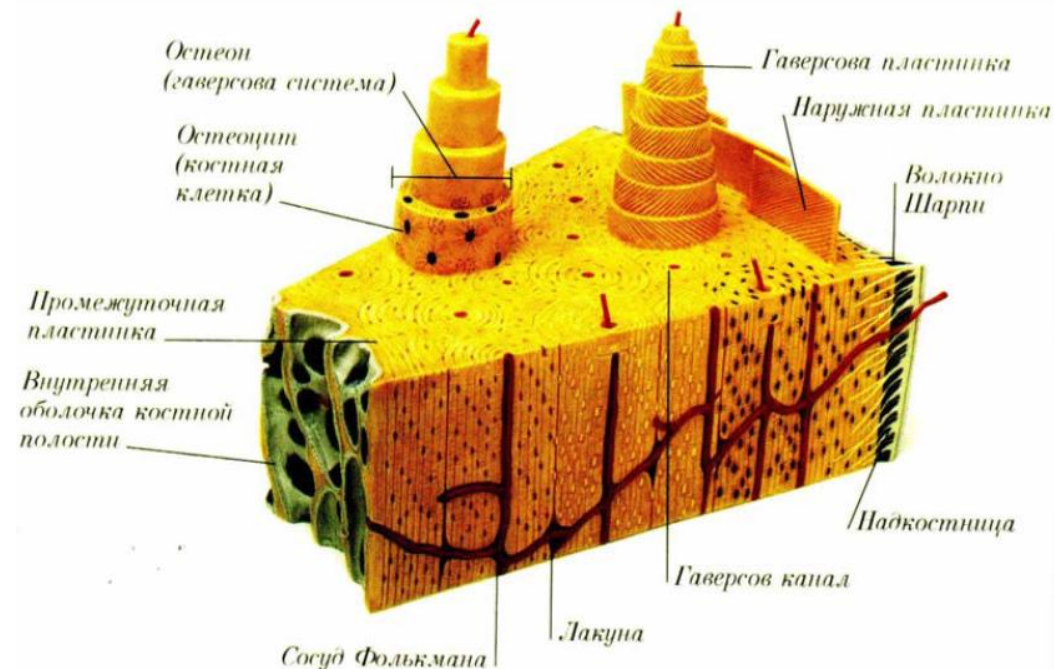
Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB_{тв}}} = C_{A^+} C_{B^-} = ПР_{AB} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \quad (1.65)$$

В этом уравнении преобразования сделаны в предположении, что $a_{AB} = 1$, $a_{(ионов)} = C$, так как $C \ll 1$. Используя уравнение изотермы химической реакции (1.31) для этого равновесия, можно определить условия выпадения и растворения осадка, если C' — концентрации ионов в растворе:

| | |
|---|---|
| Растворение происходит самопроизвольно: | $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$ |
| | $\Delta G = -RT \ln ПР + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$ |
| Условие выпадения осадка: | $C'_{A^+} C'_{B^-} > ПР$ |
| Условие растворения осадка: | $C'_{A^+} C'_{B^-} < ПР$ |

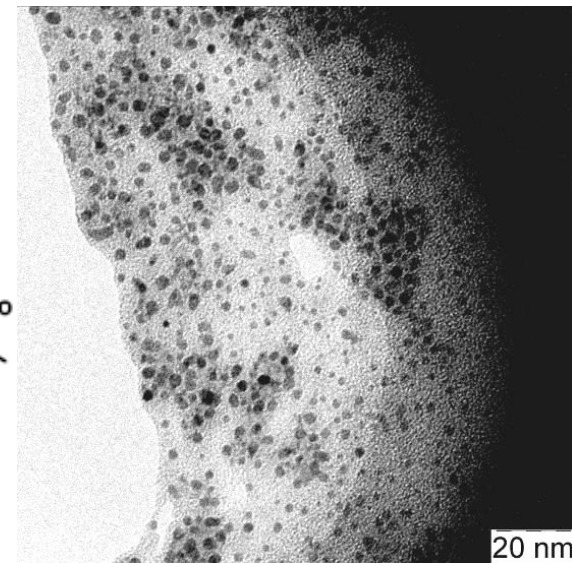
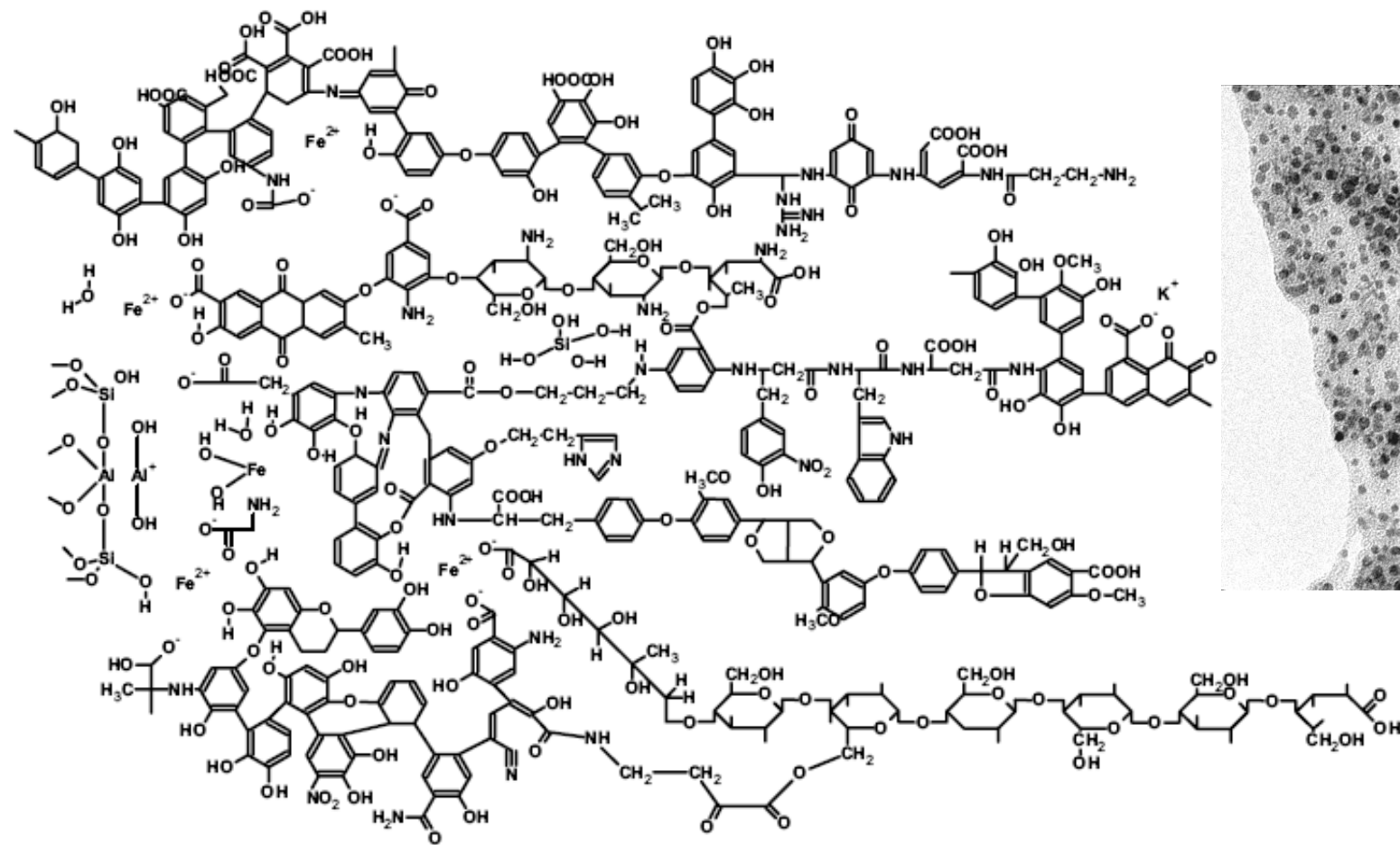
Гидроксилапатит



| Химическая формула | Обозначение | Ca/P | Интервал pH | pIP (37 °C) |
|--|------------------------------|------------|-------------|-------------|
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | MCPM | 0.5 | | раств. |
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | MCP | 0.5 | < 1.5 | раств. |
| $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | DCPD | 1 | | 6.63 |
| CaHPO_4 | DCP (CP) | 1 | 2 – 4 | 7.02 |
| $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | OSCP | 1.33 | 6 – 7 | 95.9 |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | HAP | 1.5 – 1.67 | > 5 | 117.2 |
| Аморфный | ACP | 1.33–1.67 | | |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α-, β-) | α-, β-TCP (C ₃ P) | 1.5 | | 29.5 |
| $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ | TetCP (C ₄ P) | 2 | | 42.4 |

$$\text{pIP(плазмы крови)} = -\lg ([\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2) = 96$$

Гуминовые кислоты – «ветвистые» полиэлектролиты





- Природные полиэлектролиты – важнейший класс электролитов. Если они имеют высокомолекулярную природу, то вряд ли смогут образовать истинный раствор, однако будут активно взаимодействовать с окружающими растворами за счет электростатических сил и координации с ионами.
- Искусственные полиэлектролиты используются для создания ион-обменных смол, которые применяются для очистки воды как недорогая альтернатива дистилляции.

Основное

- Раствор – гомогенная фаза переменного состава, формирующаяся при растворении вещества в растворителе, при этом растворяемое вещество и растворитель могут быть одной из возможных комбинаций жидких, газообразных или твердофазных веществ.
- Растворы – одно из ключевых понятий химии, биологии, технологии, поскольку, как правило, их использование позволяет существенно ускорить протекание химических (и биологических) процессов.
- Модели описания растворов многообразны, но отличаются для сильных и слабых электролитов. Алхимический принцип «подобное растворяется в подобном» имеет вполне реальные физико – химические предпосылки.
- Свойства растворов определяются концентрацией растворенного вещества, а также химической природой компонентов.