

Растворы (часть1)

Общие понятия





- 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

Нобелевские премии

- 1901 г. – Якоб Вант-Гофф (голл.) – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Сванте Аррениус (швед.) – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Вильгельм Оствальд (нем.) – закон разведения, «оствальдовское созревание»
- 1925 г. – Рихард Зигмонди – коллоидная химия

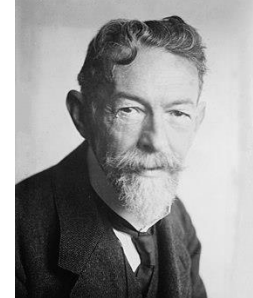
Раствор – однофазная много-(двух-)компонентная система **переменного состава**

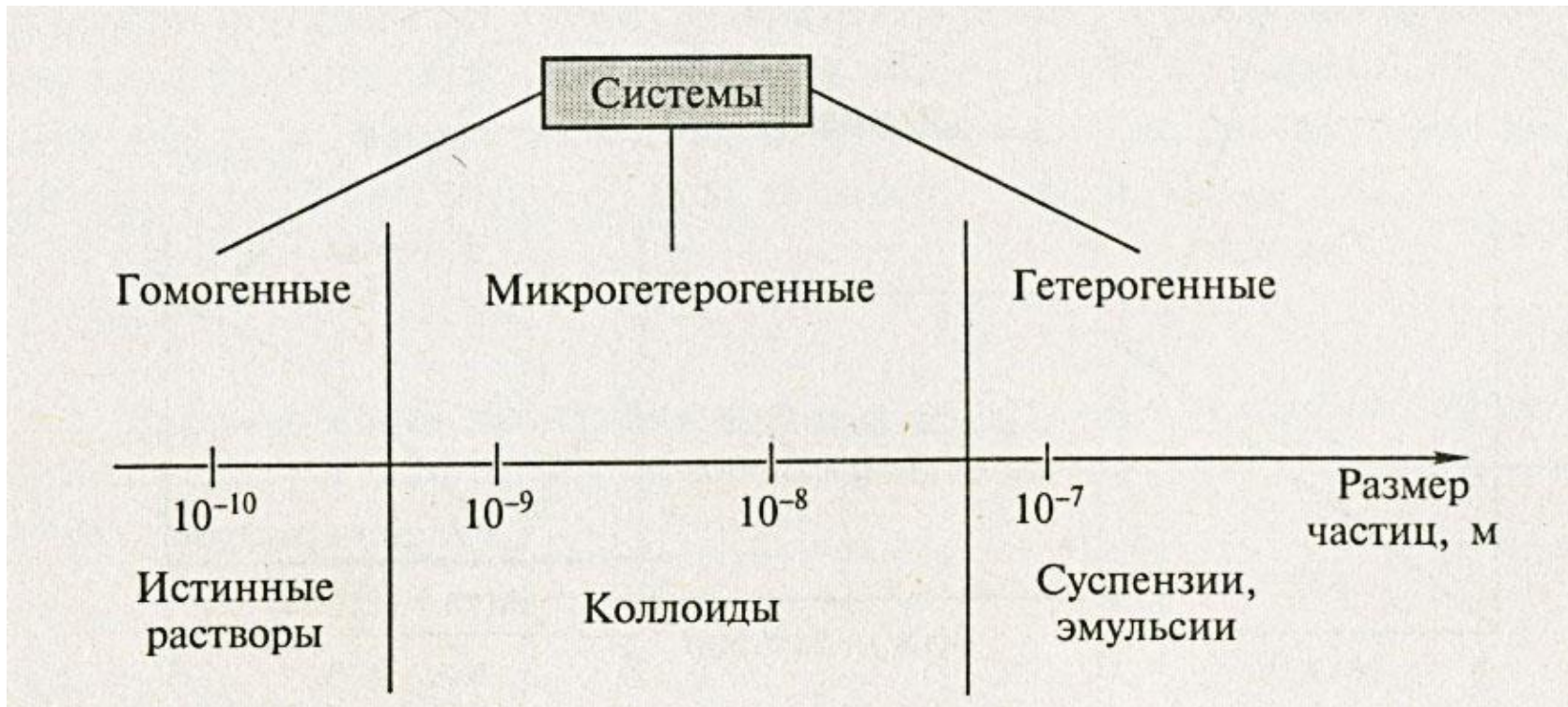
Простейшая бинарная система **A-B**

$E_{A-A} \sim E_{B-B} \gg E_{A-B}$ – 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)





Гетерогенные системы, которые содержат границу раздела между введенной в растворитель фазой и самим растворителем, не являются истинными, но могут быть стабильны в течение продолжительного времени (специальный раздел химии - коллоидная химия).

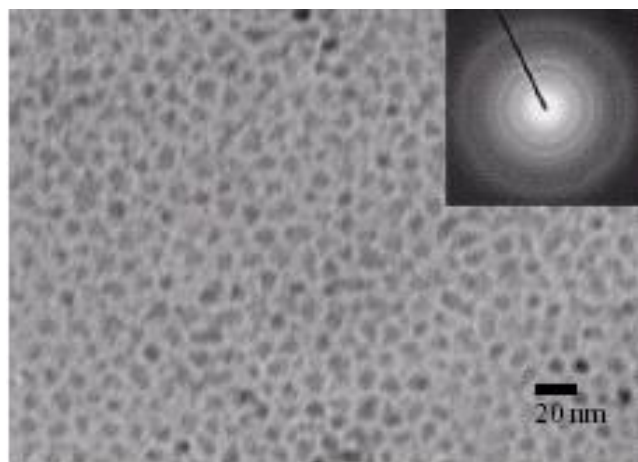
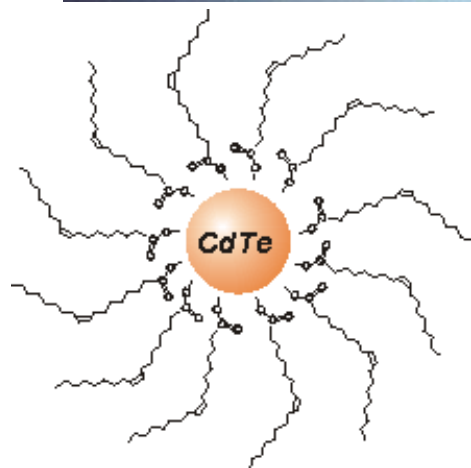
Кока – кола = раствор Ж+Т (сахар в воде), Ж+Ж (фосфорная кислота в воде), Ж+Г (диоксид углерода в воде), коллоидный раствор

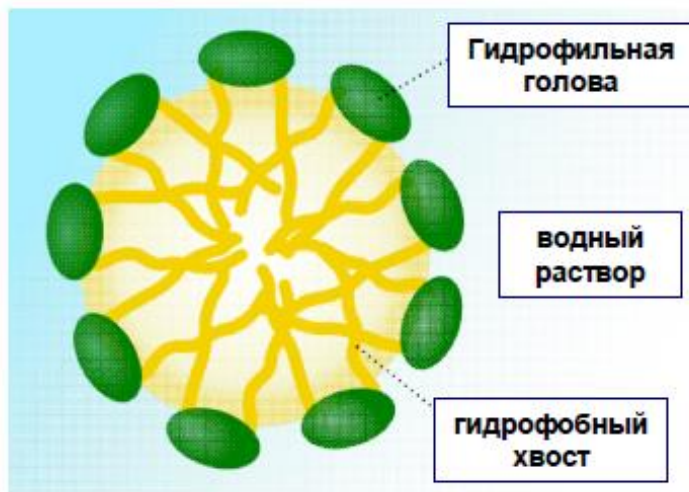
1. Дисперсные (раздробленные) системы - **гетерогенные** системы, содержащие в своем составе **микроскопические** однородные части: малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна.
2. **Дисперсная фаза** – совокупность большого числа микроскопических однородных частей.
3. **Дисперсионная среда** – сплошная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



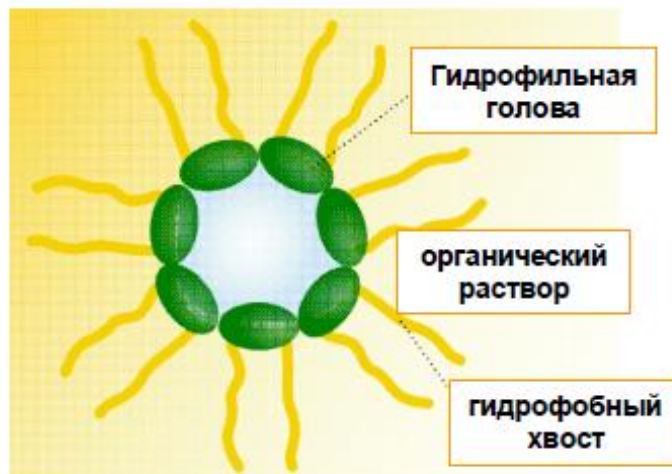


«Раствор» квантовых точек –
золь (наноТ + Ж)



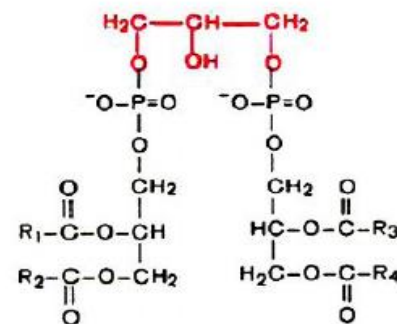
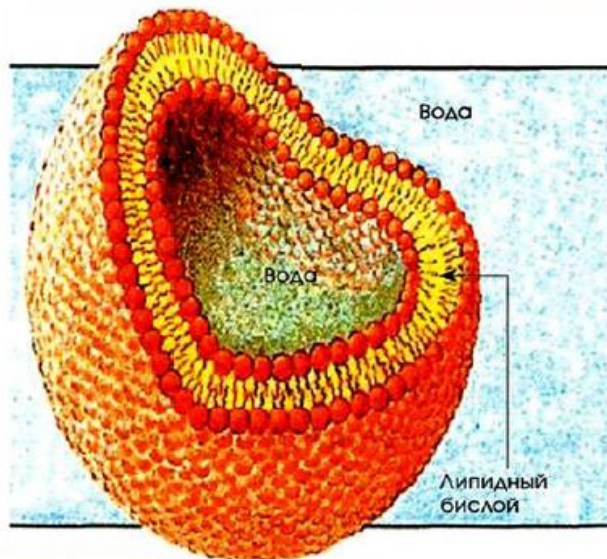


Мицелла



Обращенная мицелла

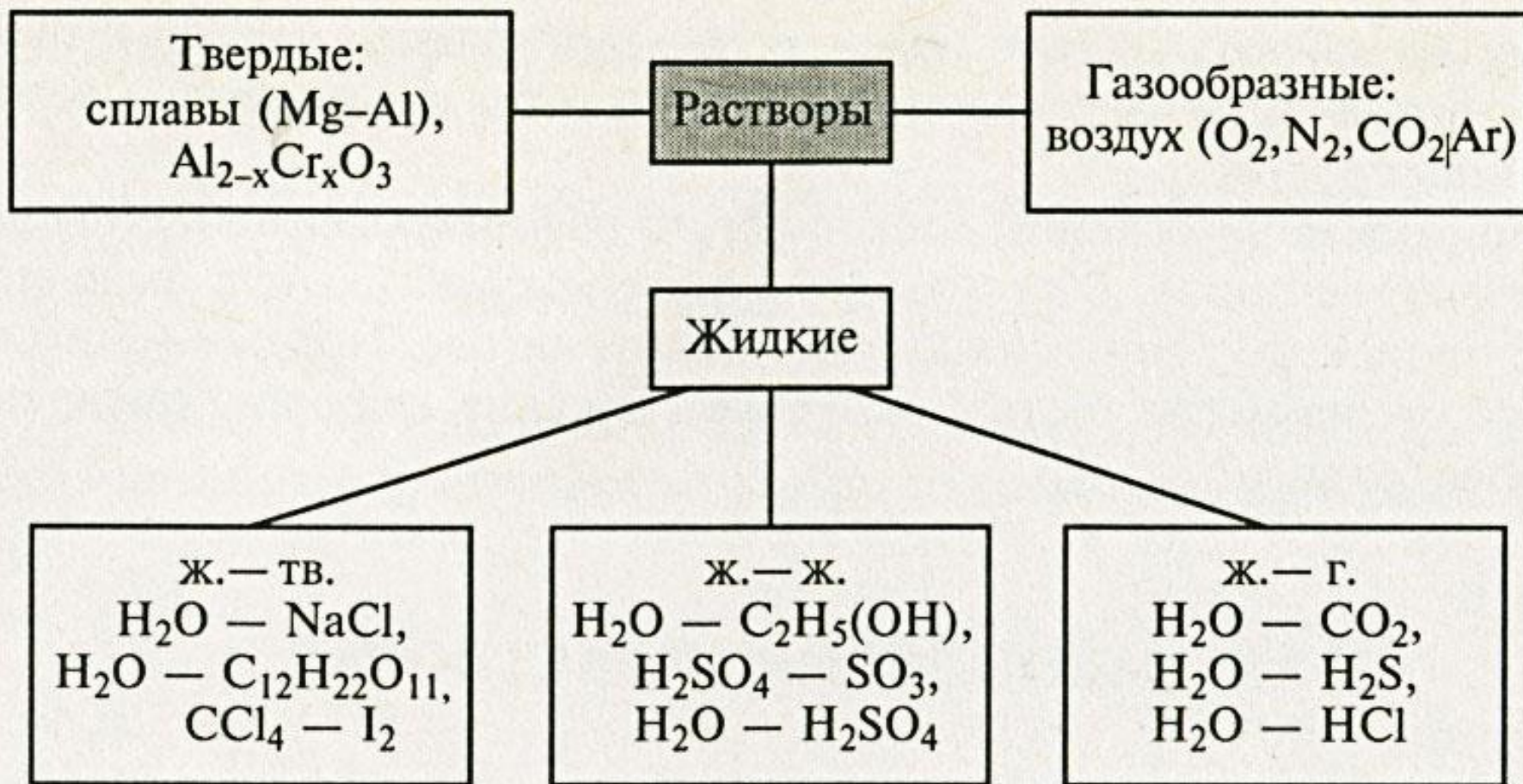
1. Липосома – сфера с толстой стенкой, снаружи и внутри – вода.
2. Стенка – двойной слой, состоящий из амфифильных молекул, например фосфолипидов (производных глицерина).



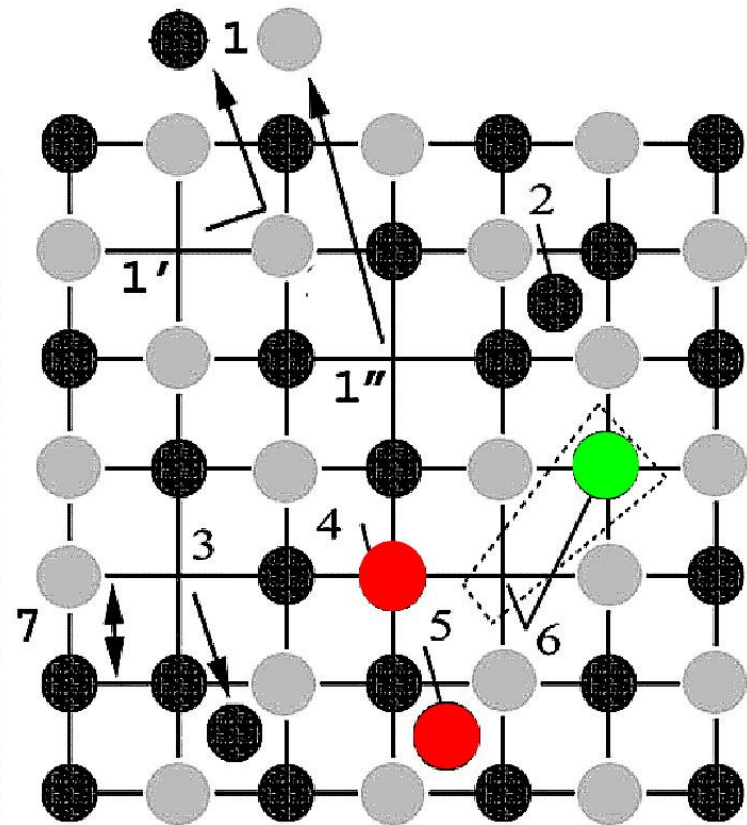
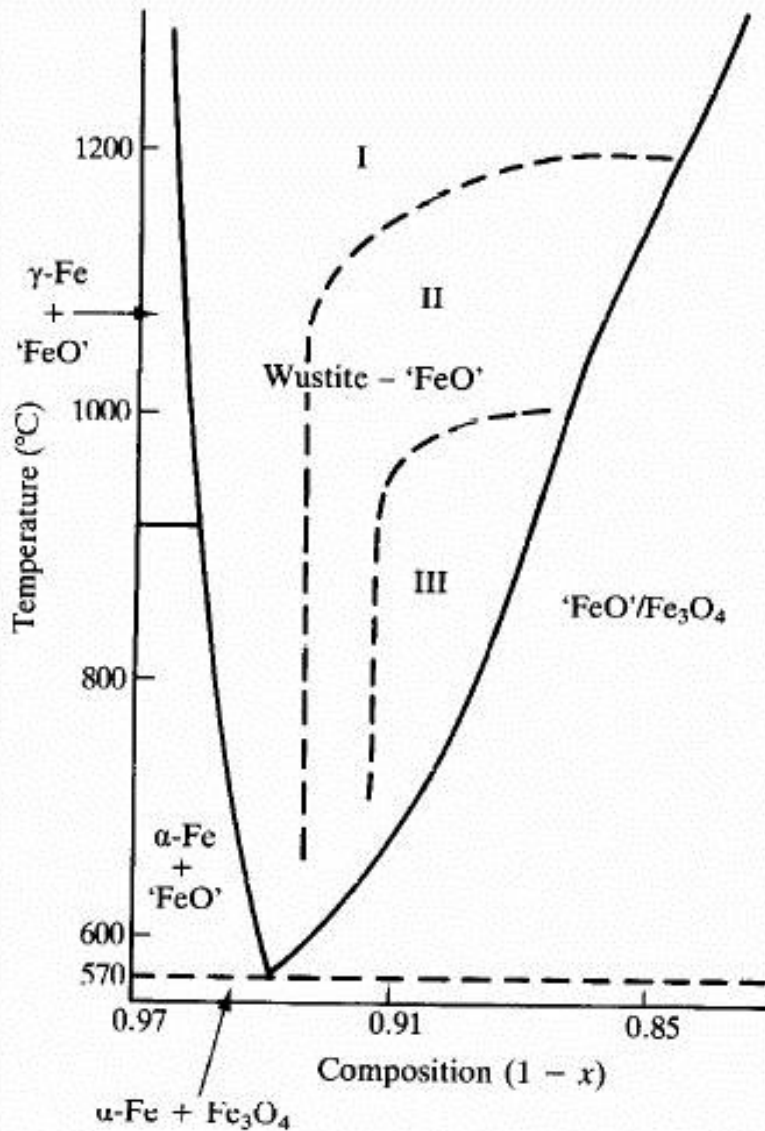
кардиолипин –
типичный фосфолипид



- 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



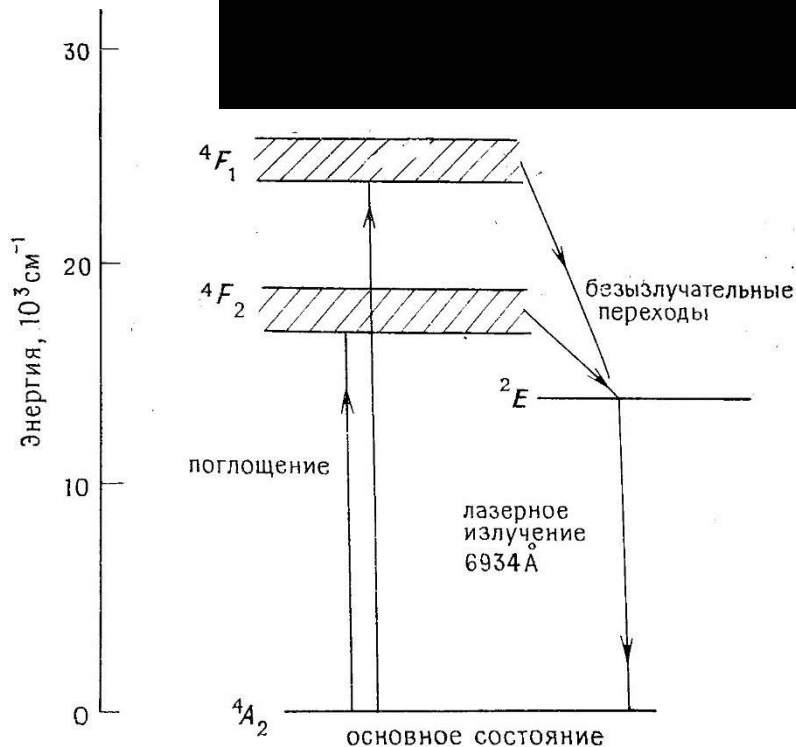
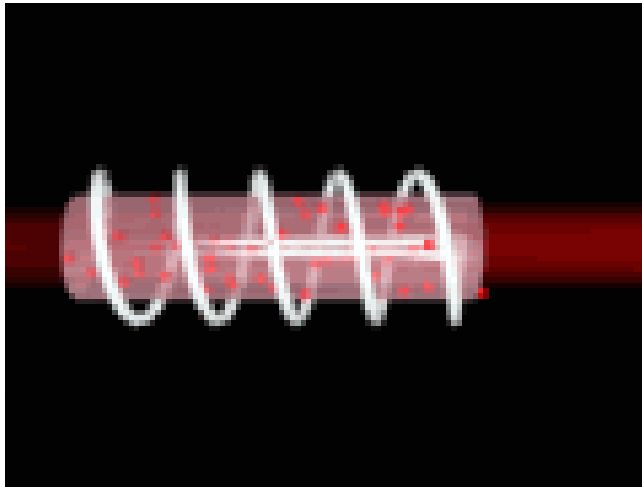
Вюстит



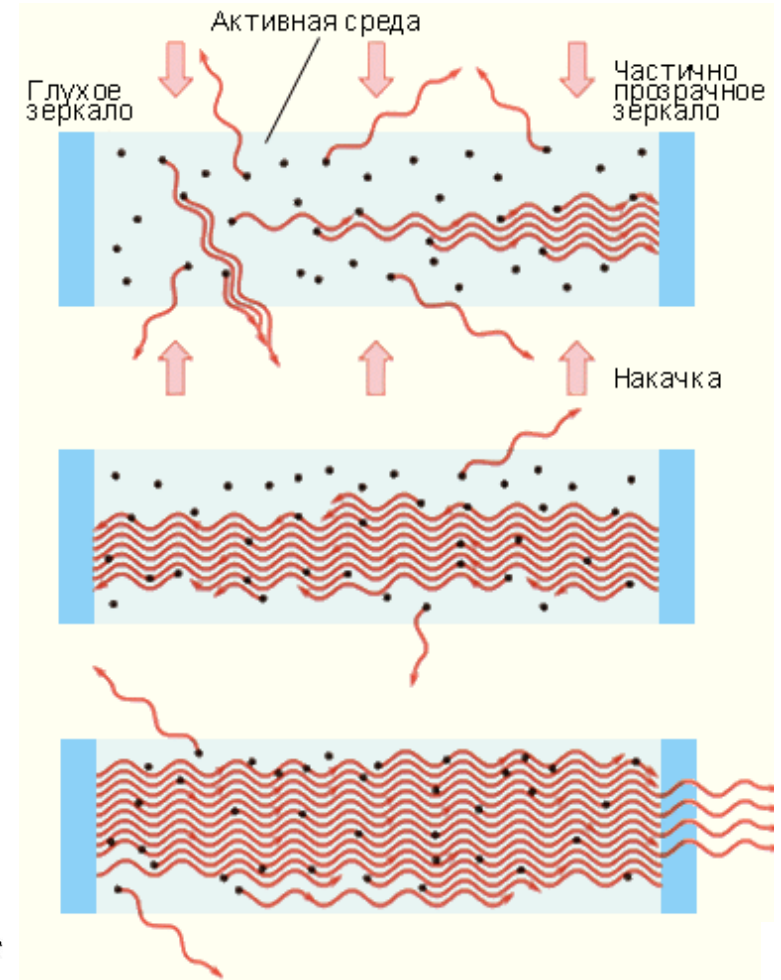
«Односторонняя», «высокотемпературная» фаза «FeO» (идеального состава не существует, фаза неустойчива при комнатной температуре)

Рубиновый лазер (тв. р-р)

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



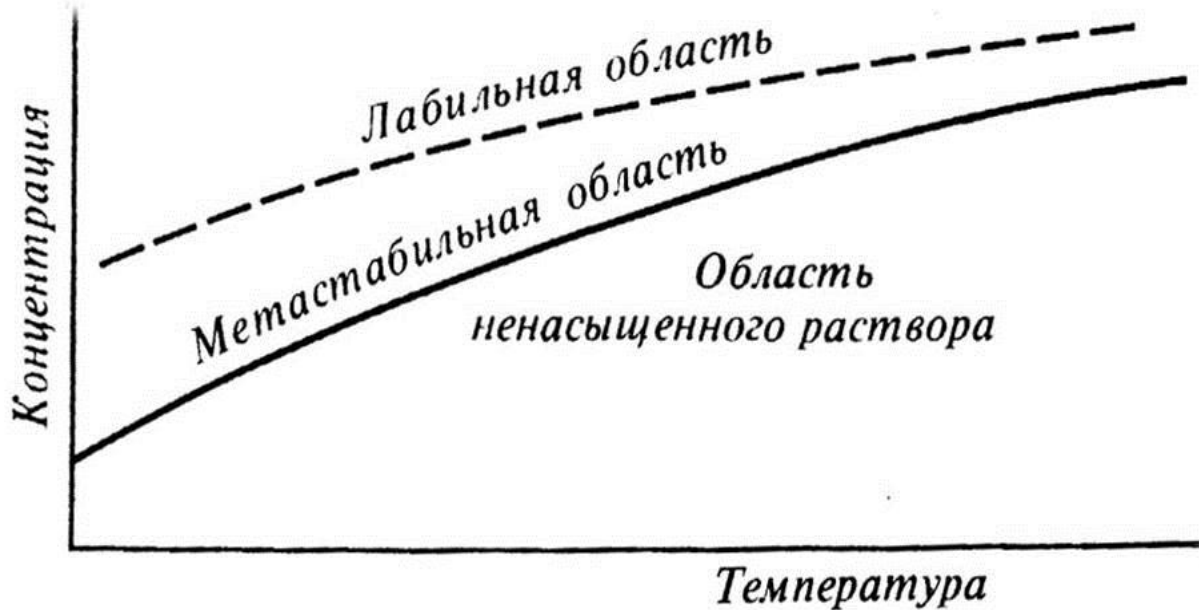
Энергетические уровни иона Cr^{3+} и лазерное излучение в кристалле рубина.





- 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.

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.

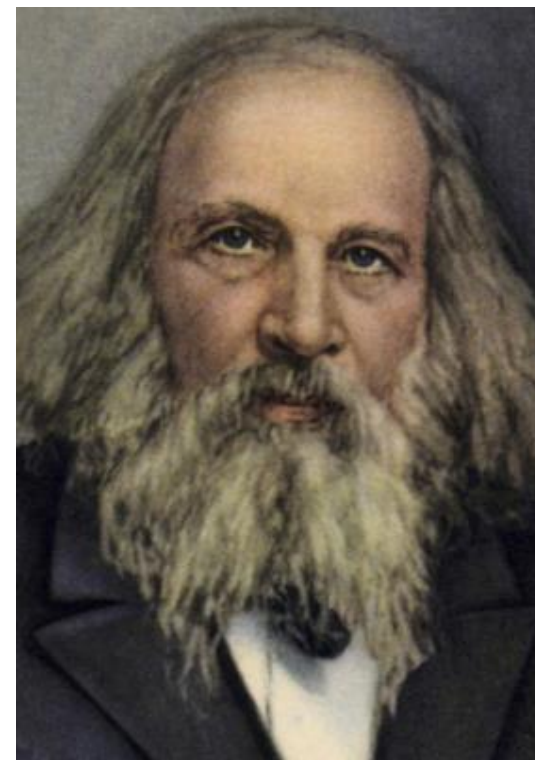
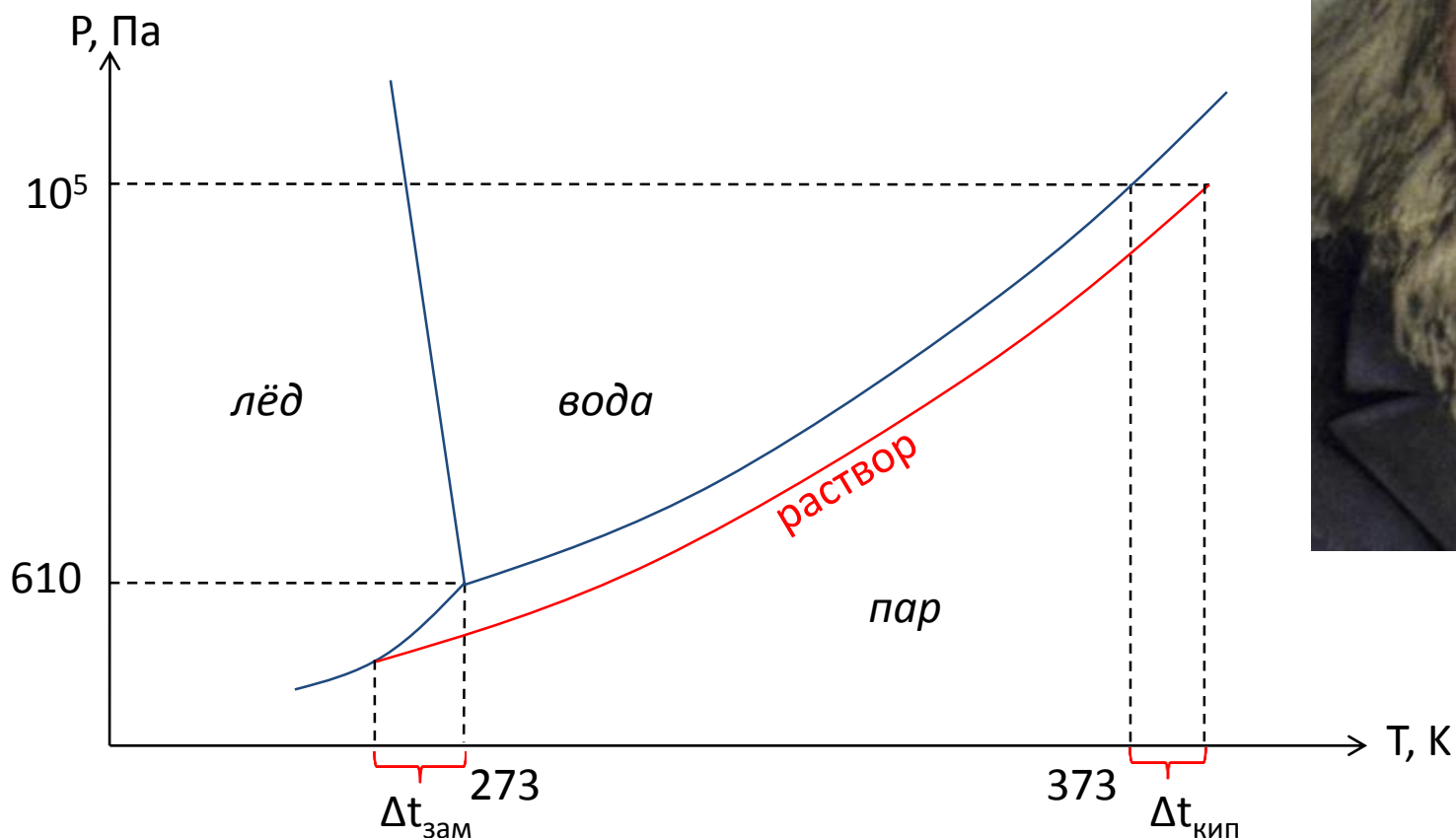
Раствор – фаза переменного состава

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

Теории растворов

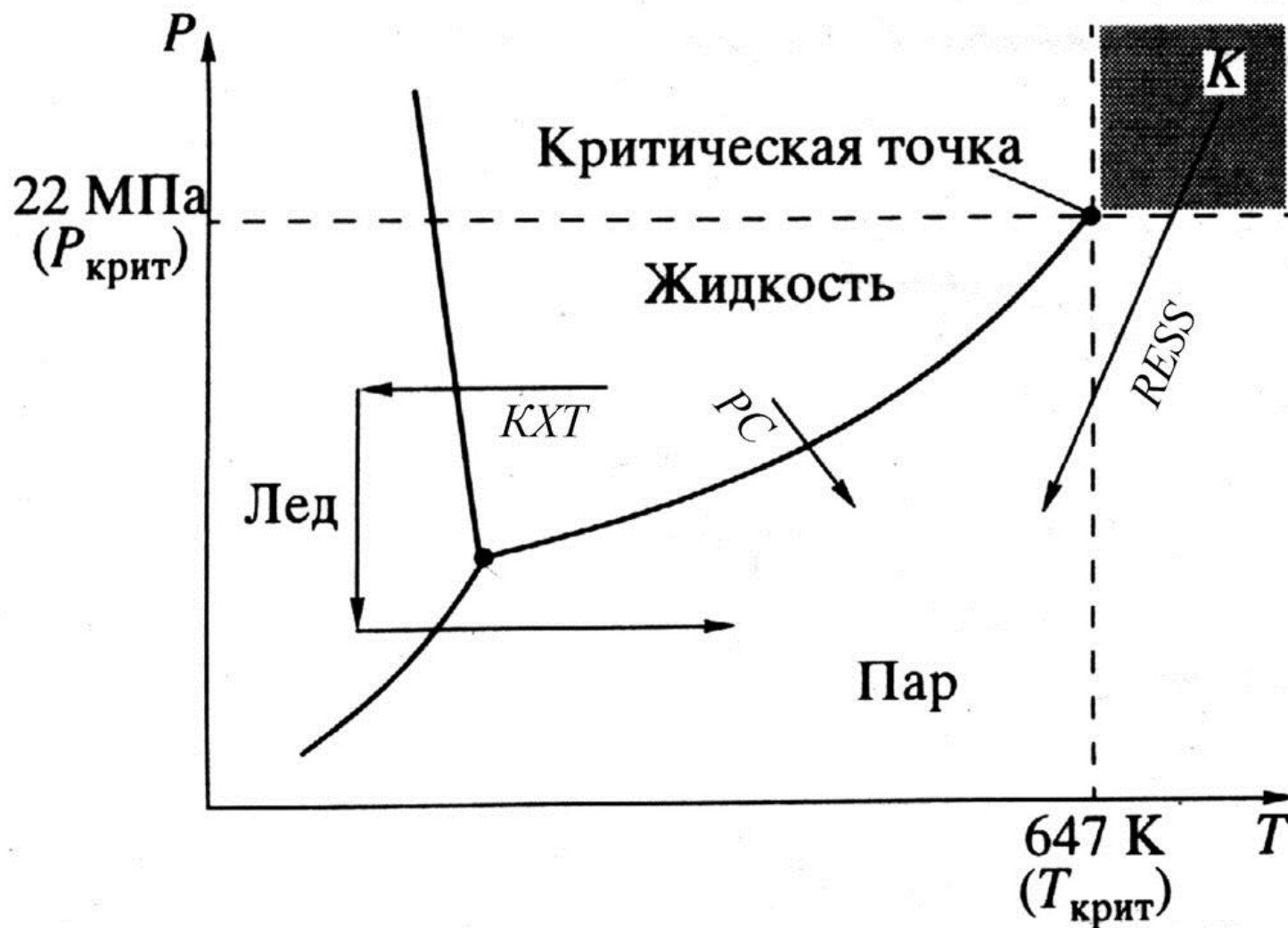
Физическая - идея индифферентности и подобия газовым системам (С.Аррениус)
Химическая теория (Д.И.Менделеев)



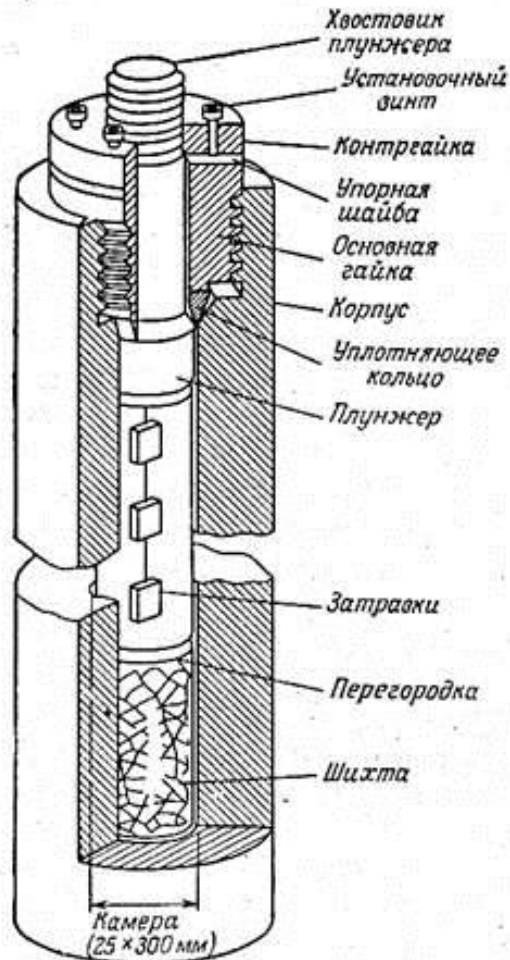


- Идея подобия индифферентным системам типа смесей идеальных газов позволяет оперировать простыми уравнениями состояния и создавать простые и элегантные теории (тем не менее, весьма упрощенными).
- Введение возможности химических взаимодействий делает большинство систем реалистичными и позволяет учитывать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

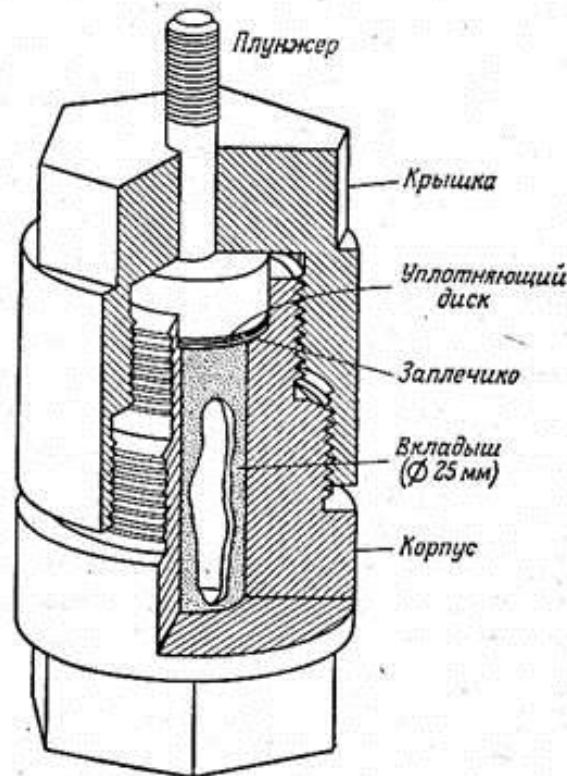
Методы химической гомогенизации



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.

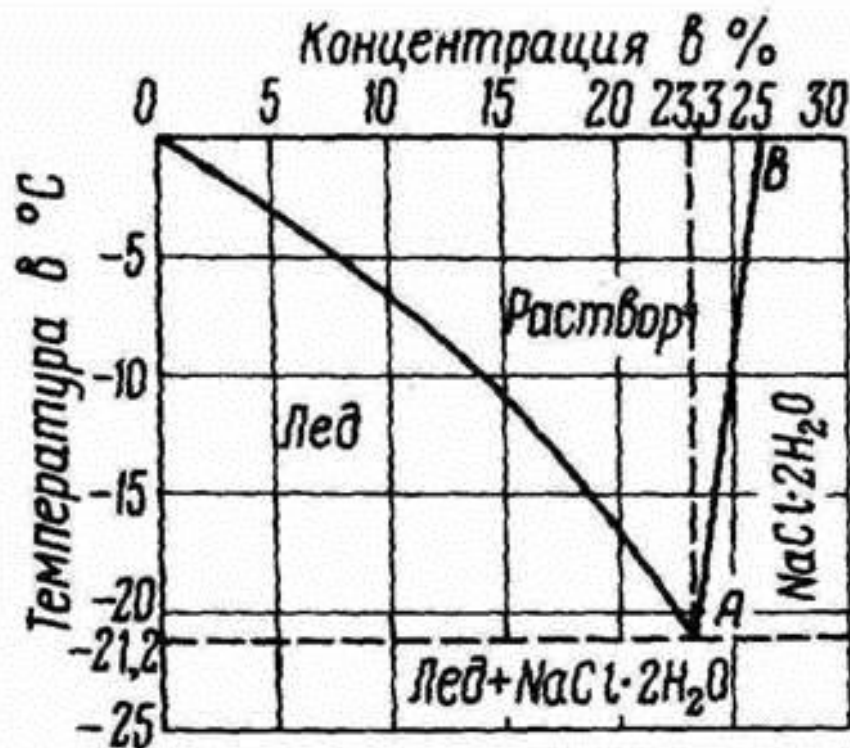
Гидротермально выращенные кристаллы пьезокварца





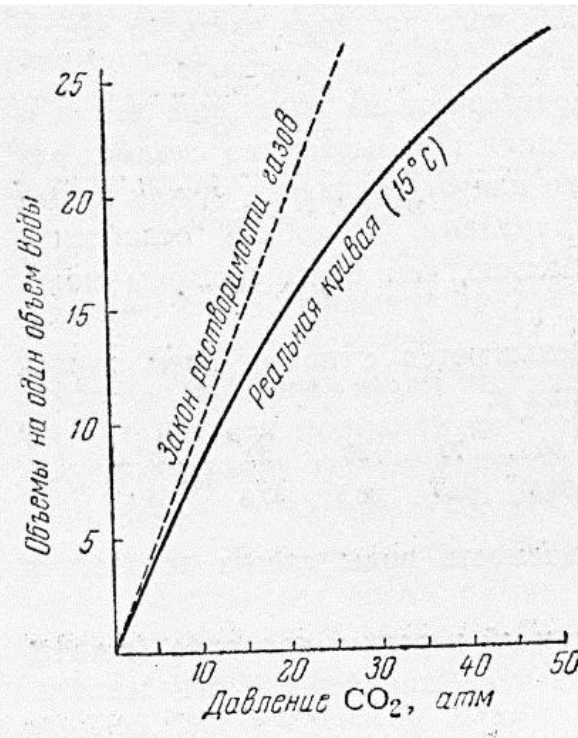
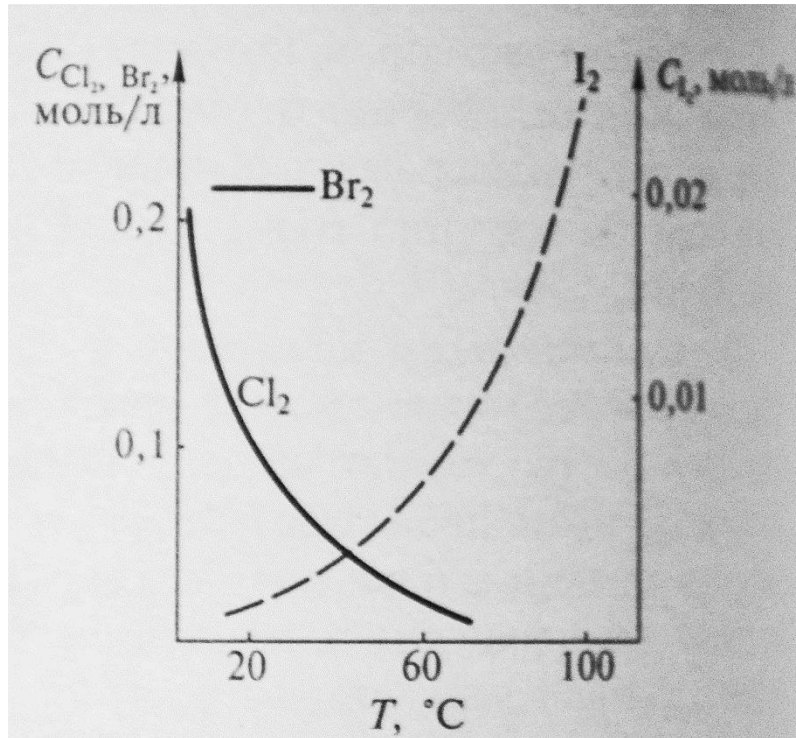
- Расплавы на фазовых диаграммах также являются «растворами» одних компонентов в других. При изменении температуры (или других условий) состав раствора компонентов в расплаве может также изменяться и приводить к формированию тех или иных твердых (кристаллических) фаз определенного состава.
- Фазовые 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.

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).

Растворимость газов в воде



$$\Delta G_p < 0$$

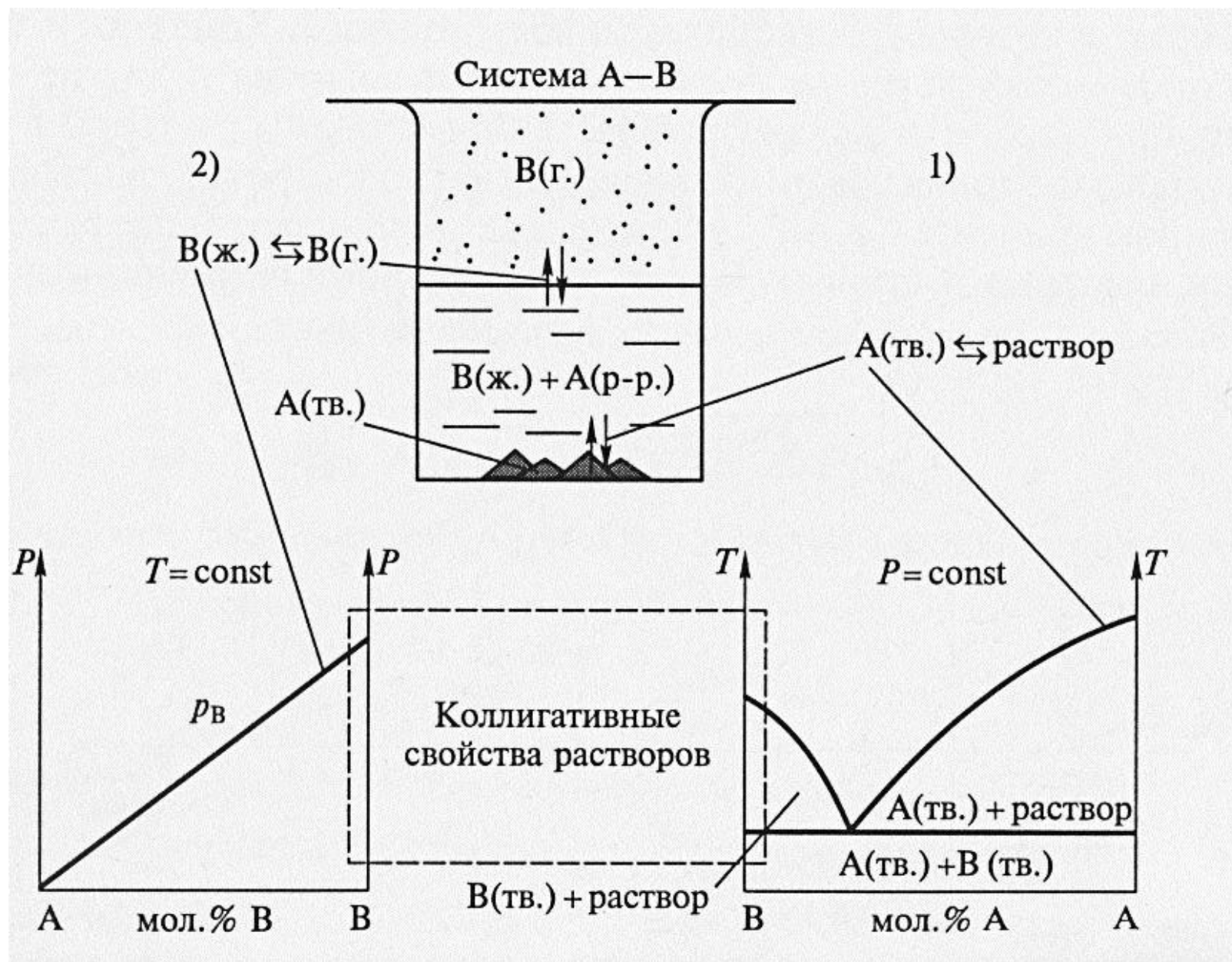
$$\Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \rightarrow T\Delta S_p > \Delta H_p$$

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

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»

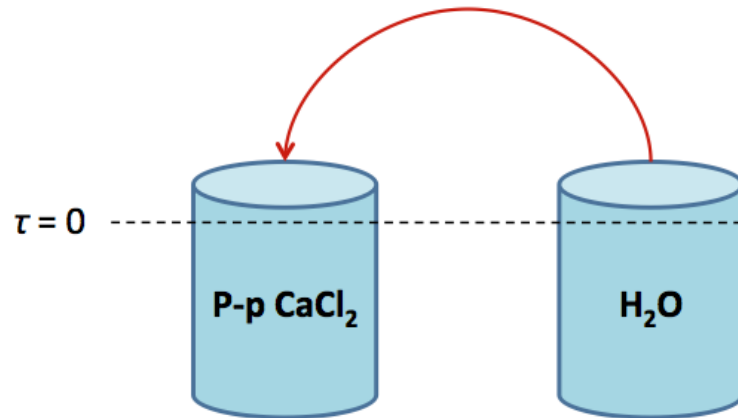
$$\mu_{i(g)}^{\circ} + RT/\ln p_{H_2O} = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT/\ln(1-N_j)$$

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

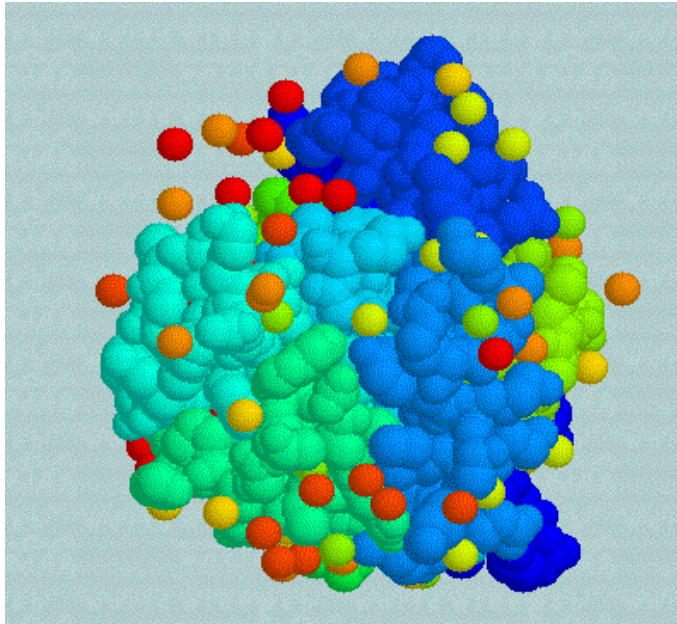
E – эбулиоскопическая константа

K – криоскопическая константа

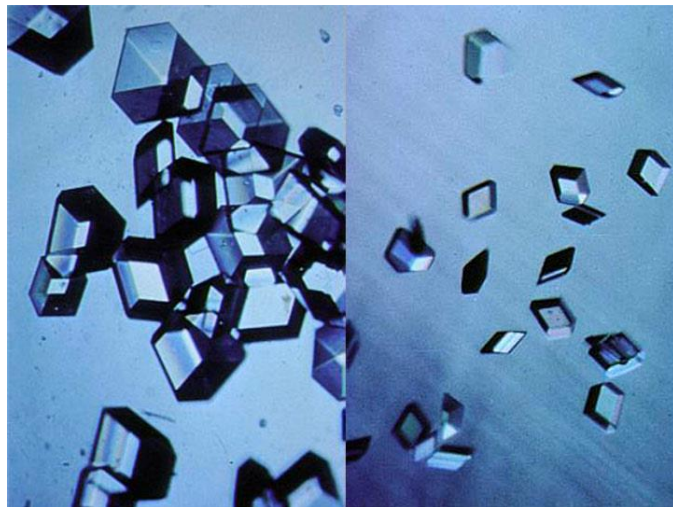
b – масса растворенного вещества,

B – масса растворителя

Рост кристаллов белков и биомакромолекул

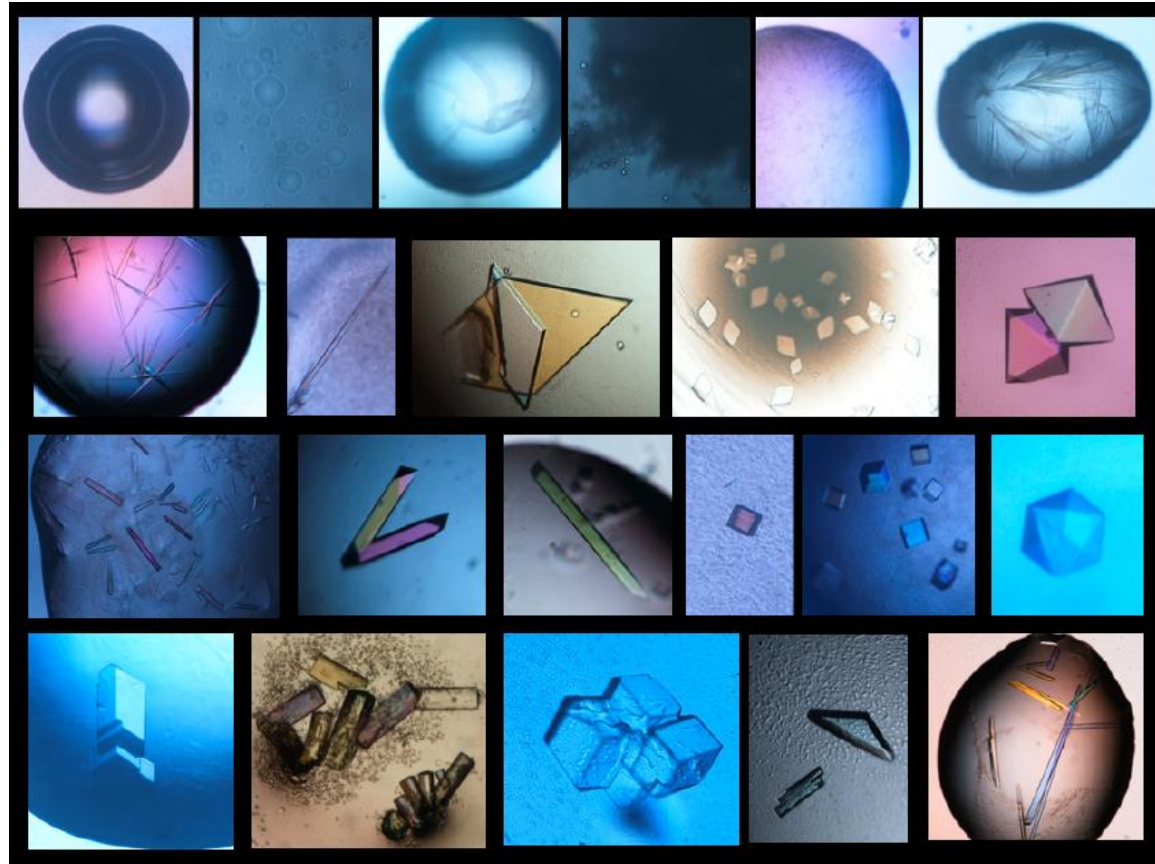


Рентгеноструктурный анализ

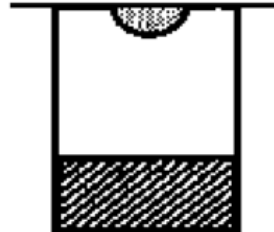


«Космос»

Земля



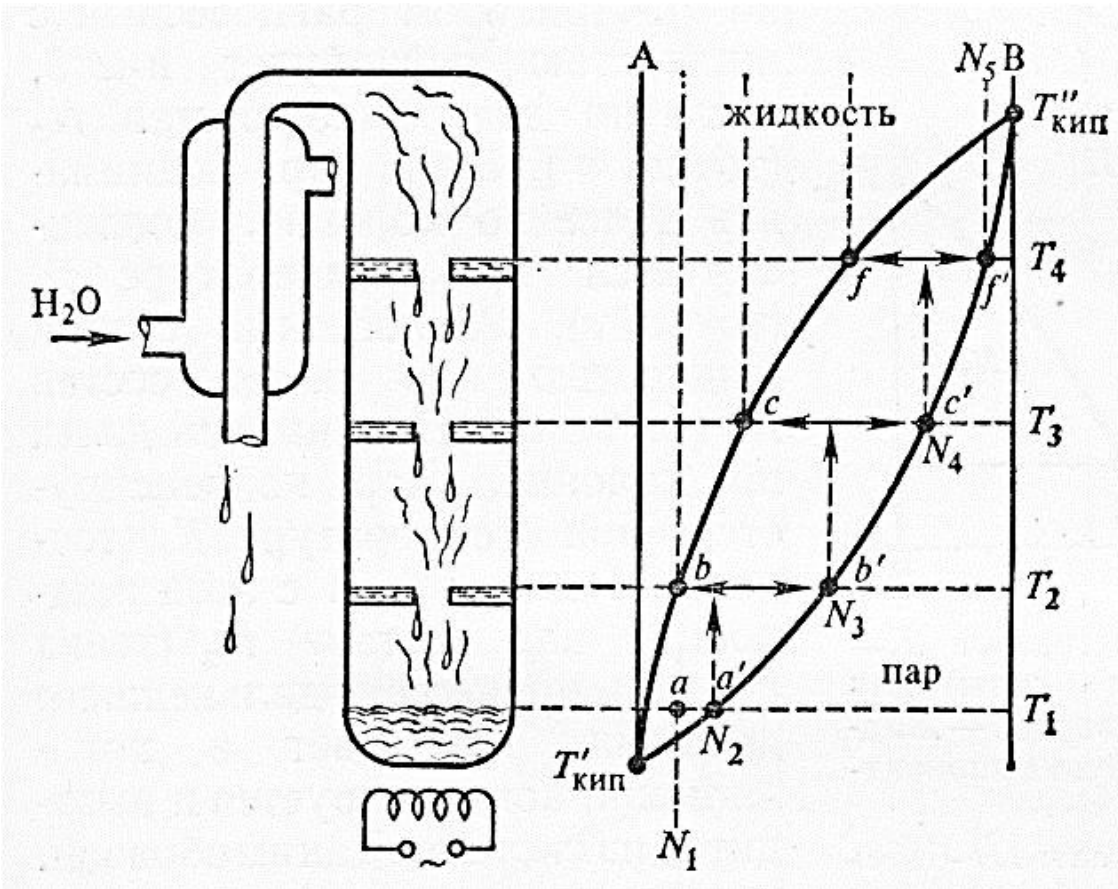
Hanging Drop
with Protein



Reservoir with
Precipitant

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

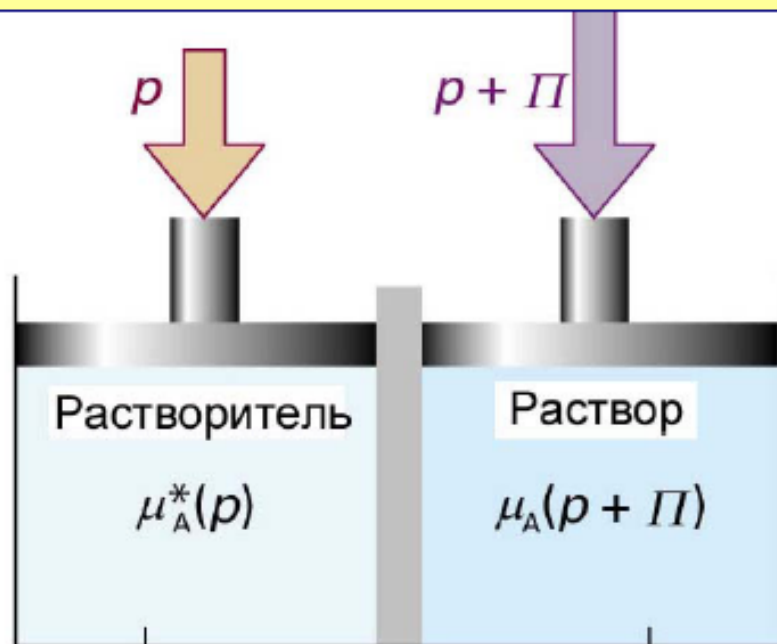
Перегонка (ректификация)



- 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

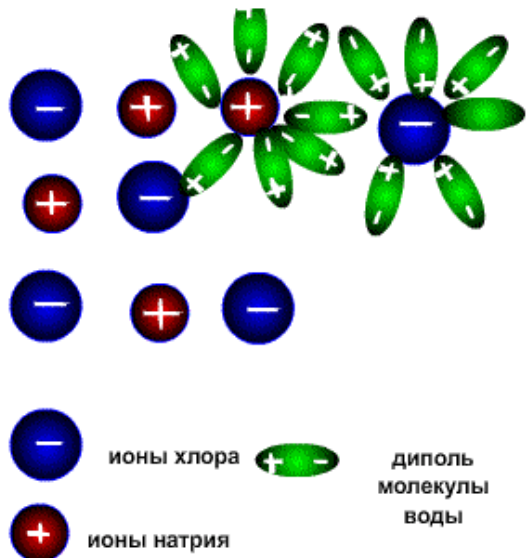
$$\Pi = cRT$$

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

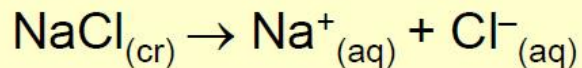
- Осмос важен для всего живого, поскольку мембраны клеток полупроницаемы, а клетка правильно функционирует, если находится в физиологической среде с определенным уровнем растворенных веществ, иначе осмотическое давление заставит их съежиться или, напротив, лопнуть и погибнуть.
- Осмос важен для жизни 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



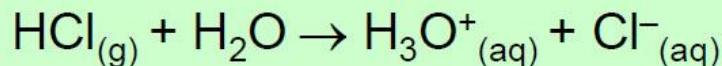
1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- а) разрушение кристаллической решетки
- б) гидратация ионов

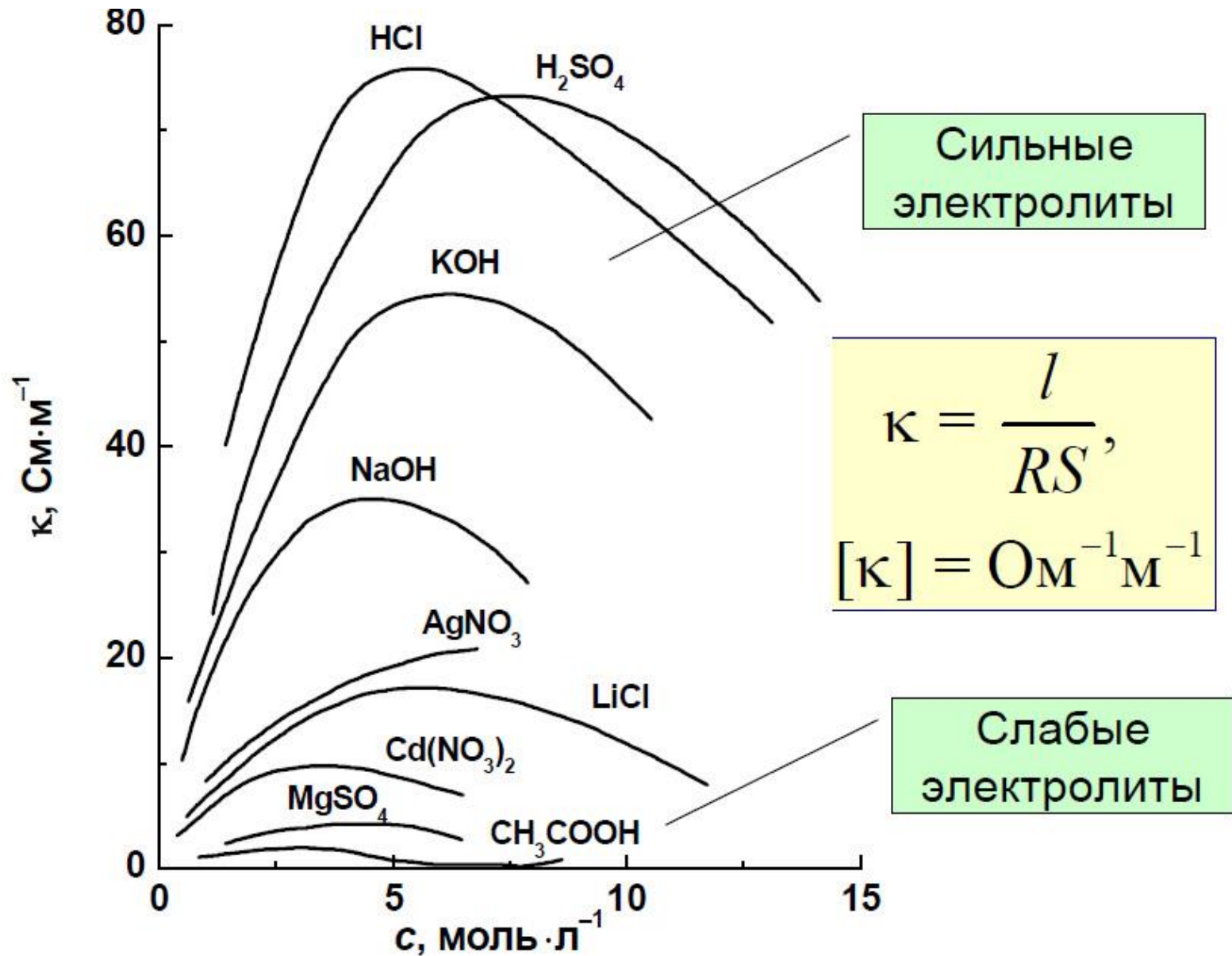
2. Молекулярные соединения.



- 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



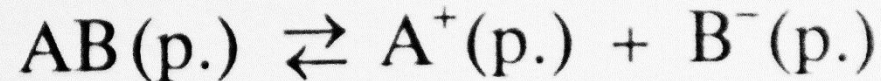
Степень диссоциации (число распавшихся по отношению к общему количеству молекул) зависит от **природы растворенного вещества, природы растворителя (полярности, диэлектрической проницаемости), концентрации раствора, температуры, наличия одноименного иона...**

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%

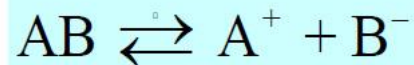
Сильные электролиты (почти) полностью диссоциируют на ионы, для них степень диссоциации >0.3 (не рассматривают константу диссоциации, но вводят кажущуюся степень диссоциации).

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



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

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

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.

Произведение растворимости

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



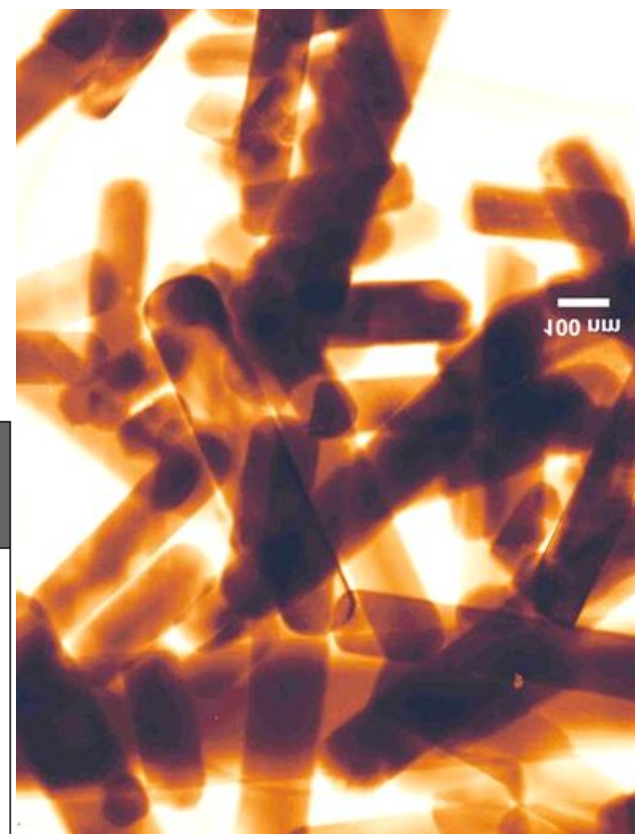
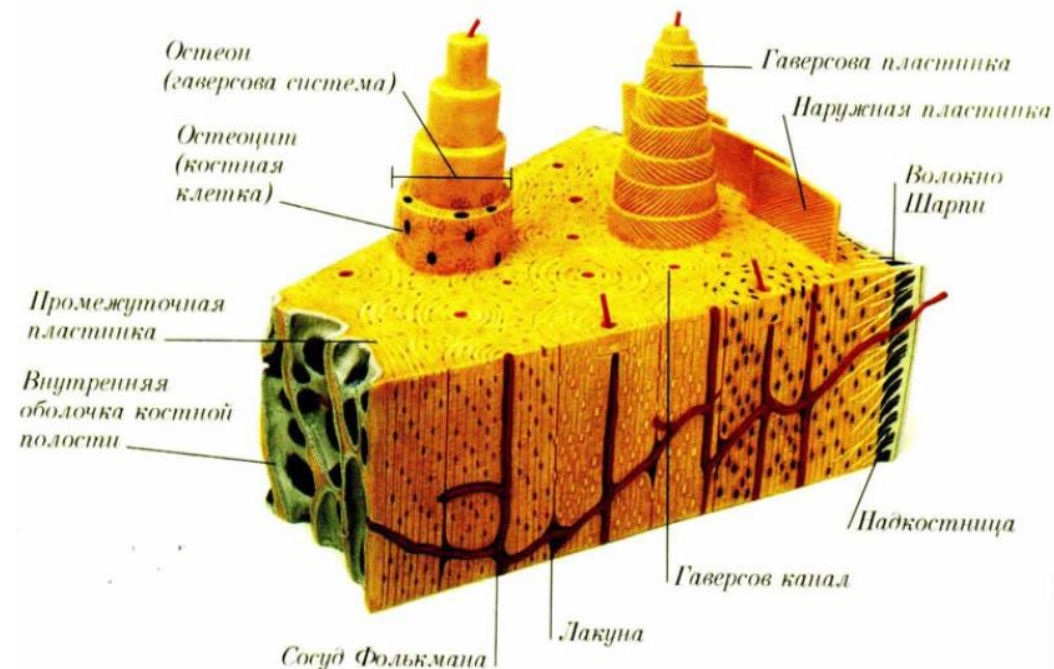
Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

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

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:	$C'_{A^+} C'_{B^-} < ПР$

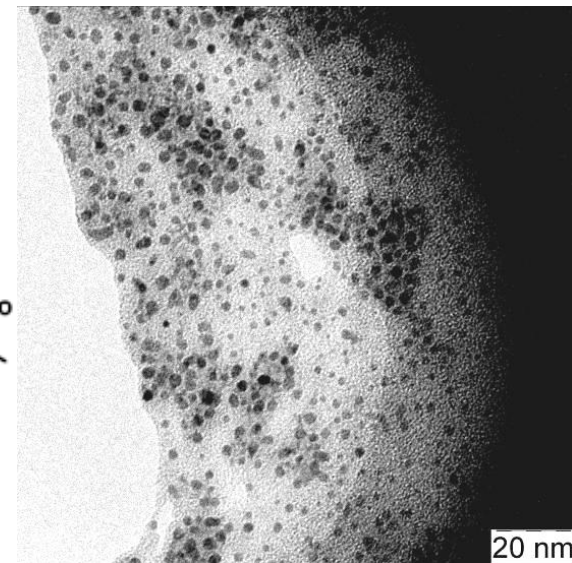
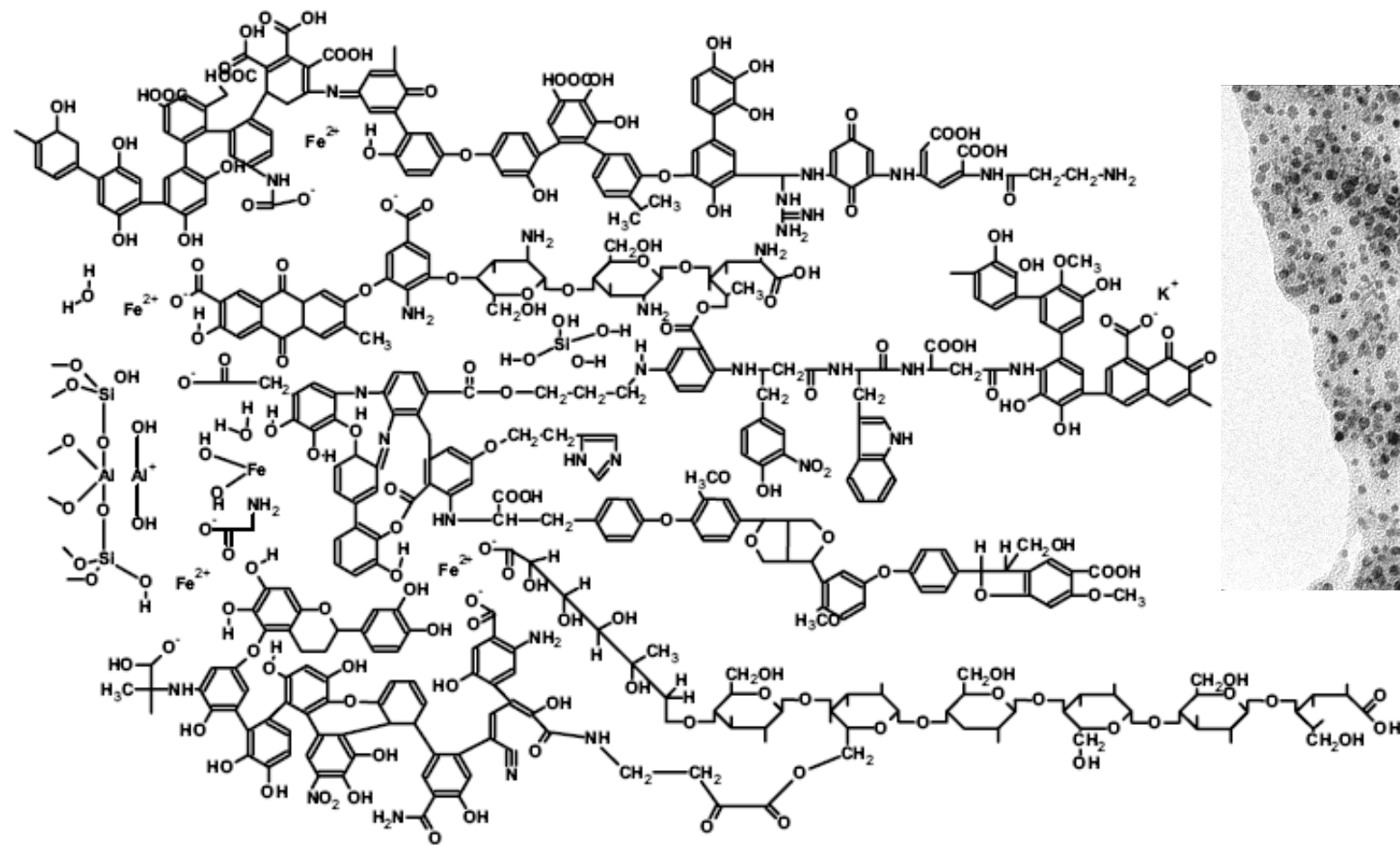
Гидроксилапатит



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
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCF	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.