

Растворы (часть1)

Общие понятия. Коллигативные свойства.

Насыщенные кислородом озера...



Химия растворов

Из списка Нобелевских лауреатов

- 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

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	$m_i = n_i / g(\text{р-ля})$

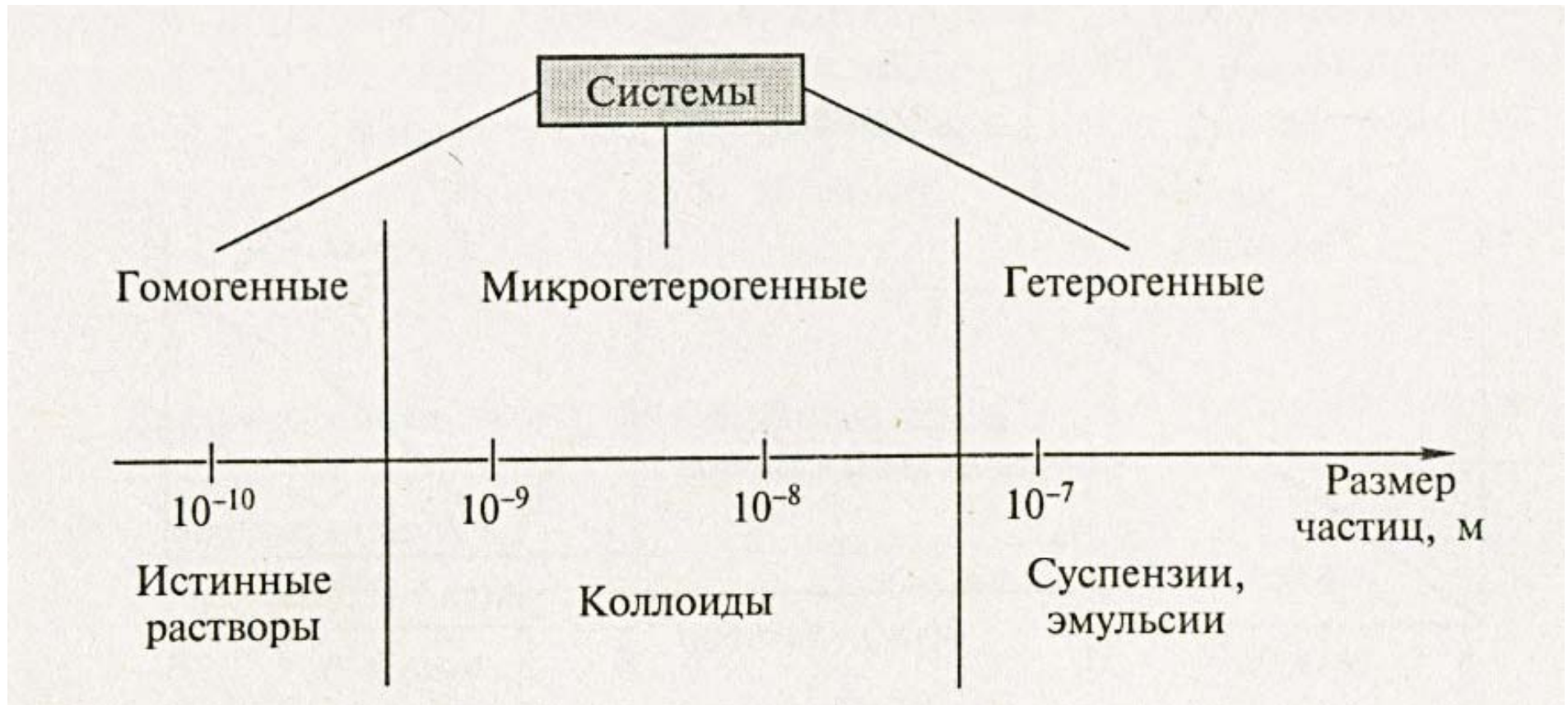
Все эти величины – **интенсивные**,
то есть не зависят от количества раствора

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)



На пути к новой фазе

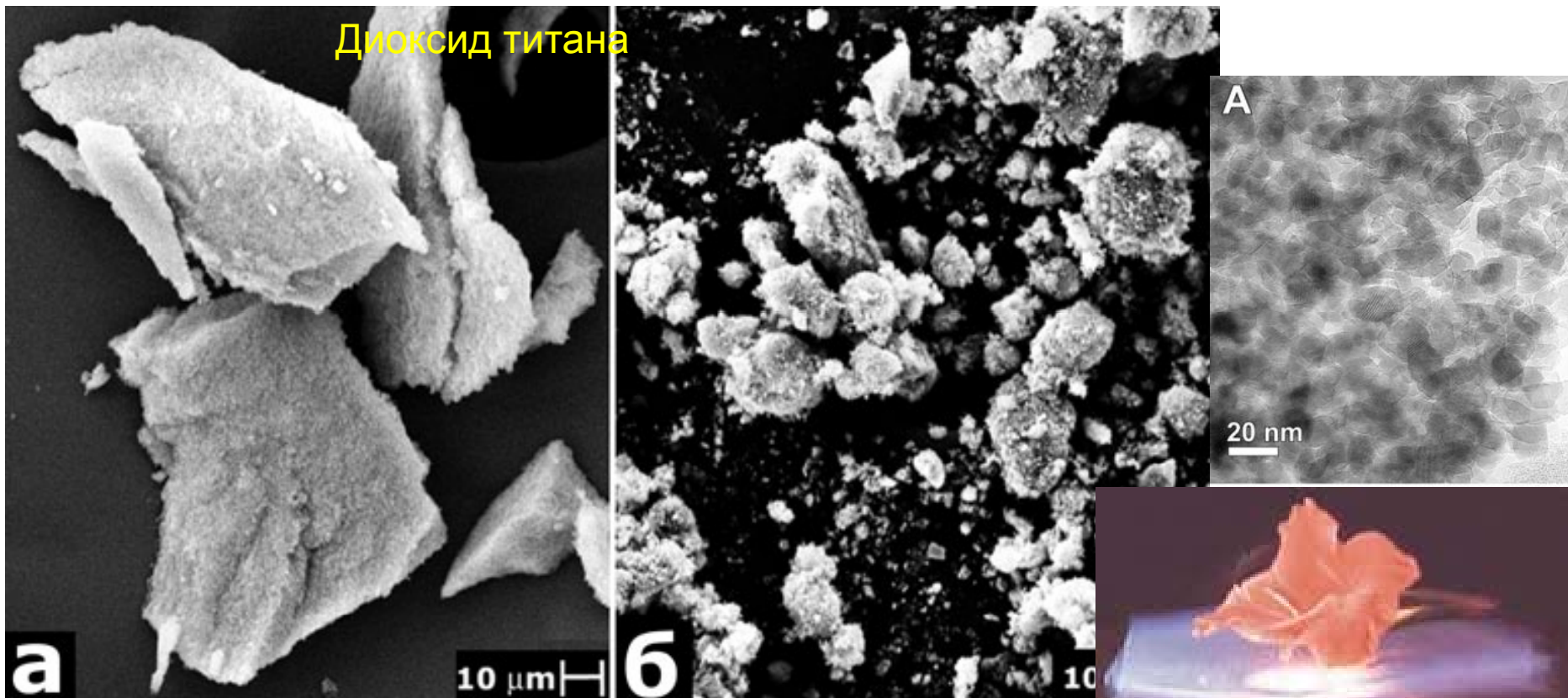
	I	II	III	IV	V	VI	
Типы металлических частиц							
Количество атомов, q	1	2	3-12	13-150	151-21100	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$> 10^6$
Средний диаметр, d , Å	2,4-3,4	4,5-6,0	5,5-8,0	8-20	20-100	100-300	> 300
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	< 2
Количество внутренних слоев в частице	0	0	0	1-3	4-18	> 18	много
Соединения, полученные 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** гомогенные части: малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна.
2. **Дисперсная фаза** – совокупность большого числа микроскопических гомогенных 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.



Аэрогели

Диоксид титана

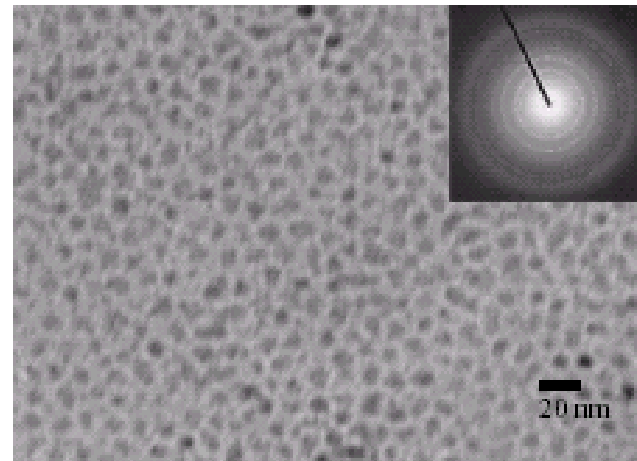
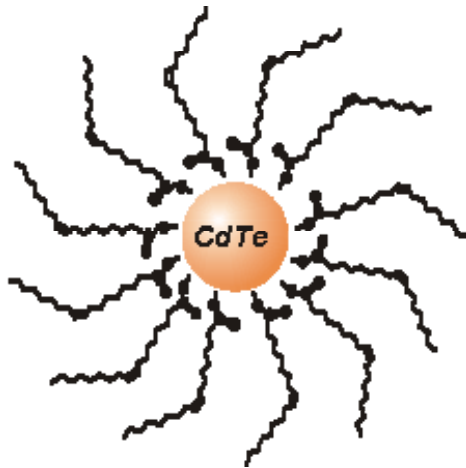


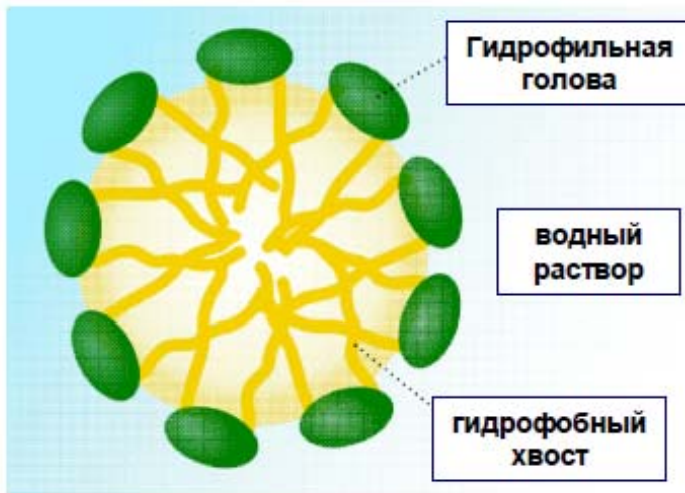
- малая плотность
- высокая пористость
- эффект «лотоса»



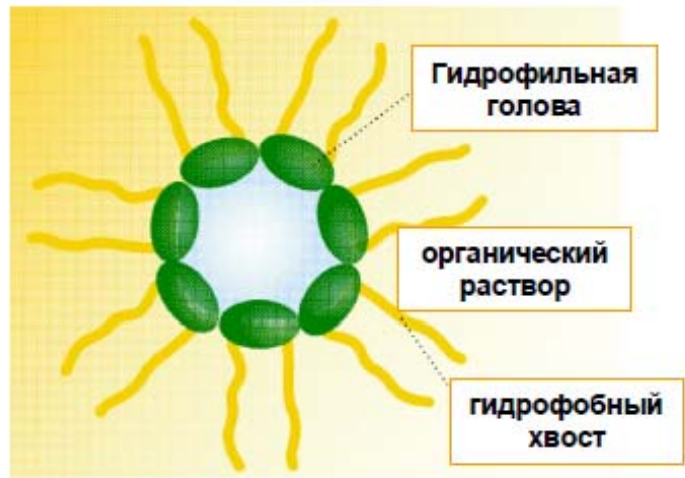


«Раствор» квантовых точек – золь (наноТ + Ж)



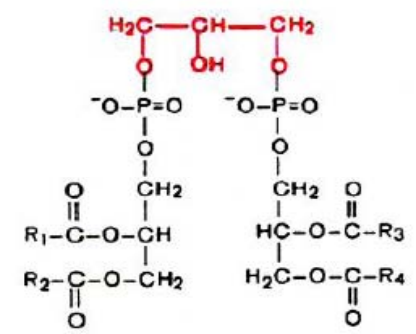
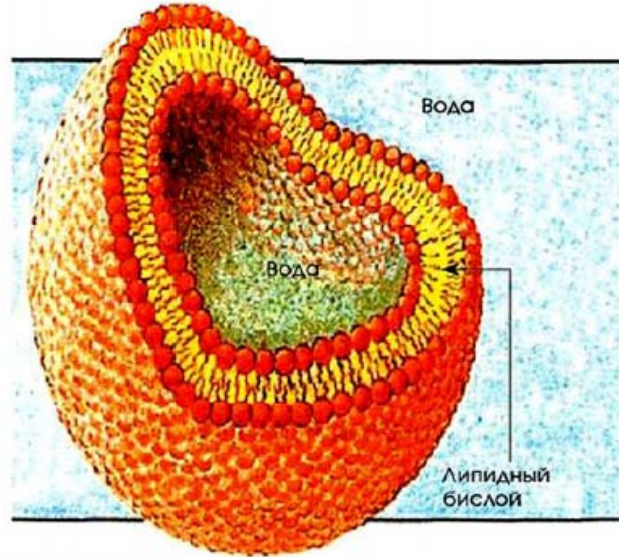


Мицелла

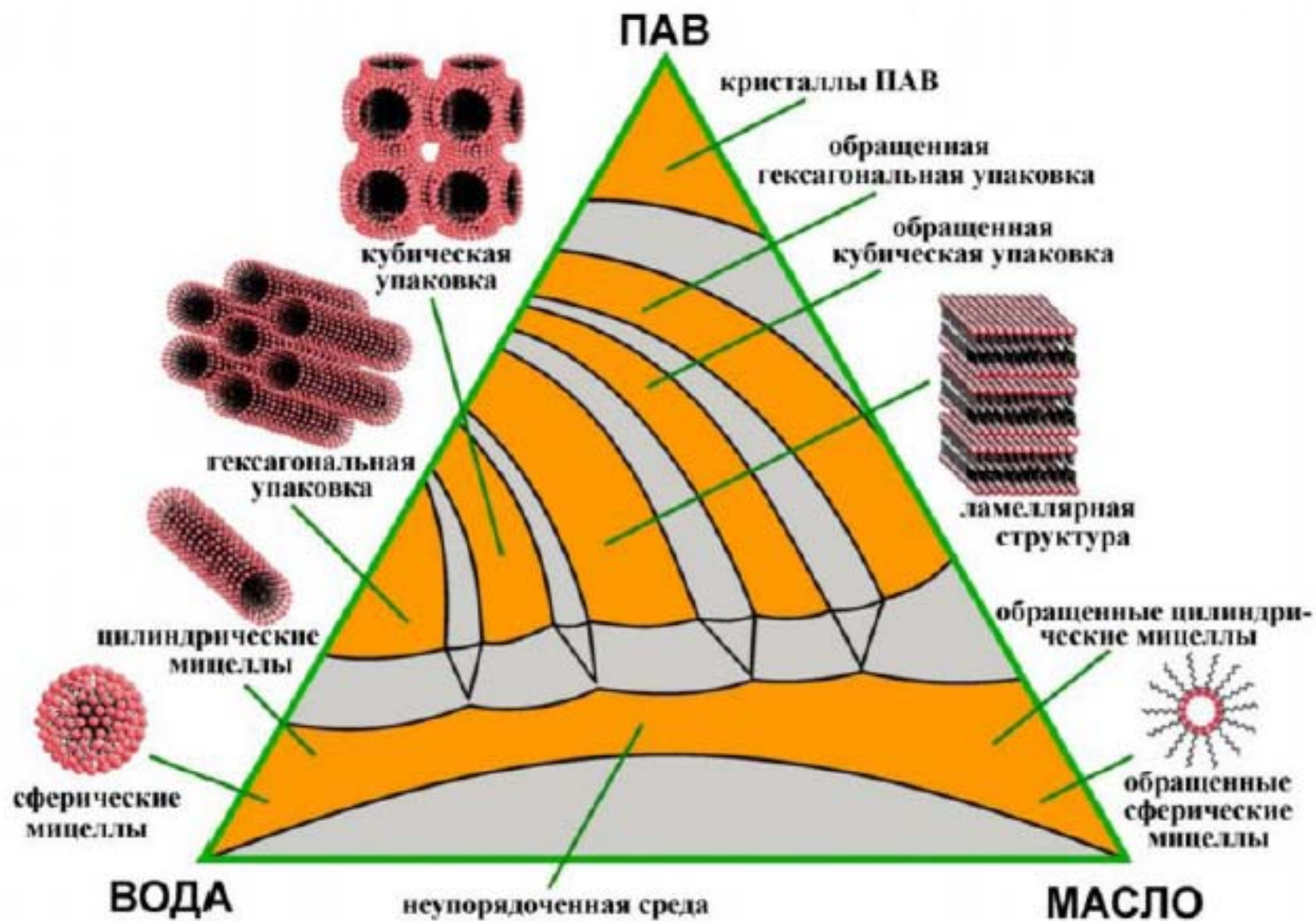


Обращенная мицелла

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



Твердые:
сплавы (Mg-Al),
 $Al_{2-x}Cr_xO_3$

Растворы

Газообразные:
воздух (O_2, N_2, CO_2, Ar)

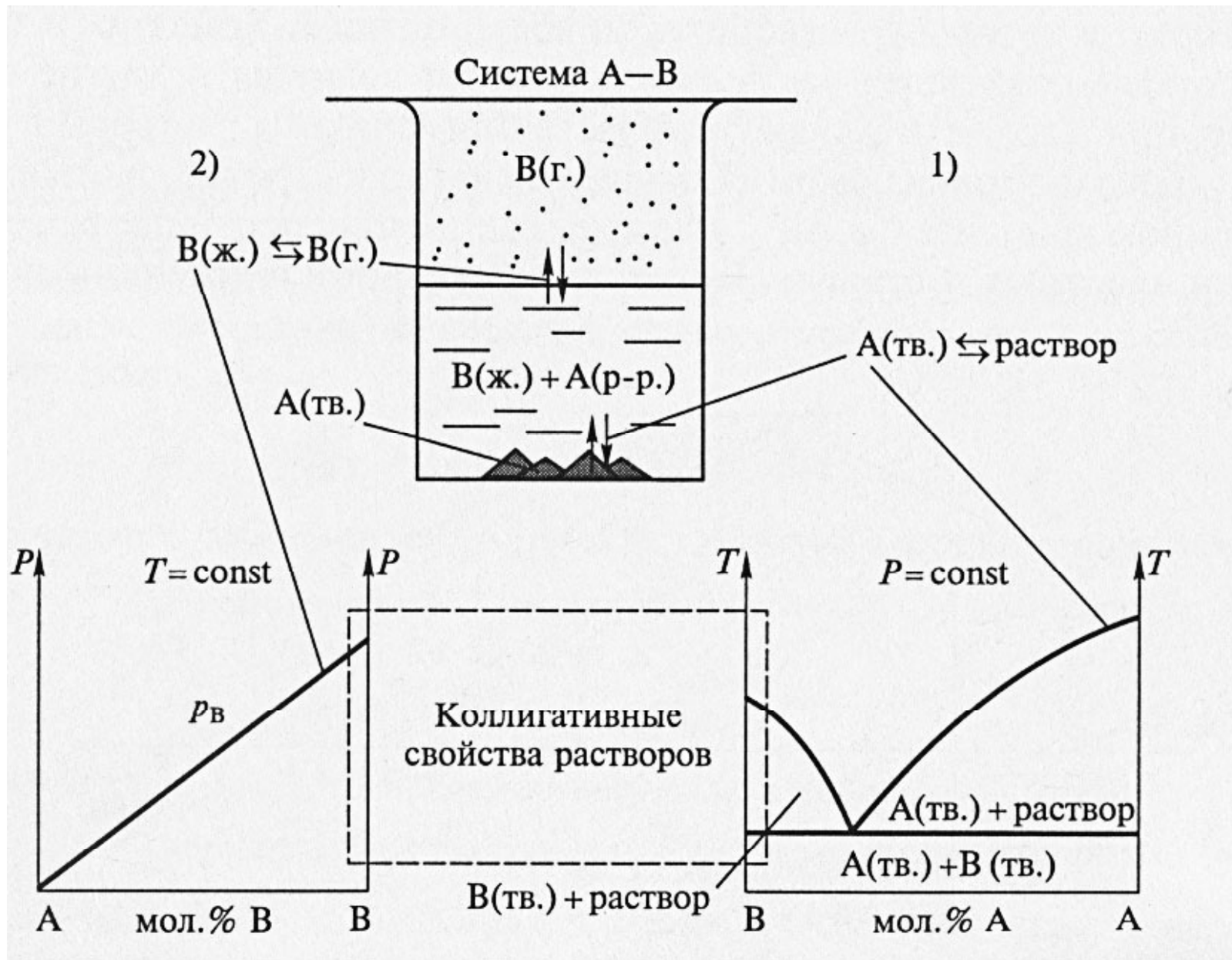
Жидкие

Ж.—ТВ.
 $H_2O - NaCl$,
 $H_2O - C_{12}H_{22}O_{11}$,
 $CCl_4 - I_2$

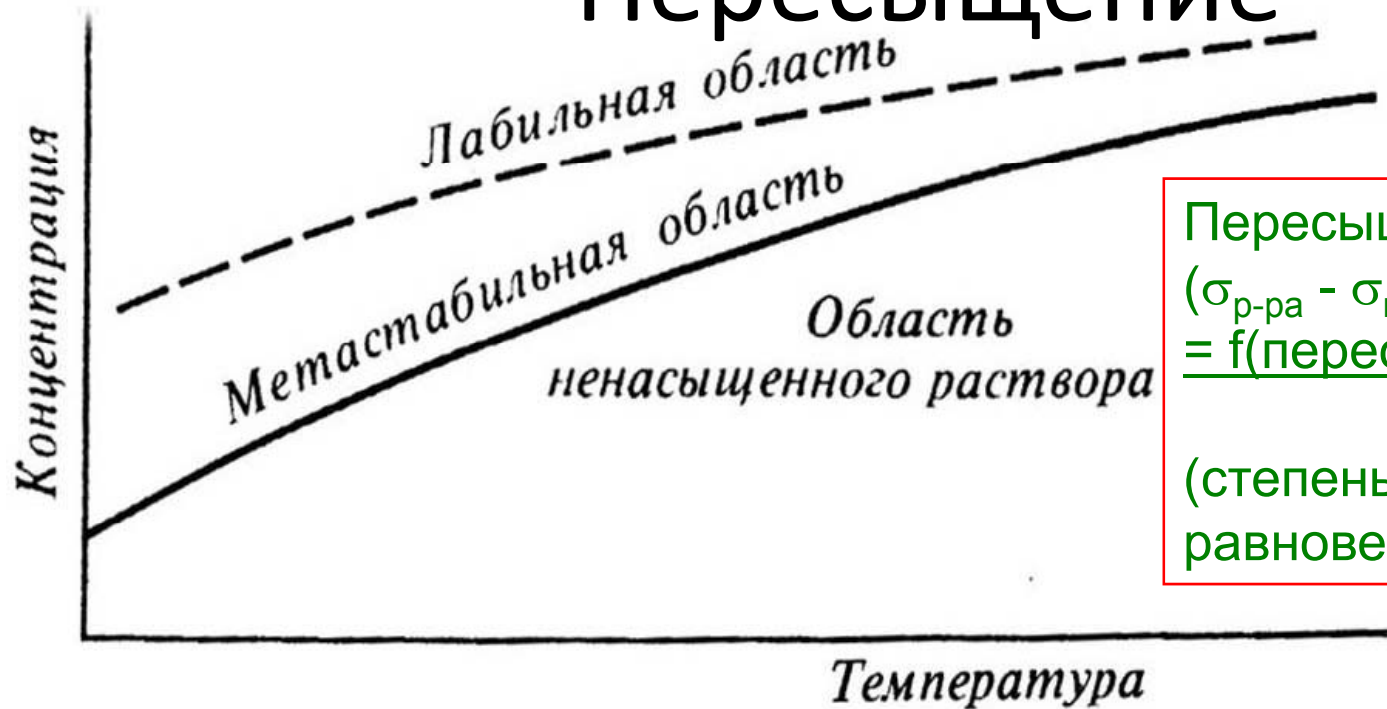
Ж.—Ж.
 $H_2O - C_2H_5(OH)$,
 $H_2SO_4 - SO_3$,
 $H_2O - H_2SO_4$

Ж.—Г.
 $H_2O - CO_2$,
 $H_2O - H_2S$,
 $H_2O - HCl$

Раствор как система



Пересыщение



$$\text{Пересыщение } (\sigma) = \frac{(\sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{насыщ. р-ра}})}{\sigma_{\text{насыщ. р-ра}}} = f(\text{переохлаждения})$$

(степень отклонения от равновесного состояния)

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

Пересыщенный раствор



Переохлажденный раствор



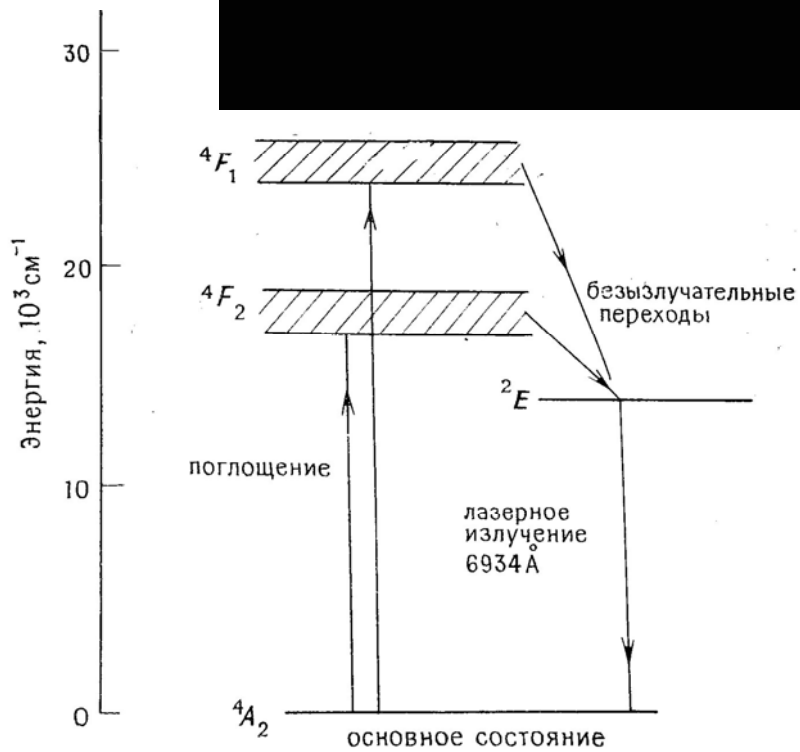
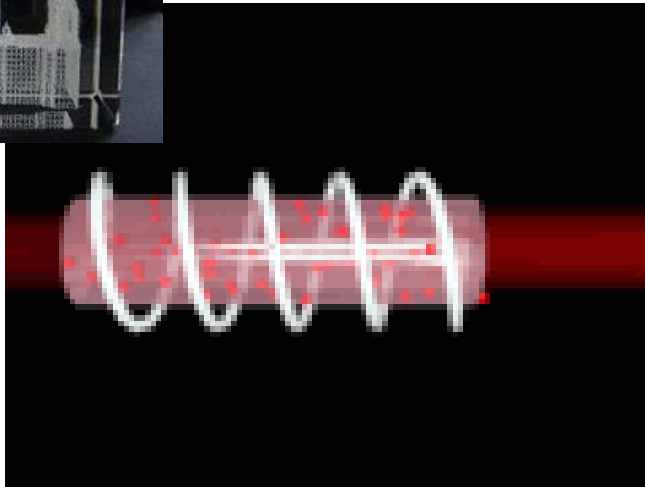
Стеклянная мозаика:
стекло как переохлажденный
расплав

- 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

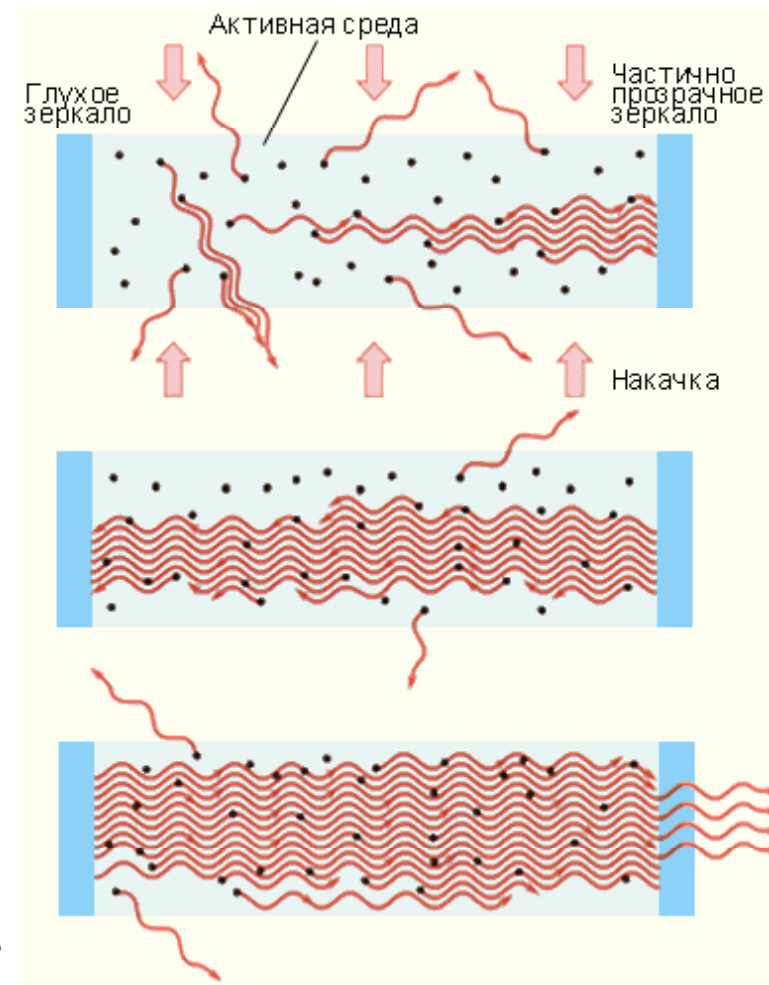


Рубиновый лазер (тв. р-р)

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



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



Самопроизвольность образования растворов

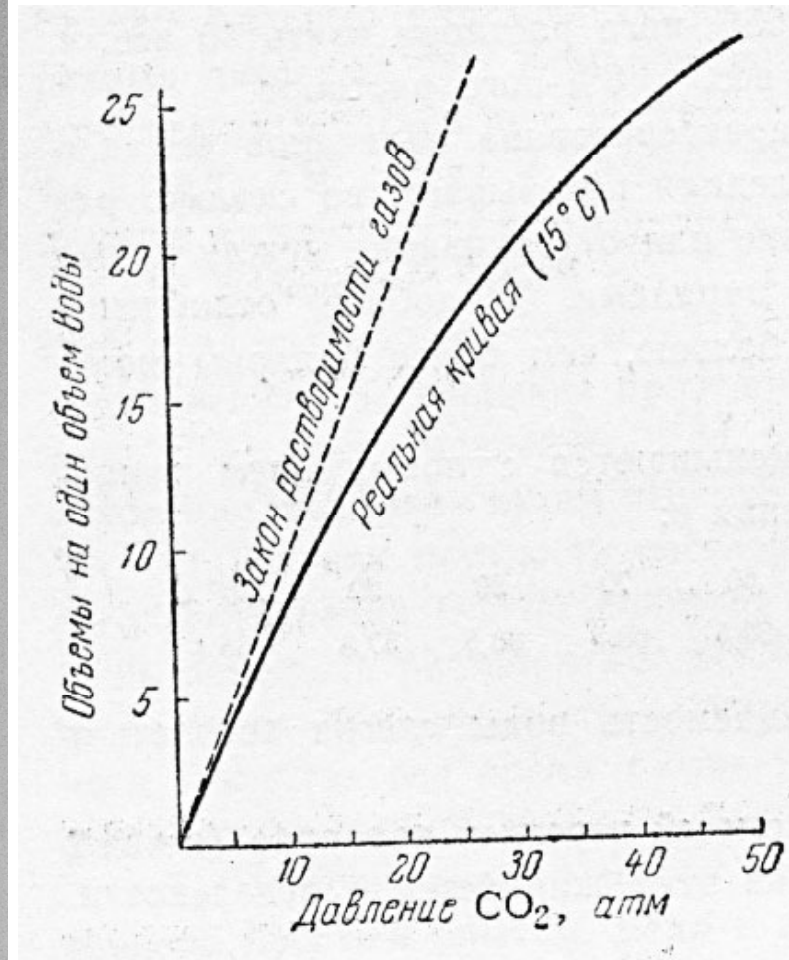
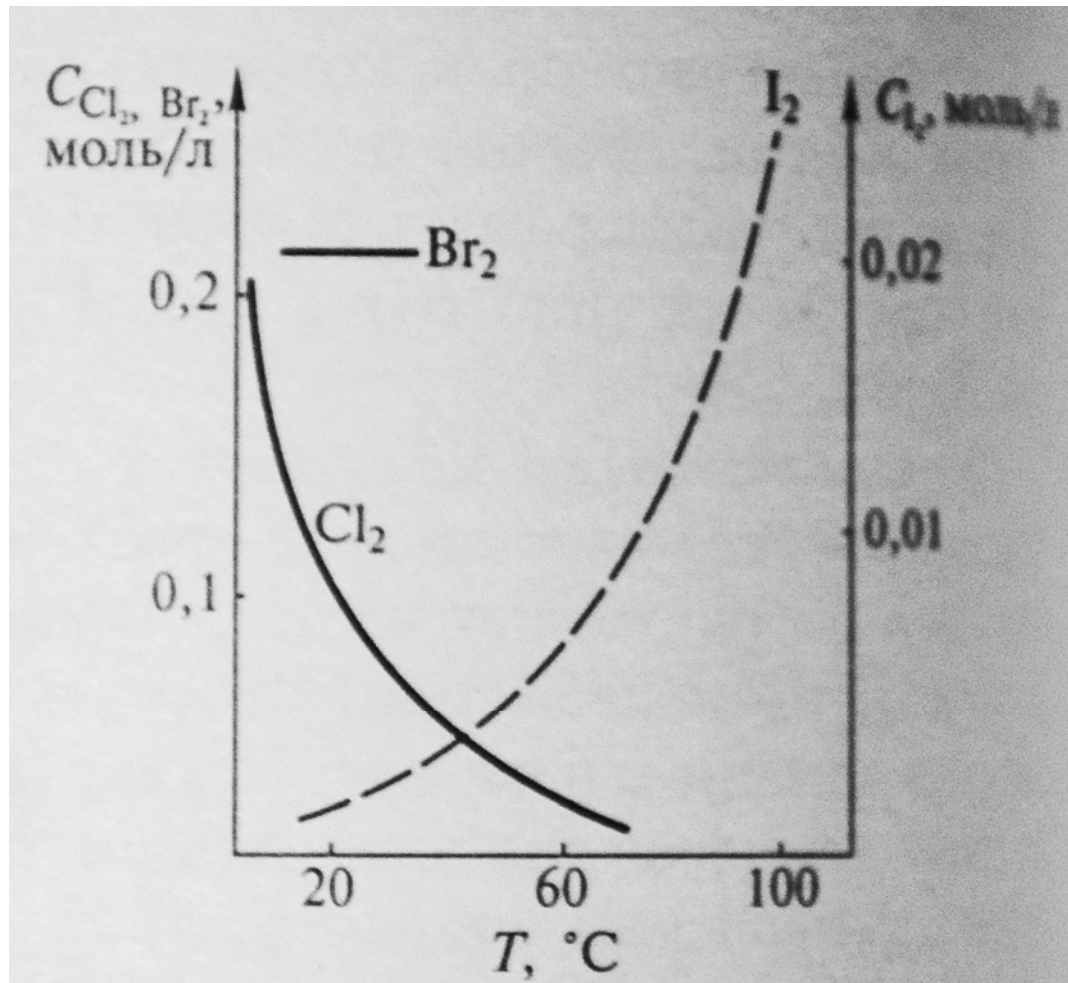
$$\Delta G_p < 0$$

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

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

увеличение беспорядка

Растворимость газов в воде



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

Смешение жидкостей

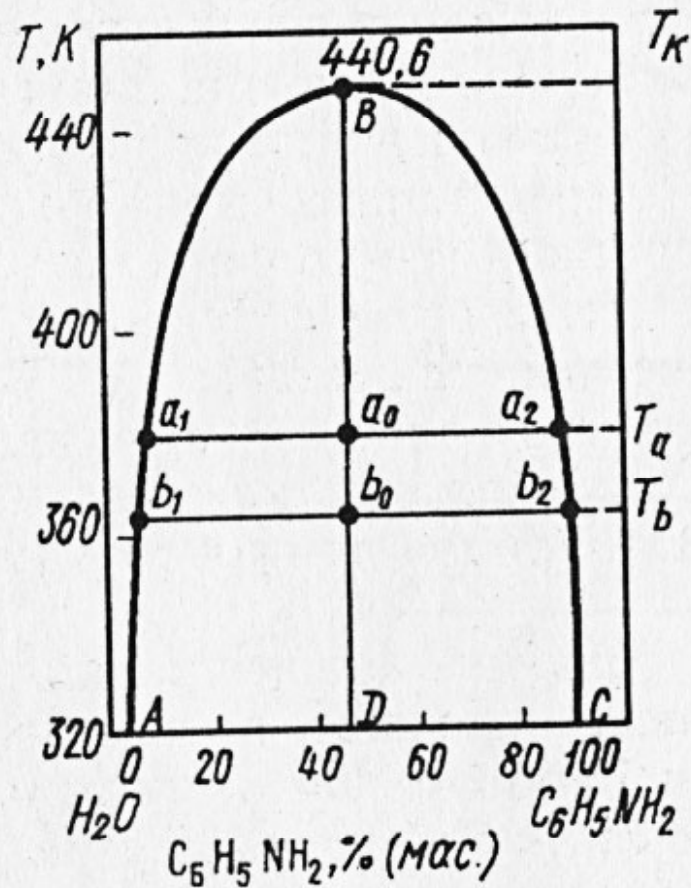


Диаграмма состояния системы вода — анилин

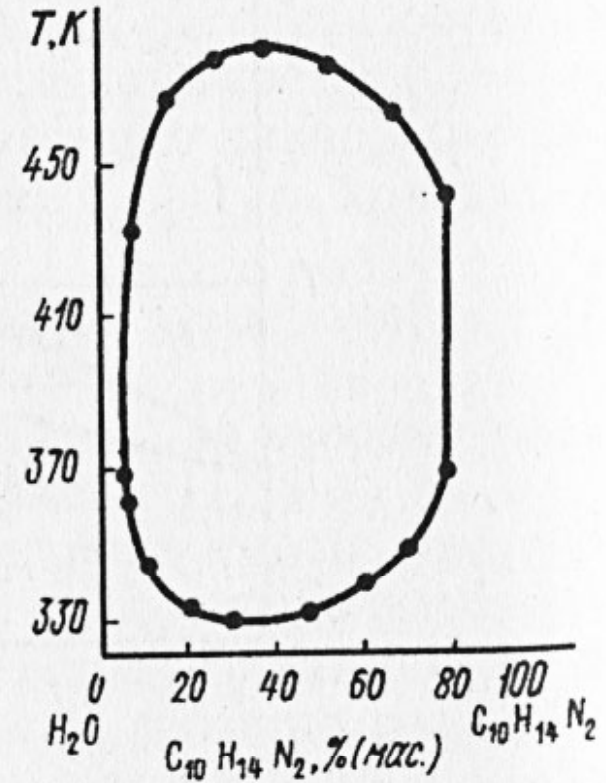
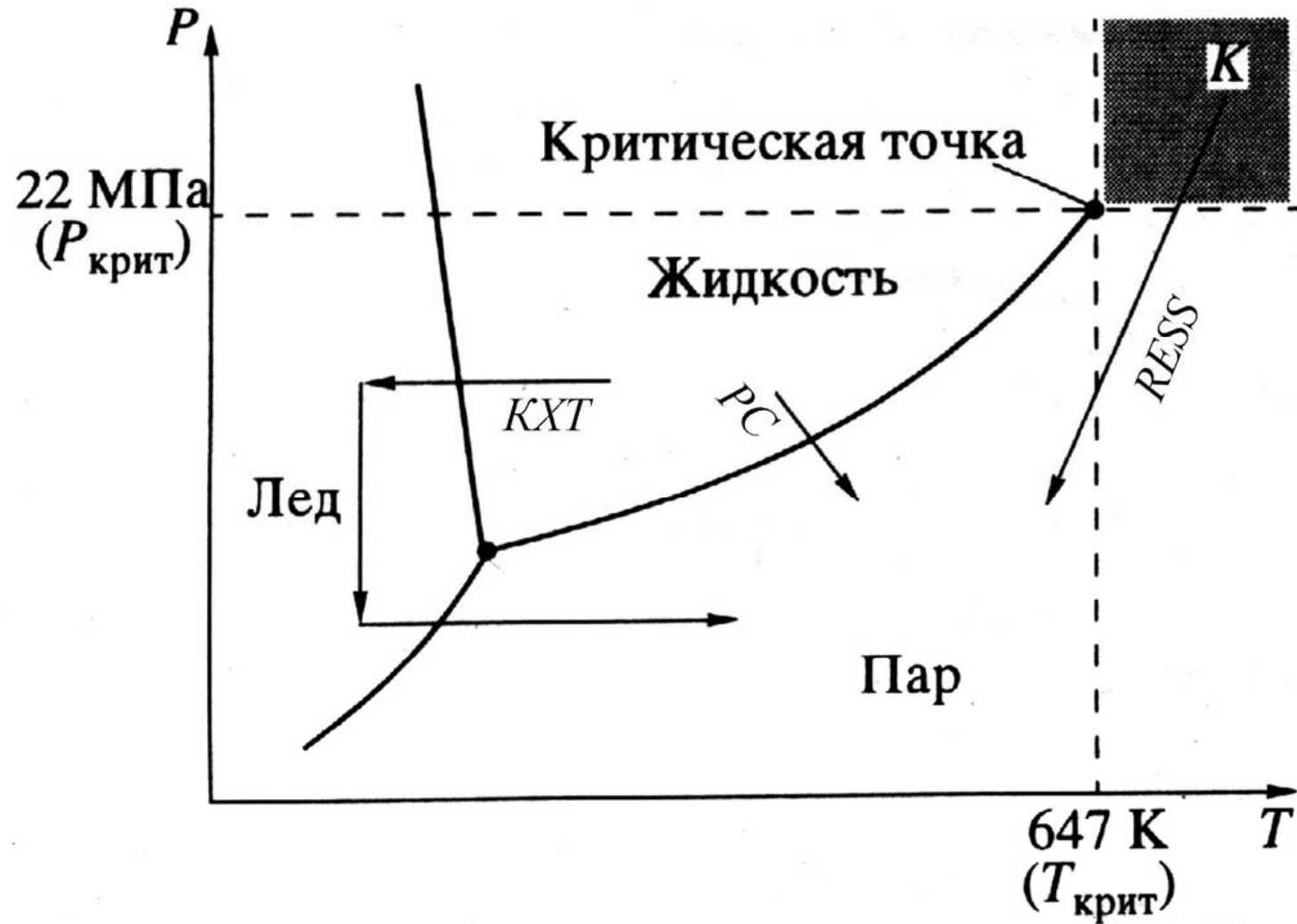


Диаграмма состояния системы вода — никотин

Методы химической гомогенизации

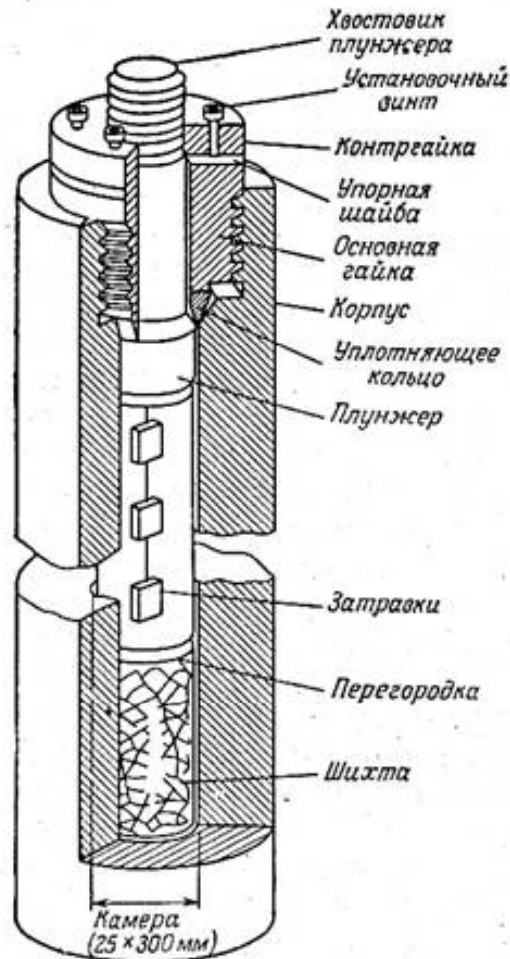


Газировка

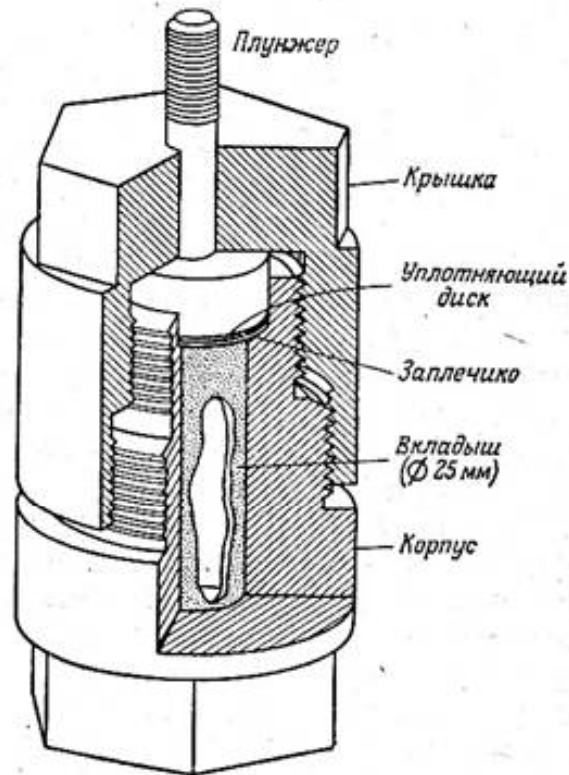


Кока – кола = раствор Ж+Т (сахар в воде), Ж+Ж (фосфорная кислота в воде), Ж+Г (диоксид углерода в воде), коллоидный раствор

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



Коллигативные свойства растворов

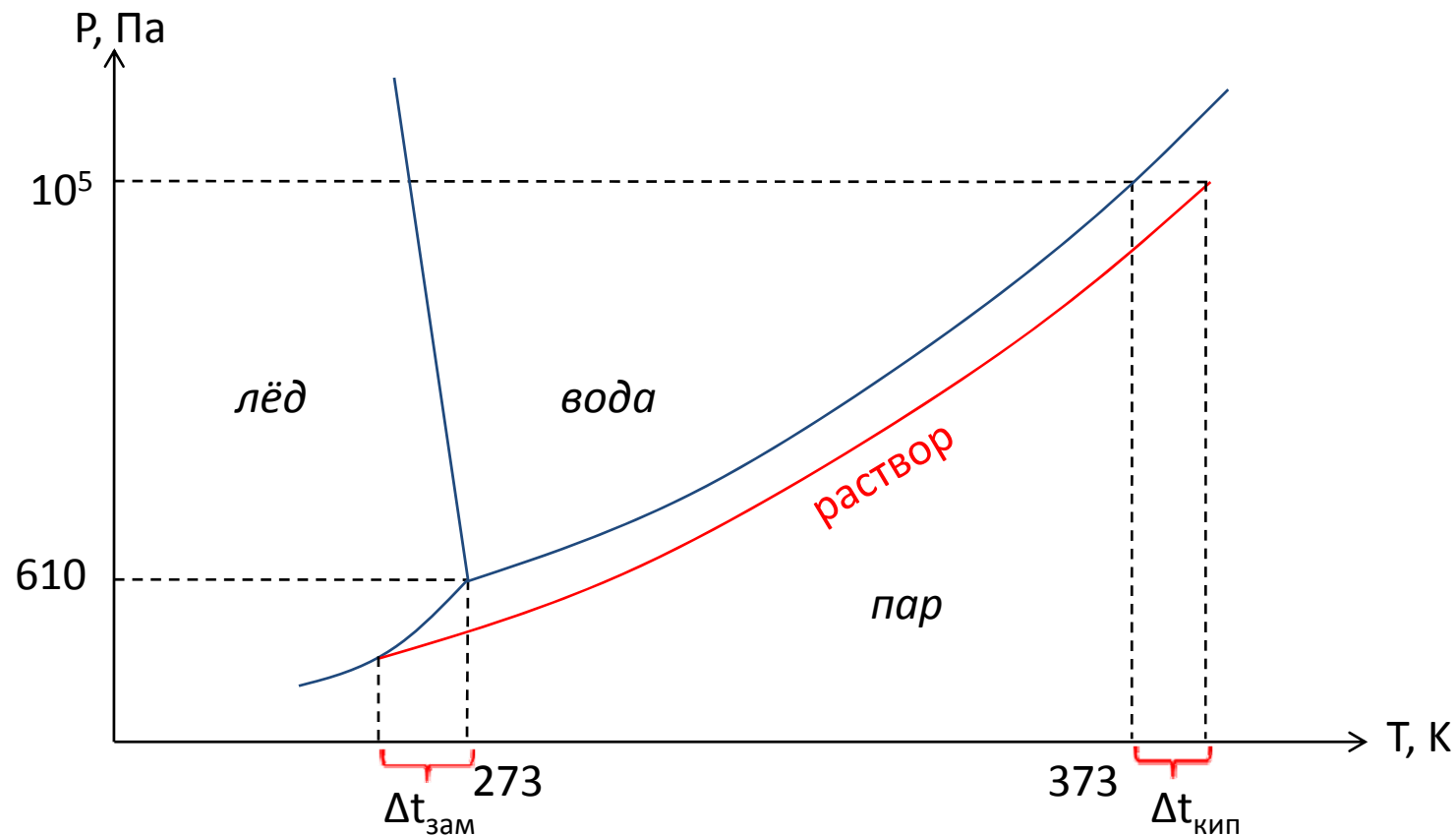
Определяются только числом растворенных частиц, а не их природой

1. Давление пара над раствором.
2. Понижение температуры замерзания.
3. Повышение температуры кипения.
4. Осмотическое давление.

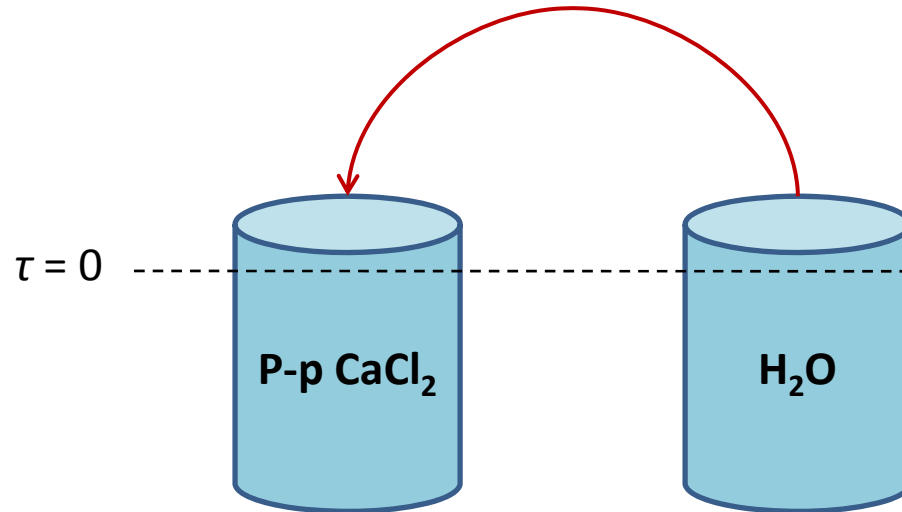
Физическая теория растворов -

идея индифферентности и подобия
газовым системам

Химическая теория (Д.И. Менделеев)



Мысленный эксперимент



$$\mu_{i(g)} = \mu_{i(j)} - \text{условие равновесия} \quad (7.2)$$

По определению для паровой фазы

$$\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^{\circ} + RT \ln p_{H_2O} \quad (7.1)$$

Для жидкой фазы – раствора

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT \ln(1 - N_j) \quad (7.3)$$

Равновесие «пар – чистая вода» из (7.1) – (7.3)

$$\mu_{i^{\circ}(г)} + RT/n p_{H_2O}^{\circ} = \mu_{i^{\circ}(ж)} \quad (7.4)$$

Равновесие «пар – раствор»

$$\mu_{i^{\circ}(г)} + RT/n p_{H_2O} = \mu_{i^{\circ}(ж)} + RT/n(1-N_j) \quad (7.5)$$

Из (7.5) – (7.4)

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

$$\frac{p_{H_2O} - p_{H_2O}^{\circ}}{p_{H_2O}^{\circ}} = \frac{\Delta p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{\circ}} = N_j \quad (7.6)$$

Первый закон Рауля

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$$

Второй
закон Рауля (7.7)

m – моляльная концентрация

E – эбулиоскопическая константа

K – криоскопическая константа

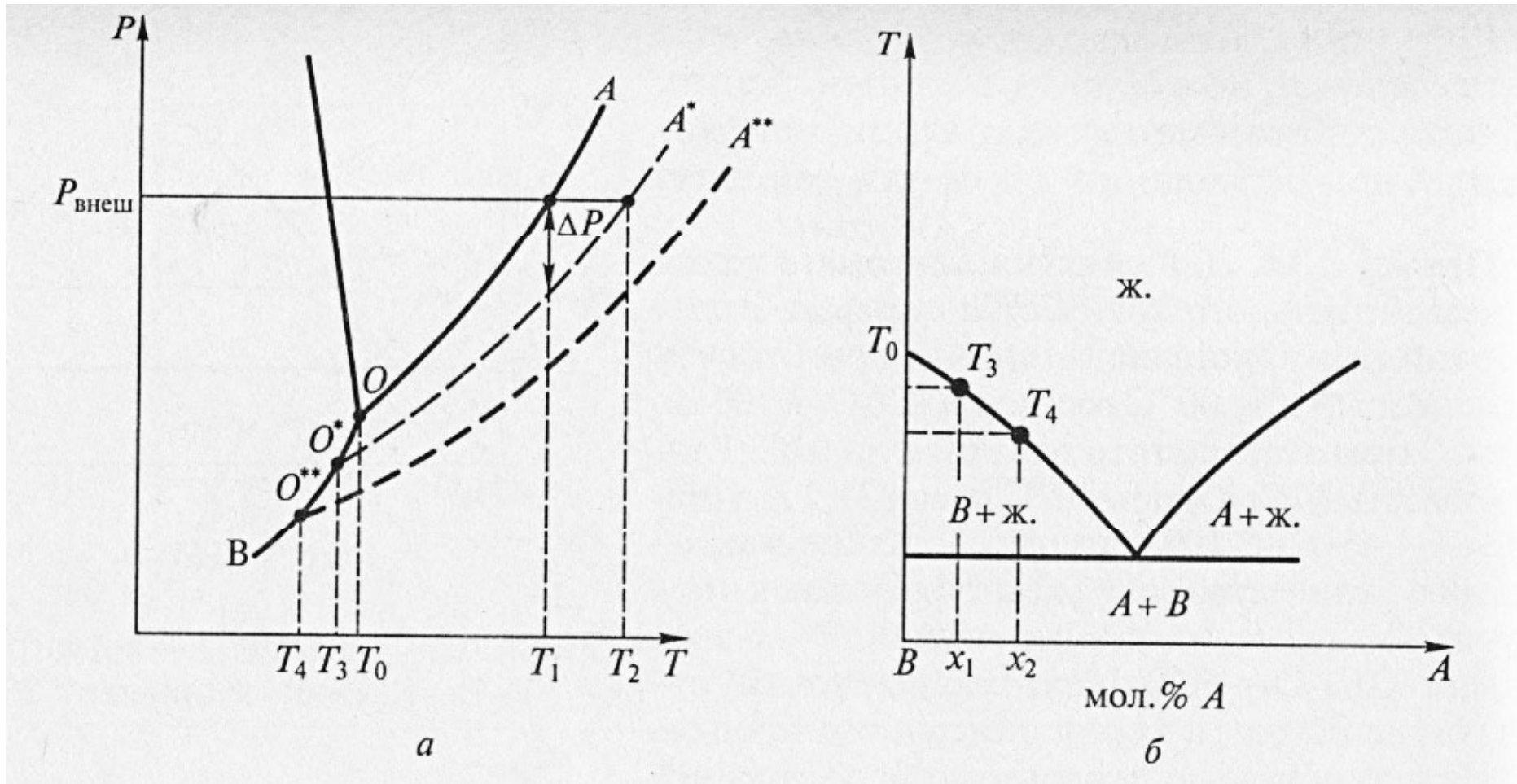
$$M = \frac{K \cdot b \cdot 1000}{V \cdot \Delta T_{\text{зам}}} = \frac{E \cdot b \cdot 1000}{V \cdot \Delta T_{\text{кип}}} \quad (7.8)$$

где b – масса растворенного вещества, V – масса растворителя

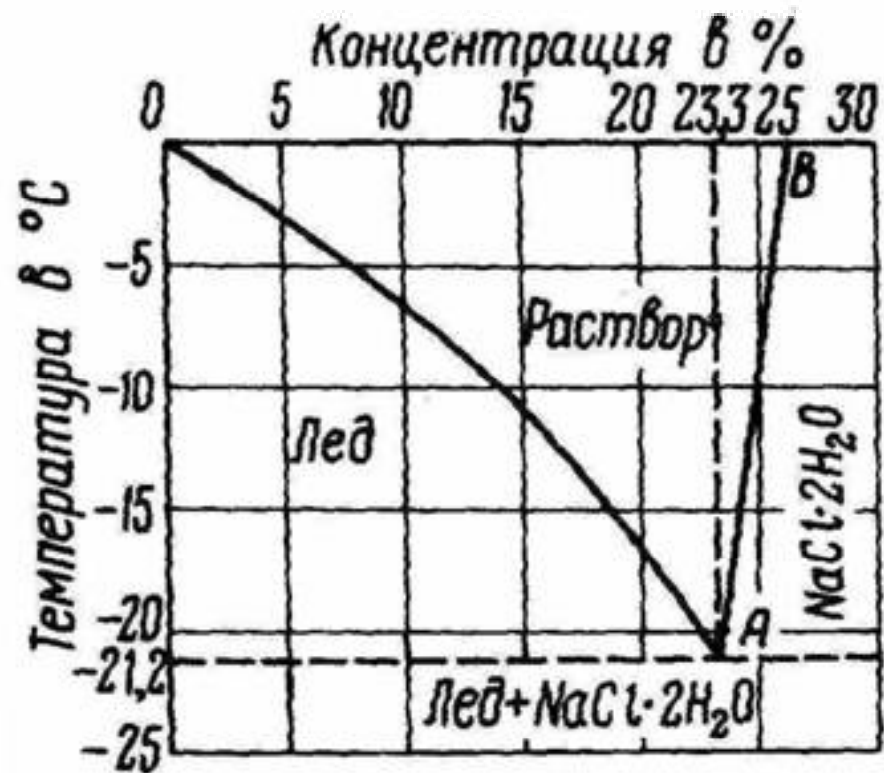
Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	K
Вода, H_2O	100	0,52	0	1,86
Бензол, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, CHCl_3	61,7	3,63	-63,5	4,70
Серовуглерод, CS_2	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, CCl_4	76,5	5,03	-23	30

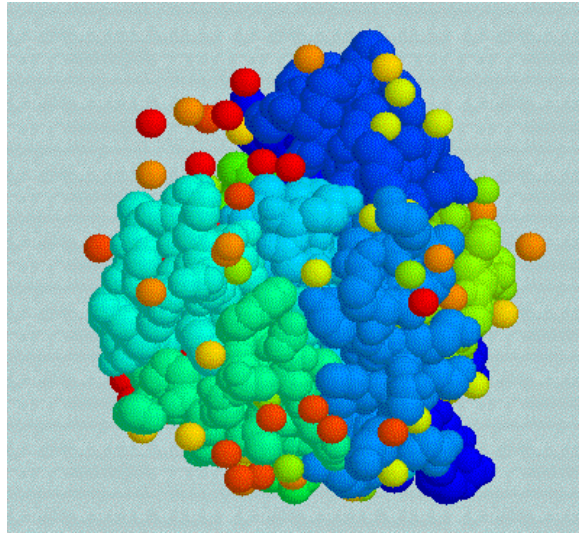
Следствия закона Рауля



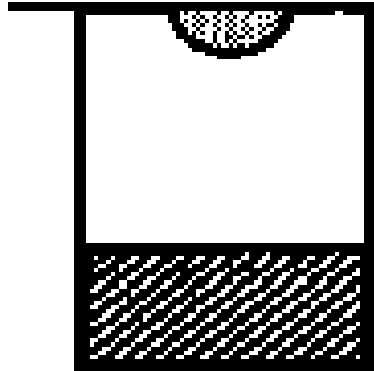
Гололед



Рост кристаллов лизоцима

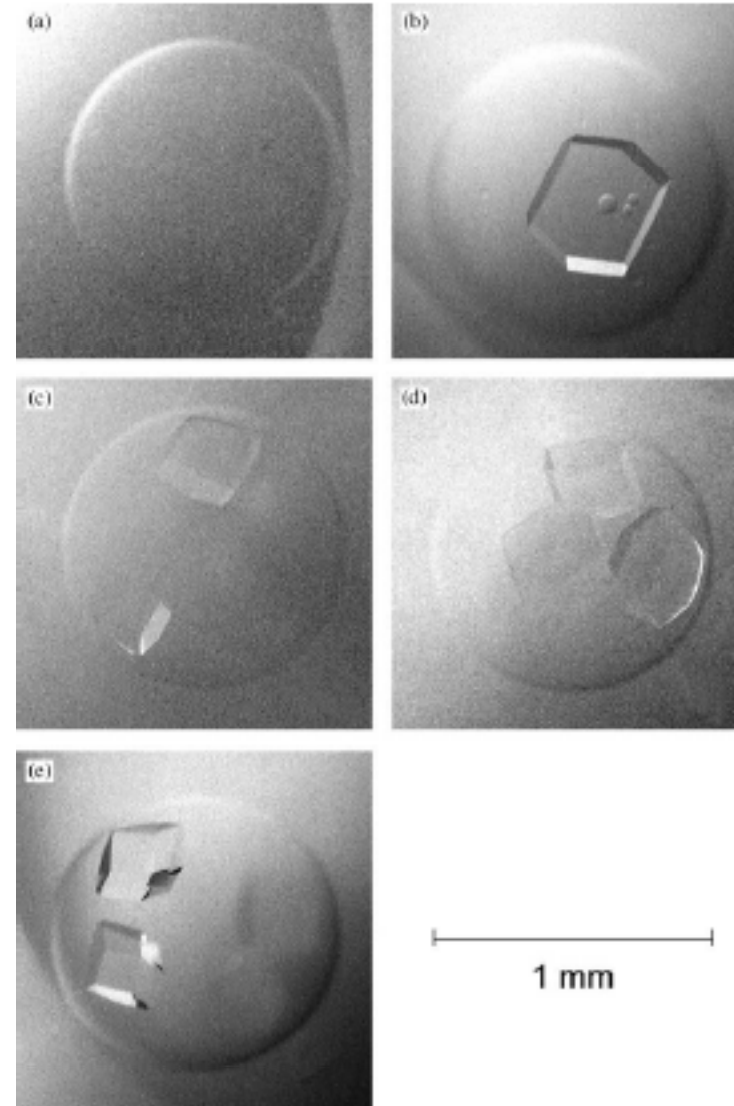


Hanging Drop
with Protein

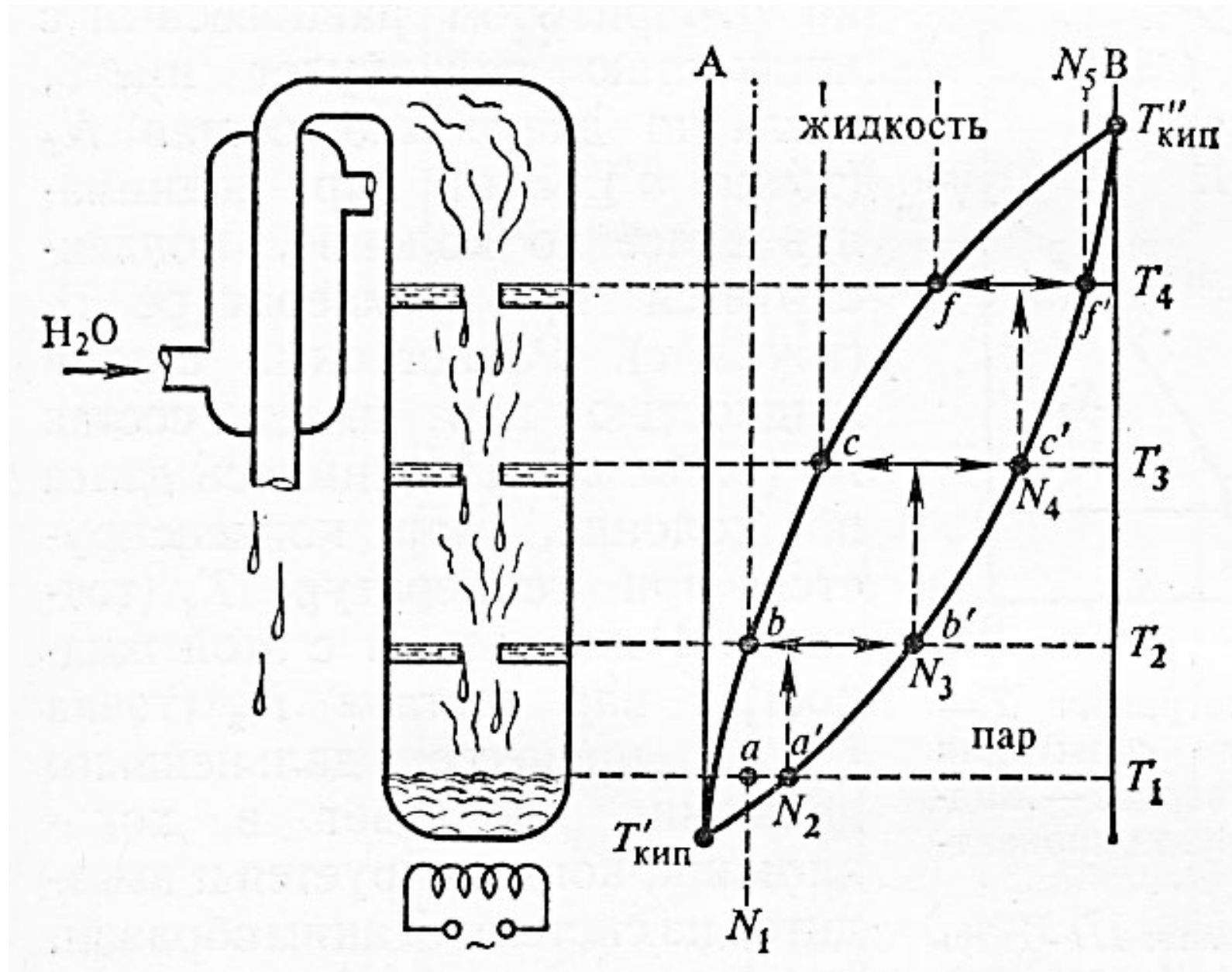


Reservoir with
Precipitant

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



Перегонка (ректификация)

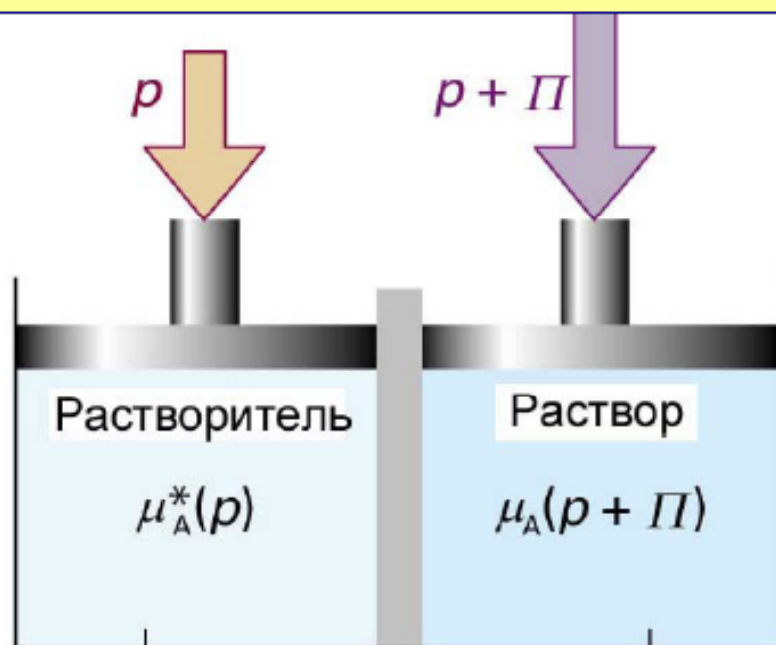


Осмоз – самопроизвольный переход вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель

Селективное проникновение частиц определенного сорта через мембрану (Платэ)

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

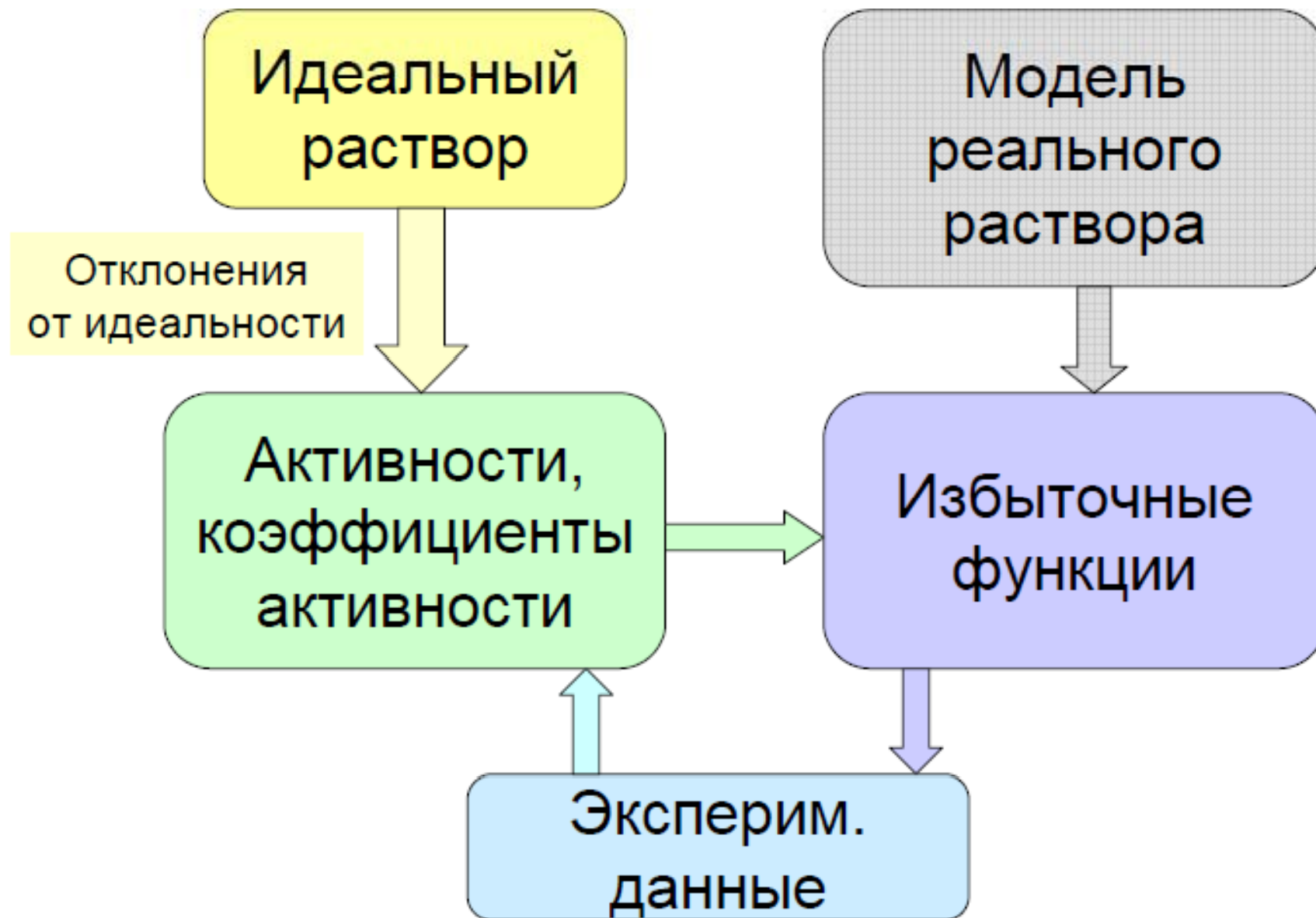
Примеры: 1) мацерация кожи в чистой воде; 2) высыхание растений на засоленных почвах.



Уравнение Вант-Гоффа
для осмотического давления

$$\Pi = cRT$$

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



$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} =$$

$$= \begin{cases} \mu_i^* + RT \ln x_i & - \text{идеальный раствор (Рауль)} \\ \mu_i^\circ + RT \ln a_i & - \text{реальный раствор} \end{cases}$$

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT} \quad - \quad \text{определение активности}$$

(зависит от выбора стандартного состояния)

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad - \quad \text{коэффициент активности}$$

Изотонический коэффициент $i = \frac{\Delta t_{\text{зам}} (\text{опыт})}{\Delta t_{\text{зам}} (\text{теор})}$

Основные вопросы

- Основные типы растворов
- Образование новой фазы из раствора
- Закон(ы) Рауля и их практические следствия
- Осмос
- Идеальные и неидеальные растворы
- ИЗМЕНЕНИЕ вещества при растворении (диссоциация, сольволиз и пр. – следующая лекция)