

# 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

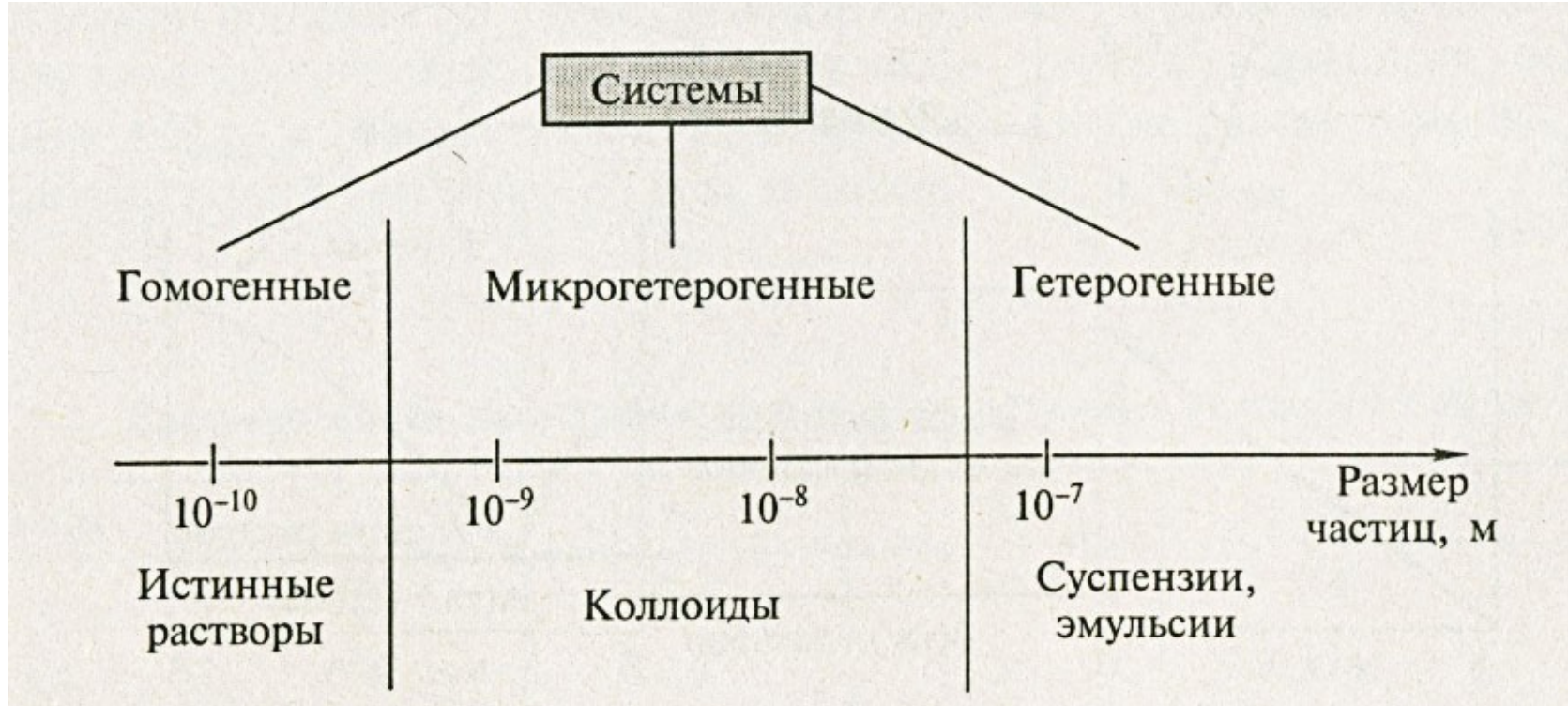
**Раствор** – однофазная много-(двух-)компонентная система переменного состава

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)



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

# 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	$M_qL(ad)_n$ $q \gg n$ гигантские	
	Моноядерные соединения металлов	Биядерные соединения со связями металл-металл	Кластерные соединения металлов			Коллоидные металлы, черни	Ультрадисперсные металлические частицы

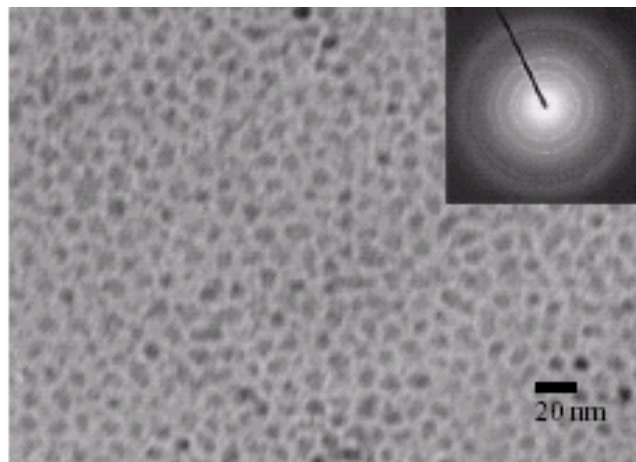
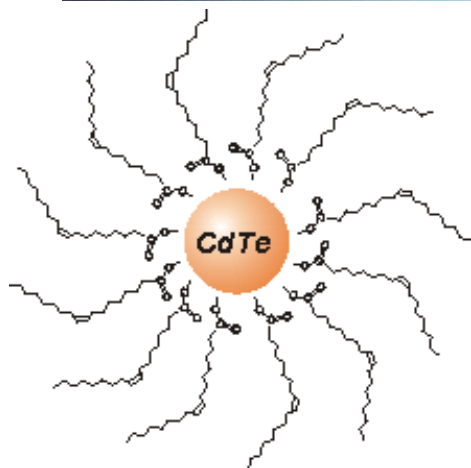


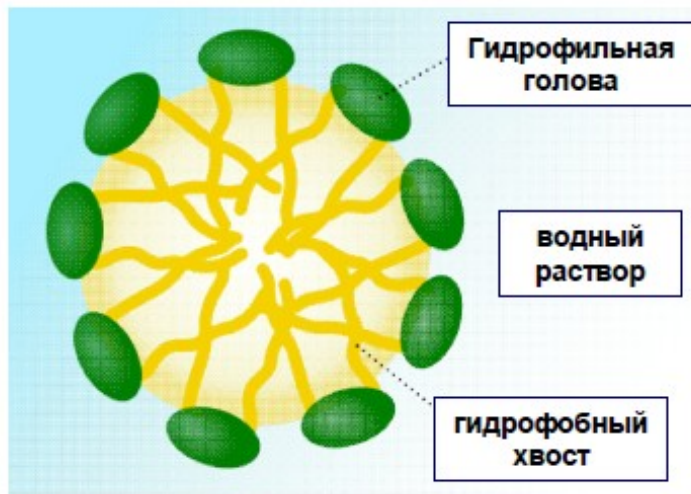
1. Дисперсные (раздробленные) системы - **гетерогенные** системы, содержащие в своем составе **микроскопические** однородные части: малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна.
2. **Дисперсная фаза** – совокупность большого числа микроскопических однородных частей.
3. **Дисперсионная среда** – сплошная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



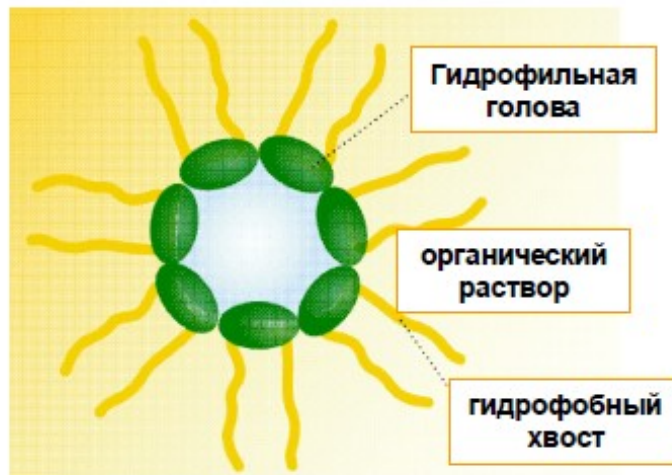


«Раствор» квантовых точек – золь (наноТ + Ж)



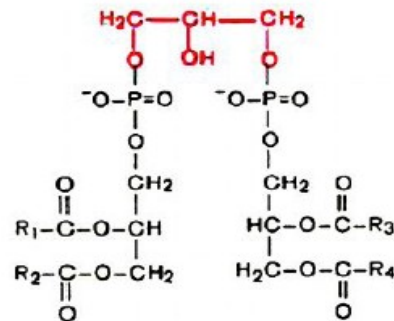
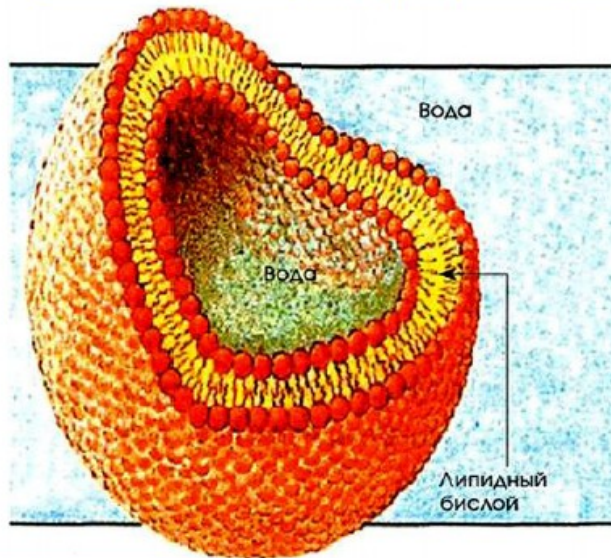


Мицелла



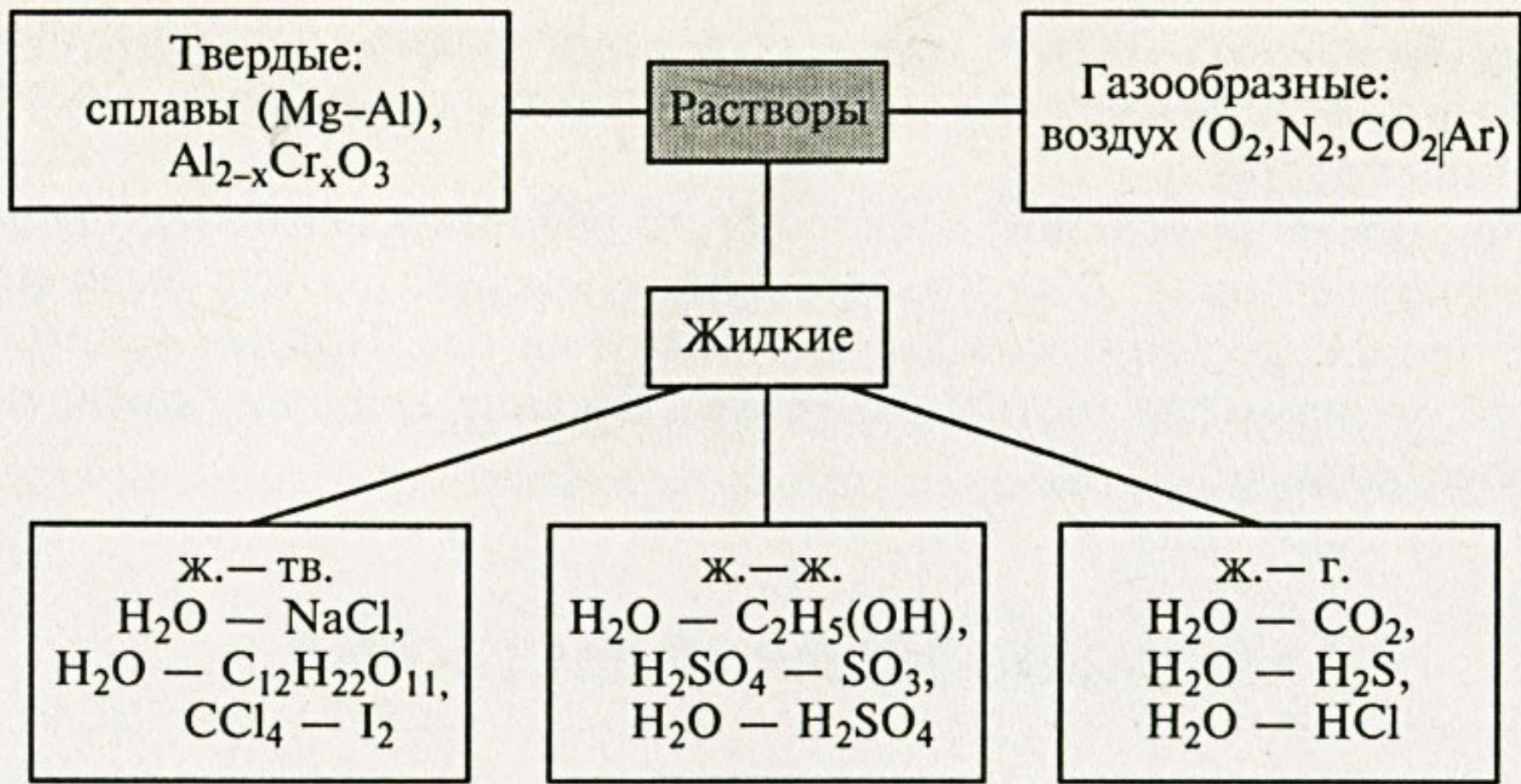
Обращенная мицелла

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







# Смешение жидкостей

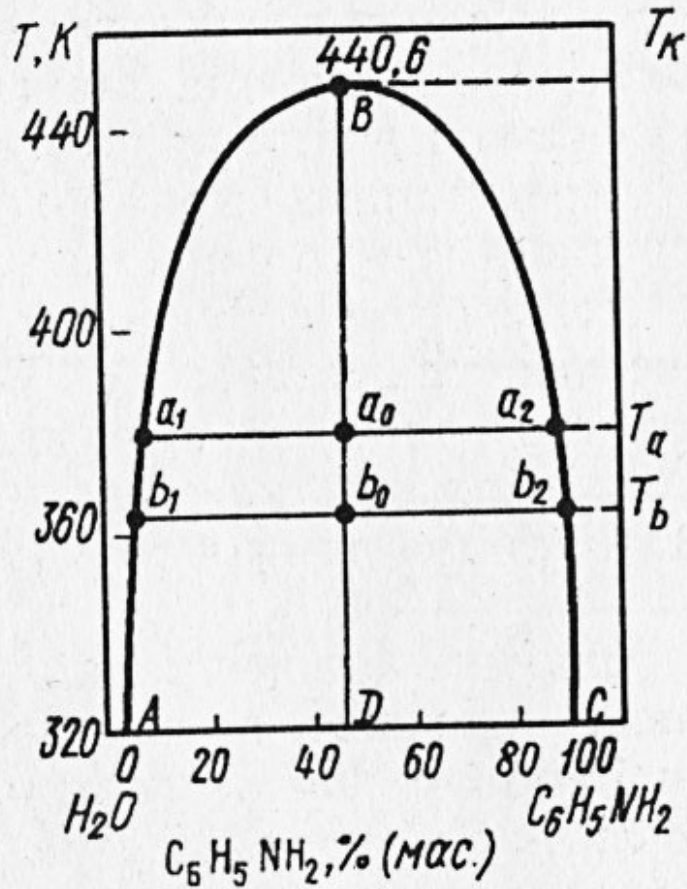


Диаграмма состояния системы вода — анилин

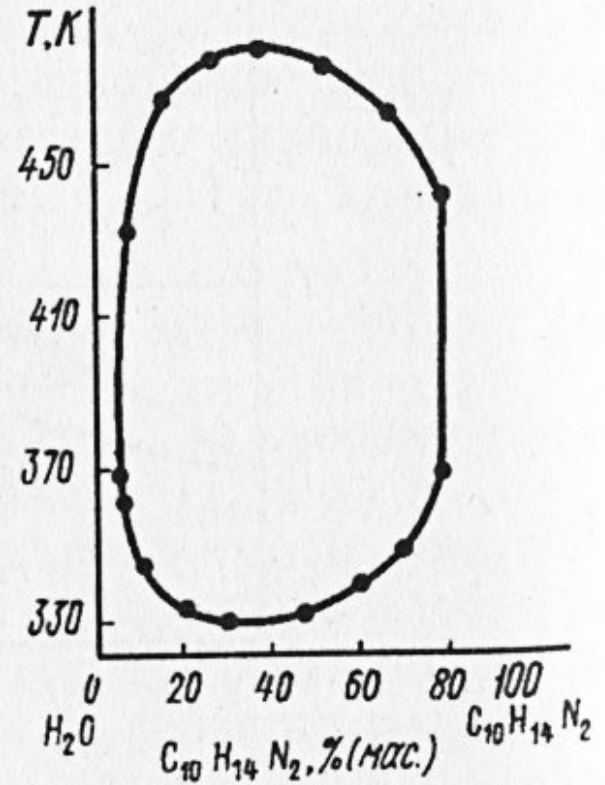
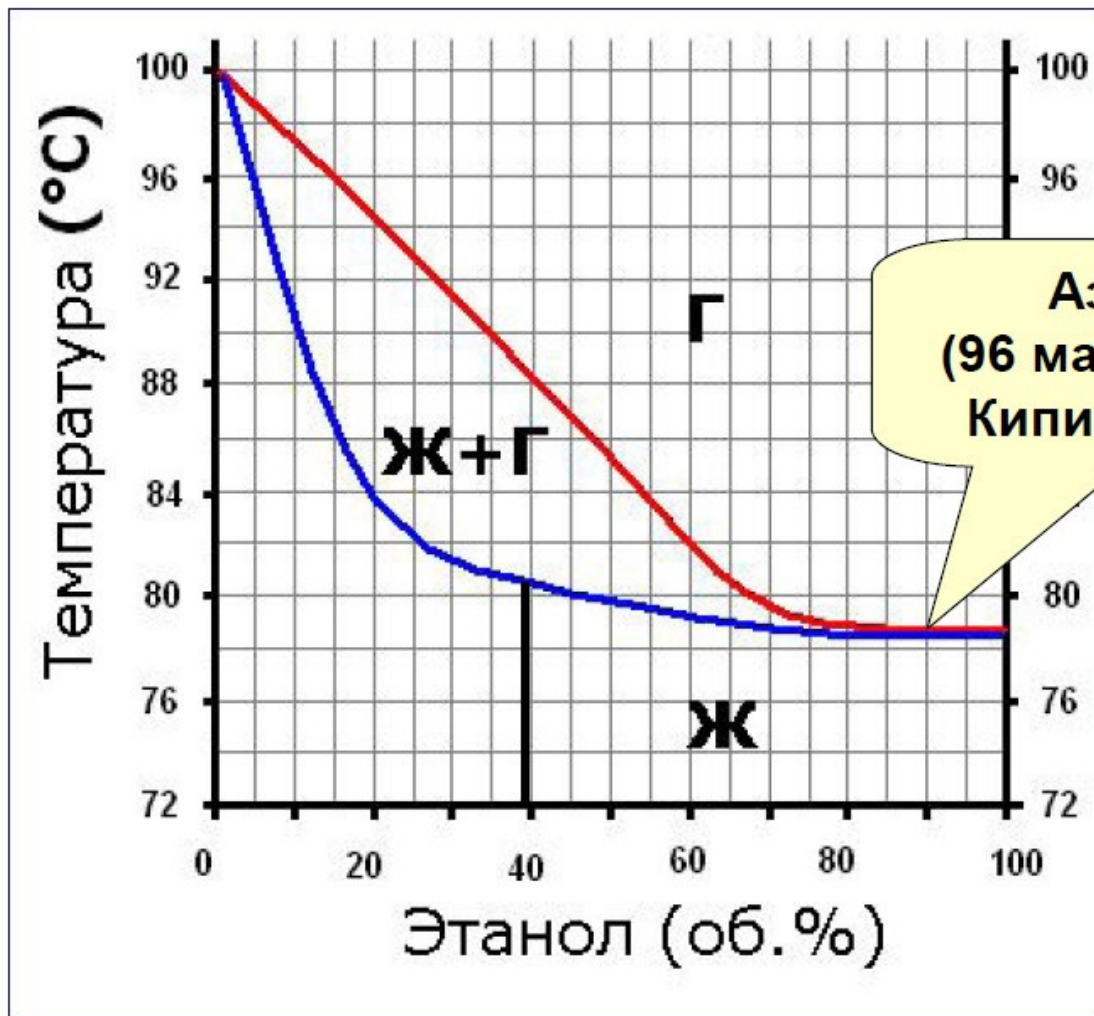
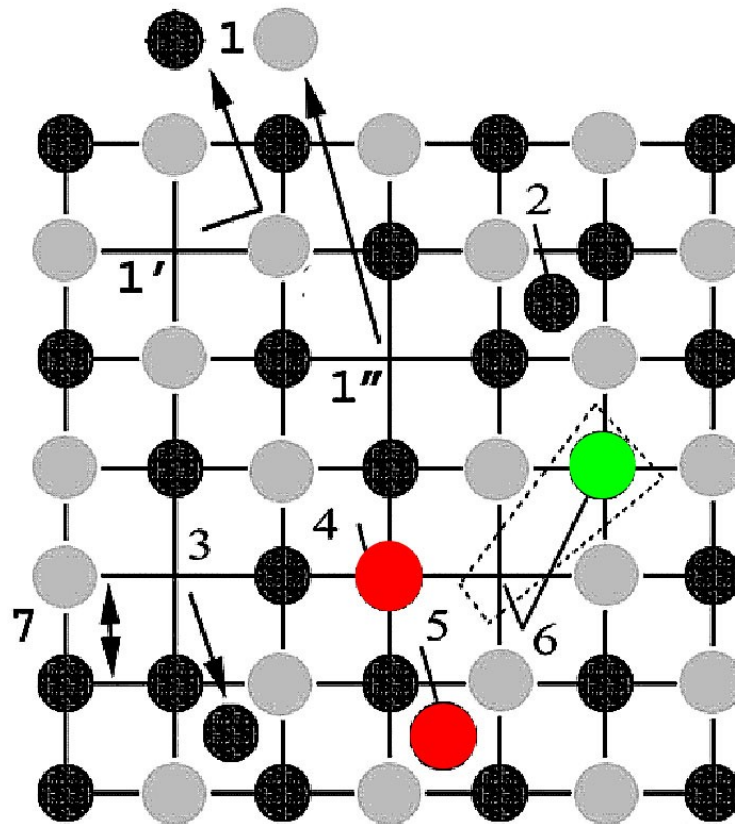
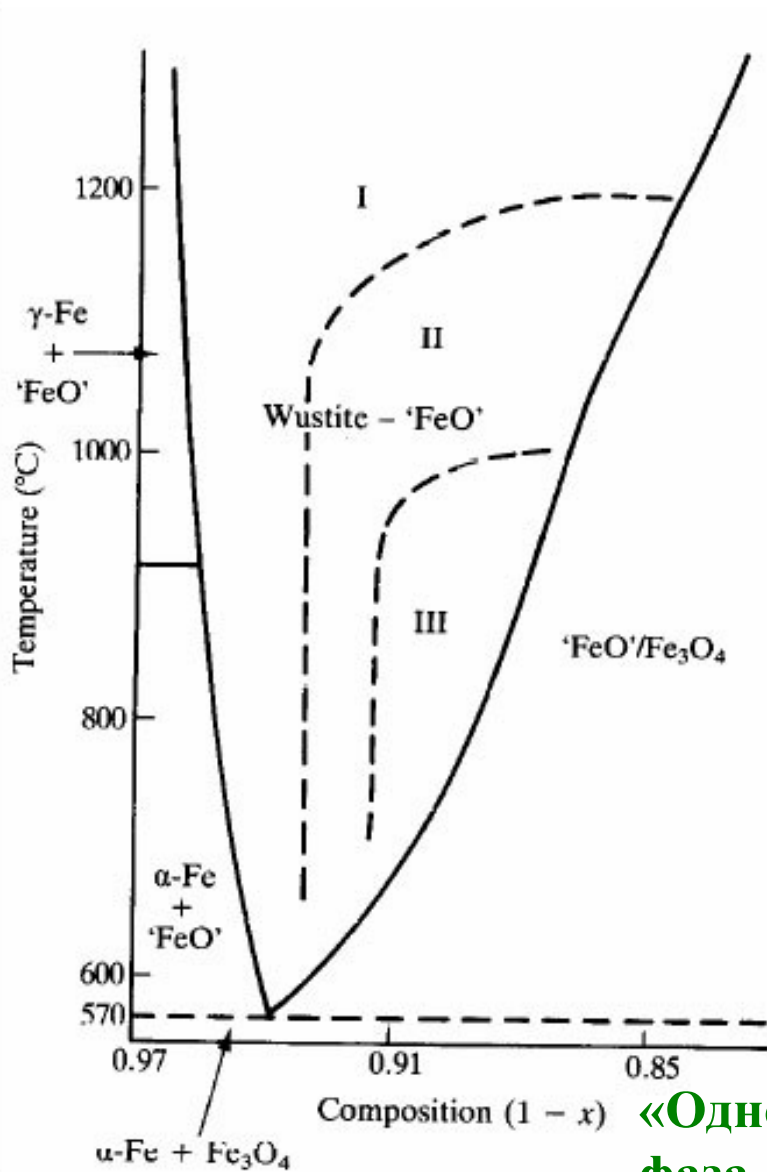


Диаграмма состояния системы вода — никотин



# ВЮСТИТ



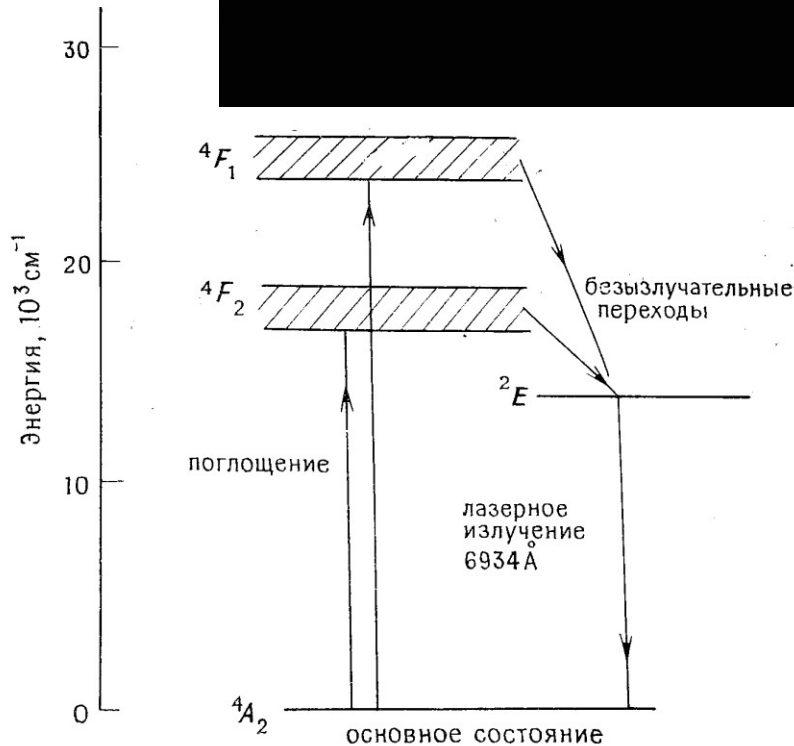
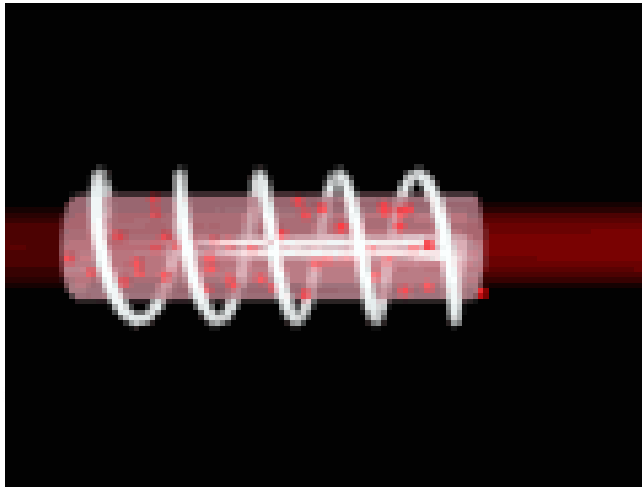
1', 1'' – вакансии, дефект по Шоттки,  
 2, 5 – междузельный атом, 3 –  
 дефект по Френкелю, 4, 6 – дефект  
 замещения, 5 – дефект внедрения, 7 –  
 антиструктурные дефекты

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

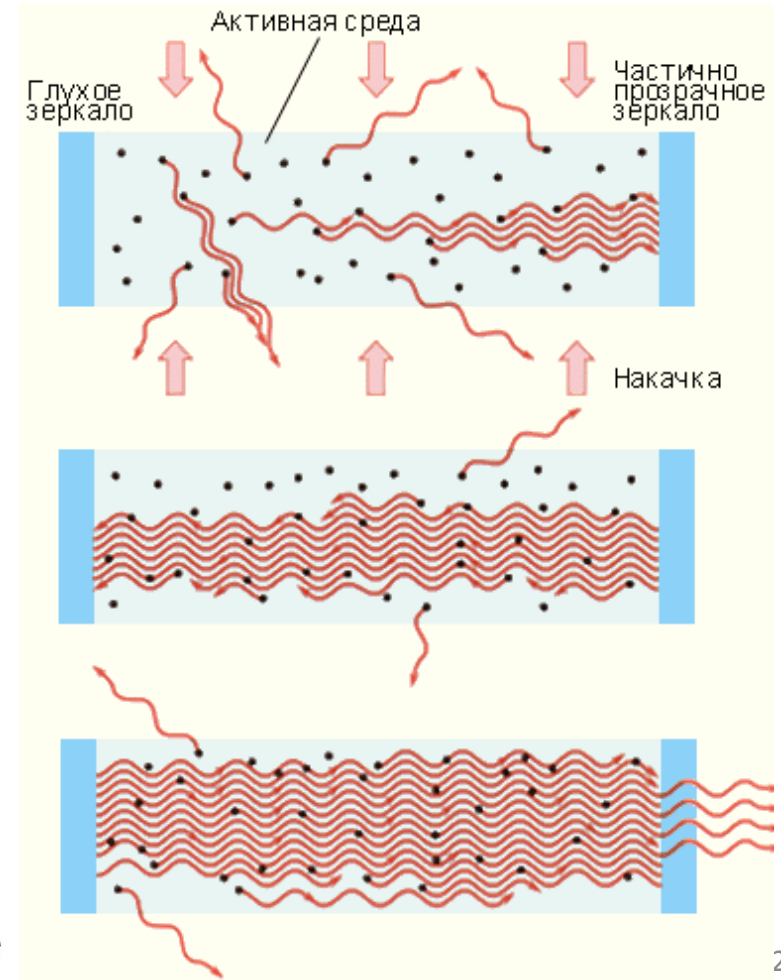


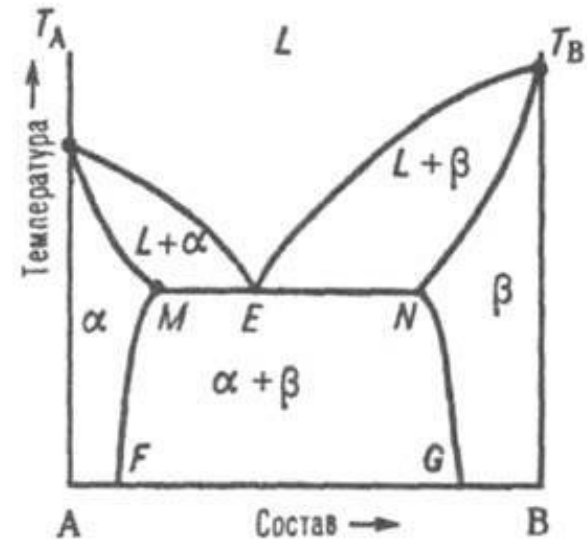
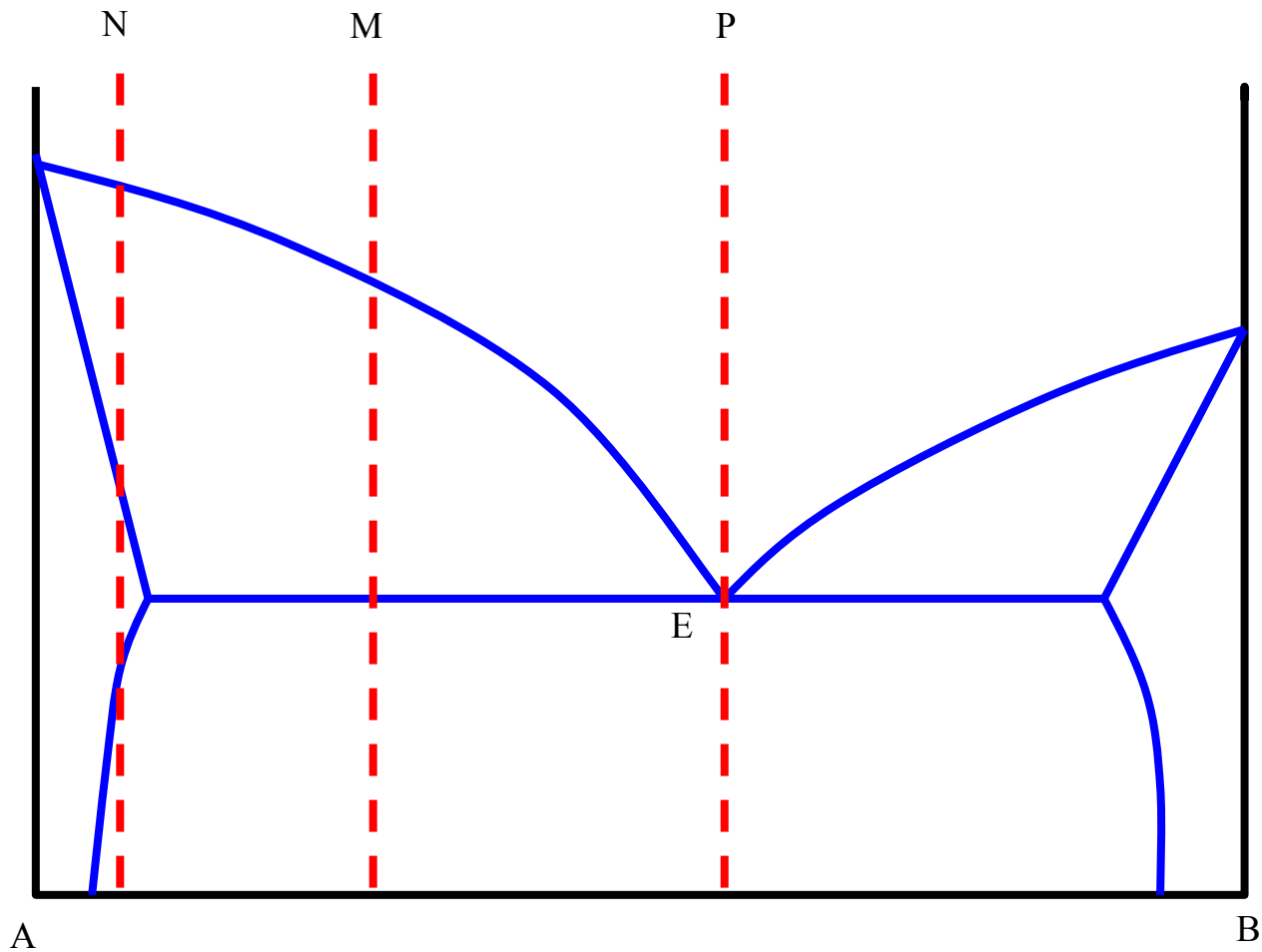
# Рубиновый лазер (тв. р-р)

монокристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированный  
(~0,05 масс. %  $\text{Cr}^{3+}$ )



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



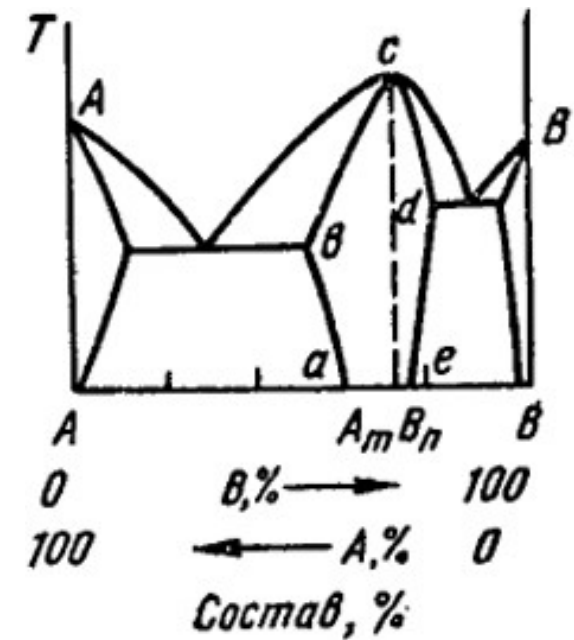
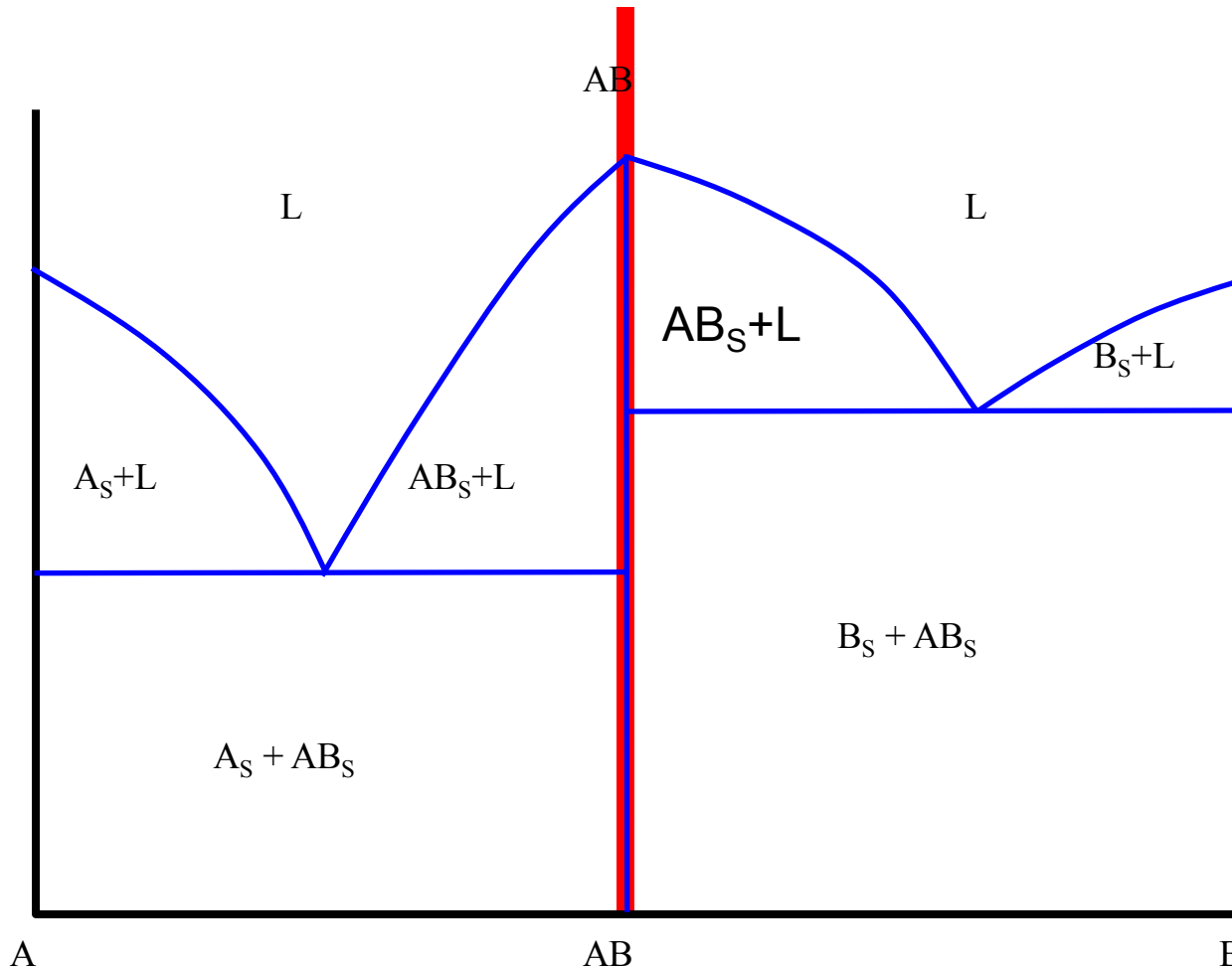


Бинарная конденсированная система

- полная растворимость в расплаве

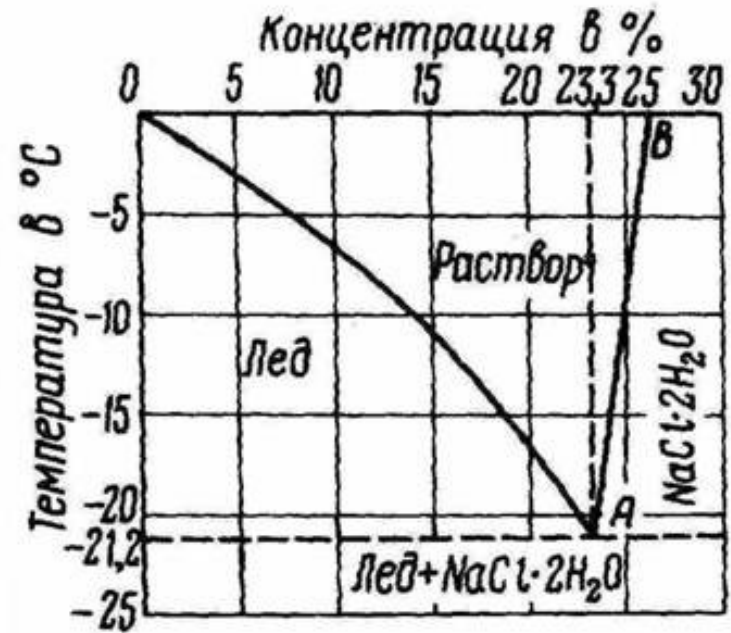
- частичная растворимость в твердом состоянии

2<sup>x</sup> компонентная конденсированная система с образованием химического соединения (полная растворимость в расплаве, полная нерастворимость в твердой фазе)



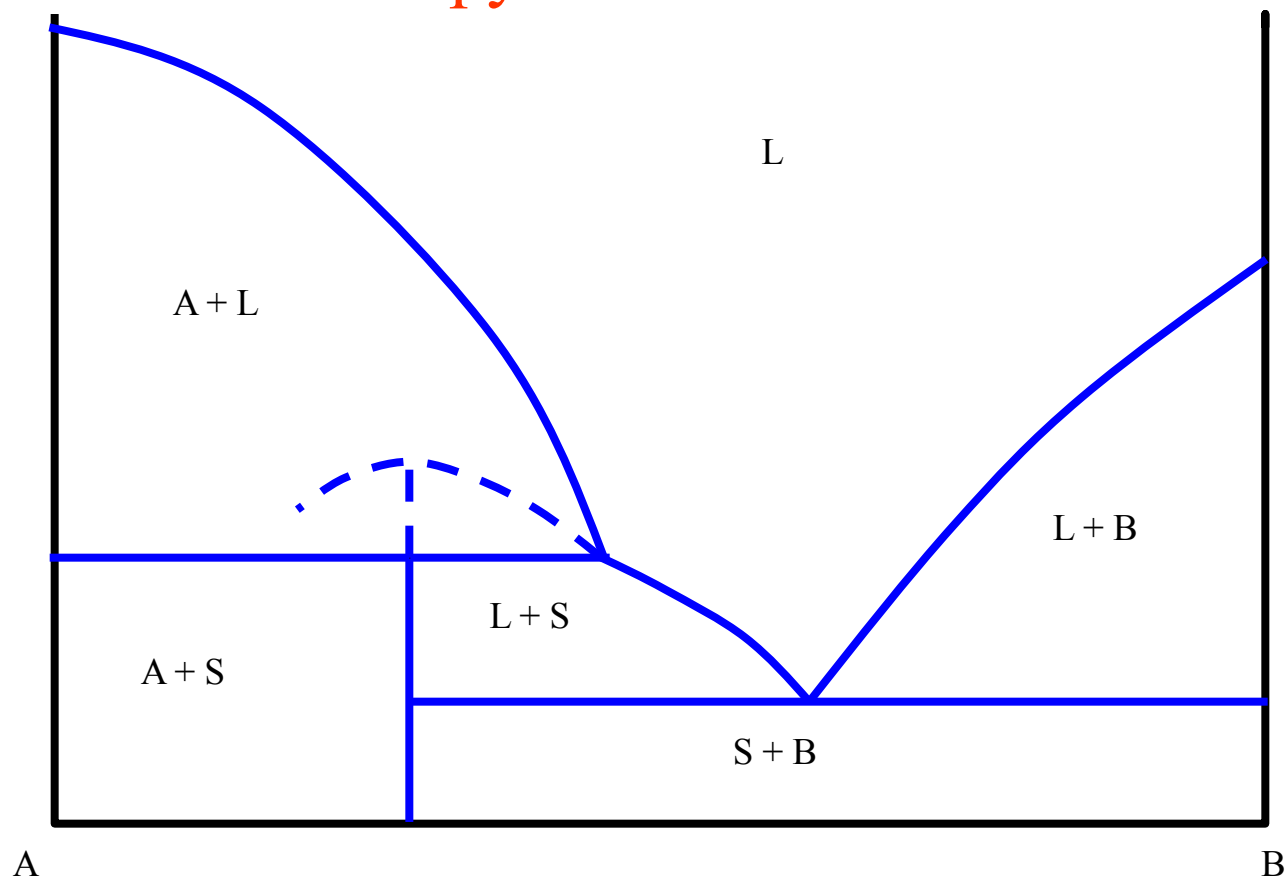


# Гололед

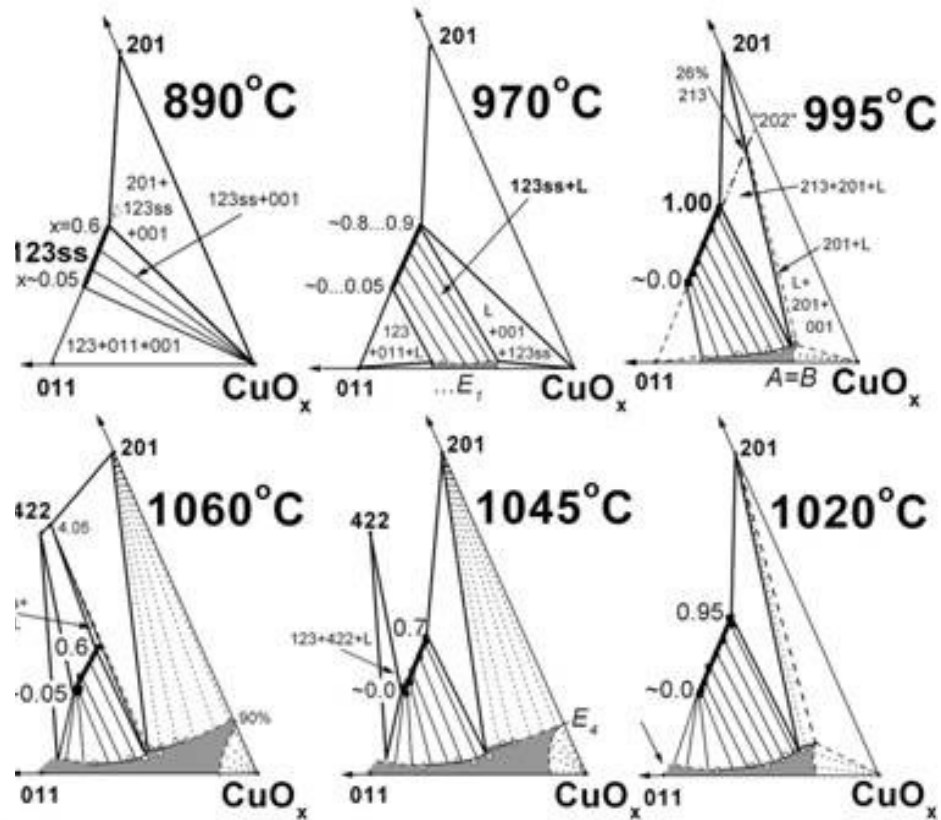
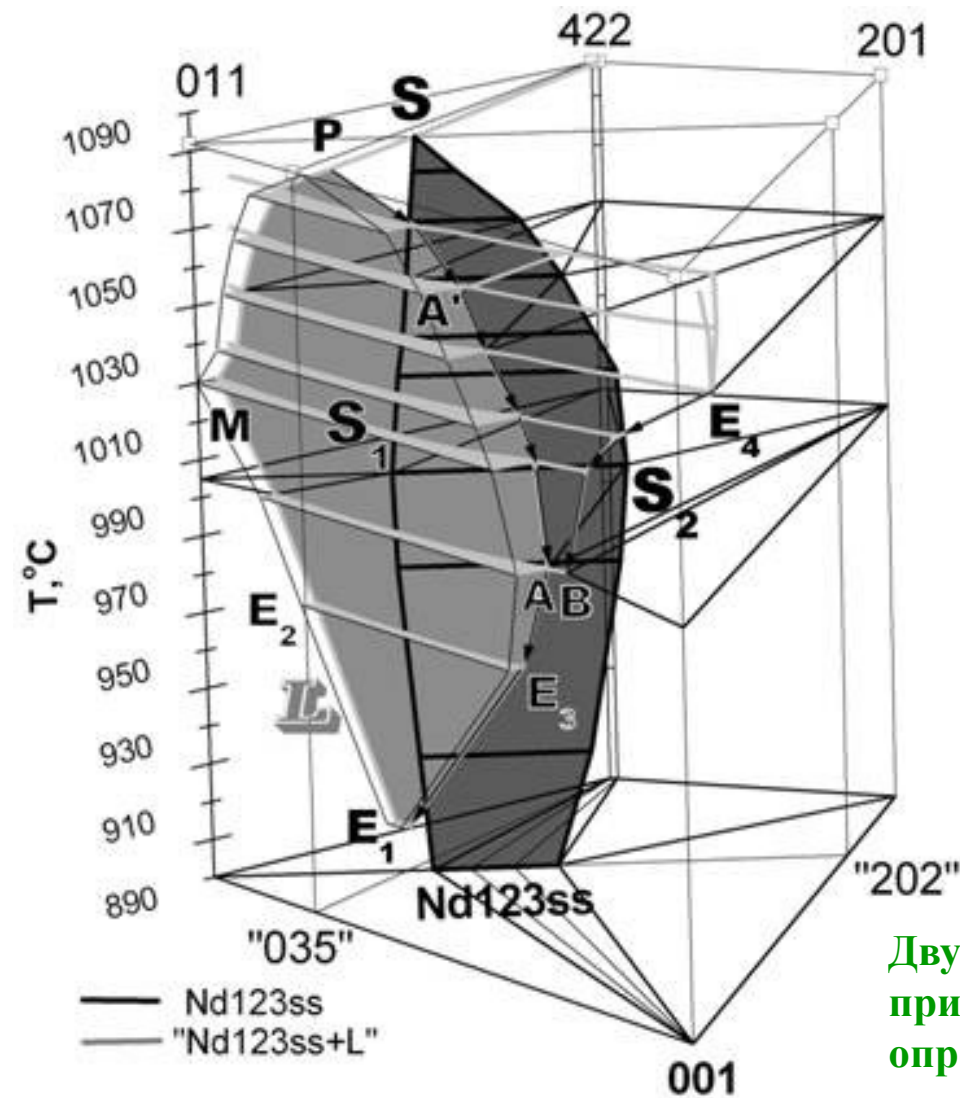




## Инконгруэнтное плавление



# Образование твердого раствора



Двухфазная область Nd123ss+L:  
при заданных рО<sub>2</sub> и температуре состав расплава  
определяет состав (и, следовательно, свойства)  
твёрдой фазы



## 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

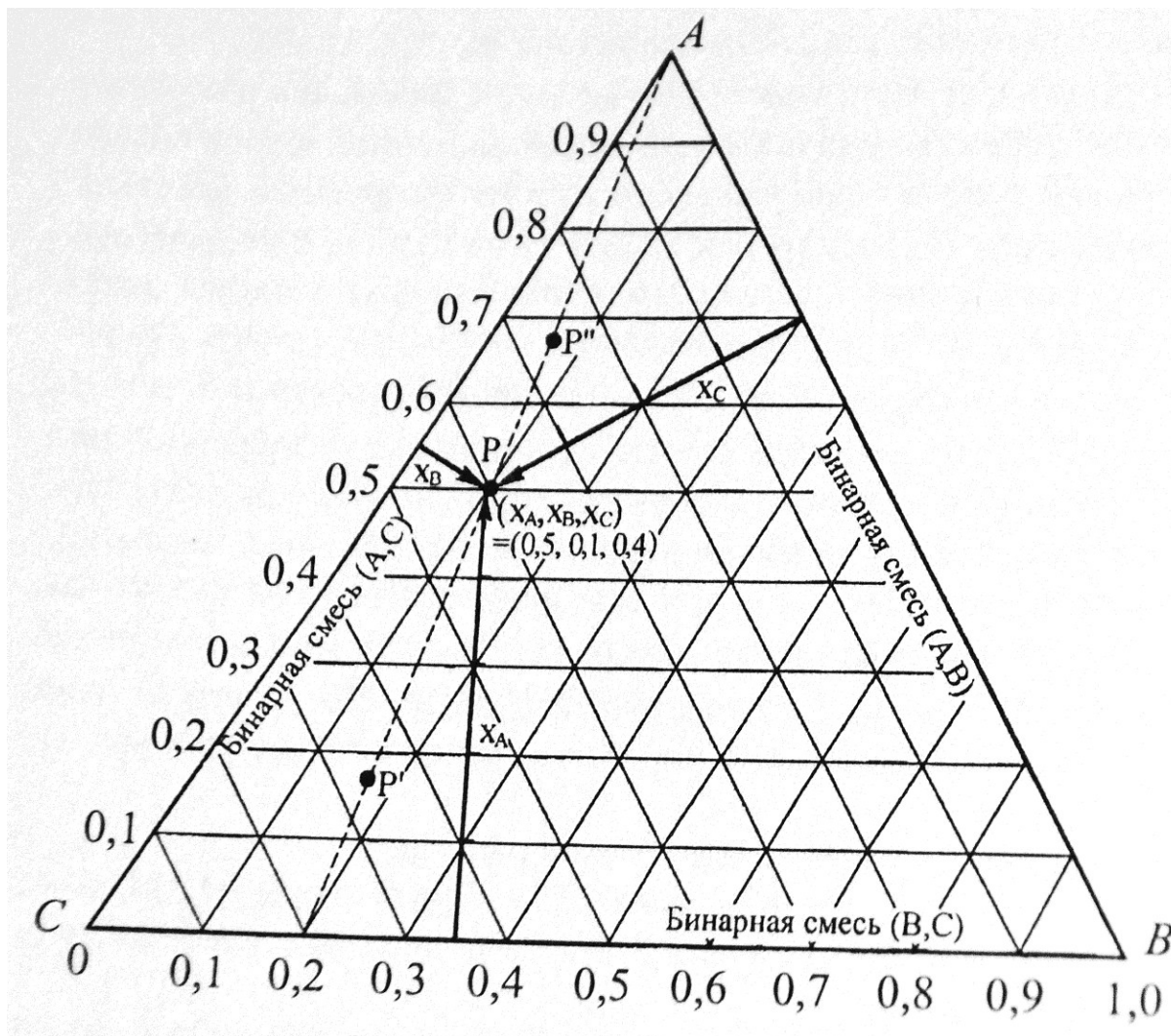
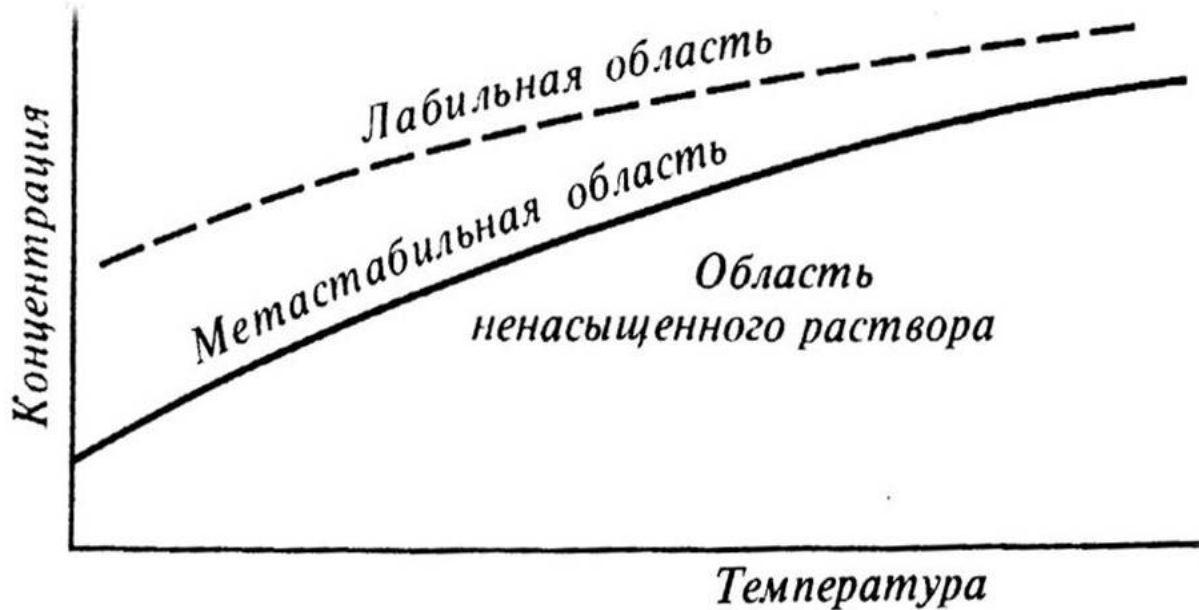


Рис. 70. Треугольник Гиббса-Розебома

# Пересыщение

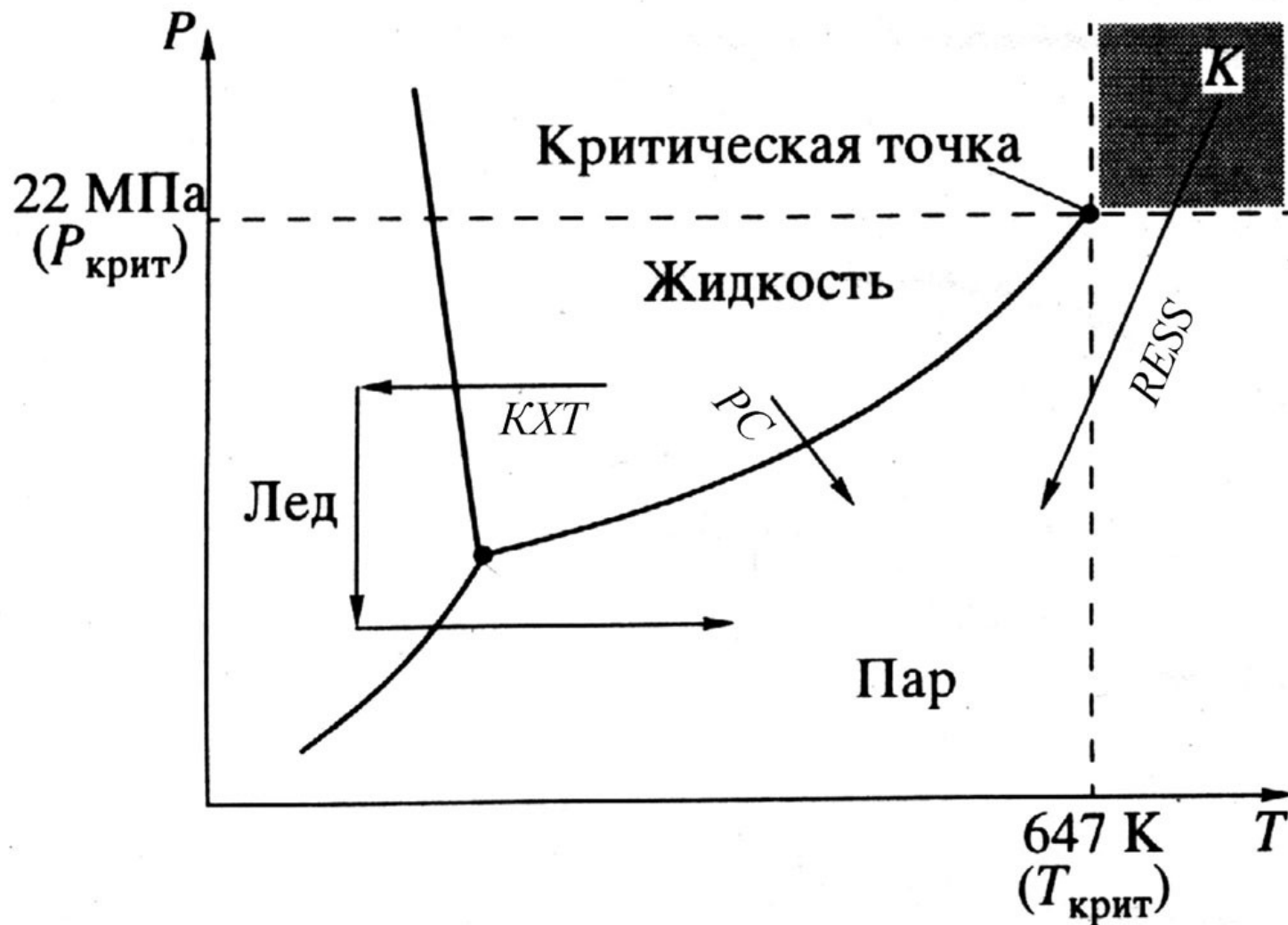
Стеклянная мозаика:  
стекло как переохлажденный  
расплав



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

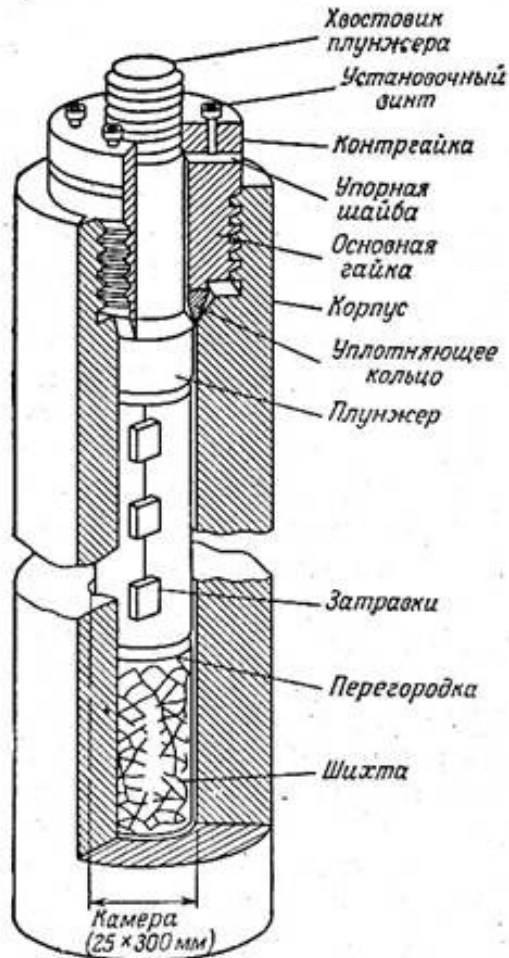
- Осветлители:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ...
- Соединения Fe,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  – зеленый
- $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – желтый, коричневый
- $\text{CuO}$  и  $\text{CoO}$  – синий
- $\text{NiO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – фиолетовый
- $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Se}$  – розовый
- Коллоидные  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$  – красно – рубиновый
- Молочное и опалесцирующее стекло – стеклокерамика или следы расслаивания
- 0.15-0.30%  $\text{AgCl}$  – фотохромные стекла

# Методы химической гомогенизации

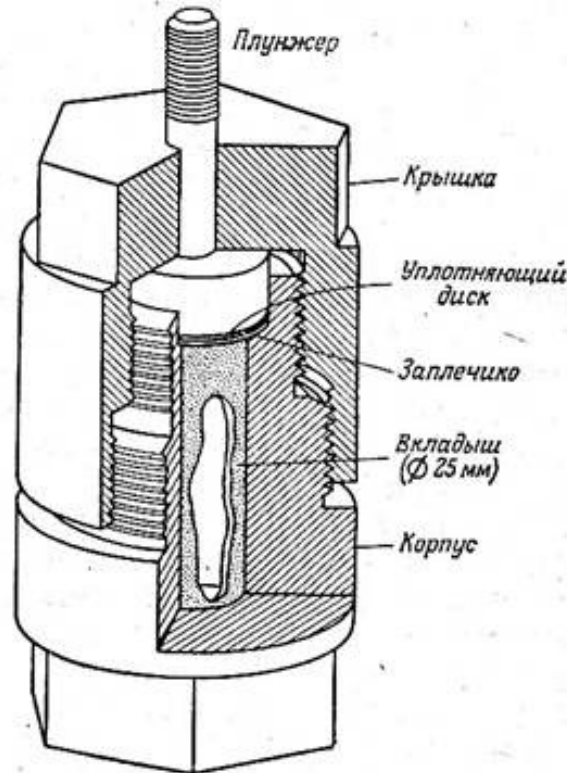




# Гидротермальный рост



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



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

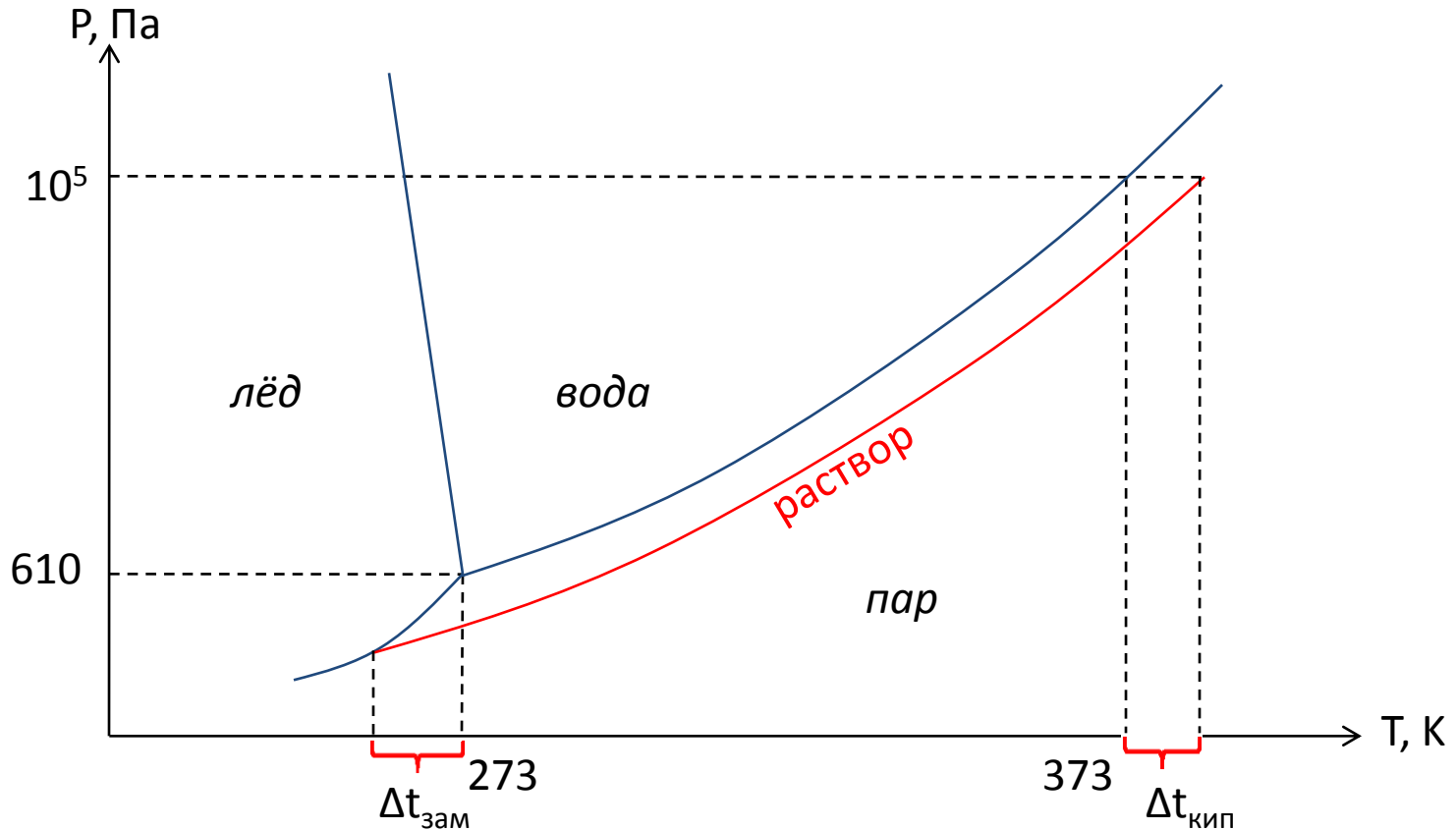
Гидротермально выращенные кристаллы пьезокварца



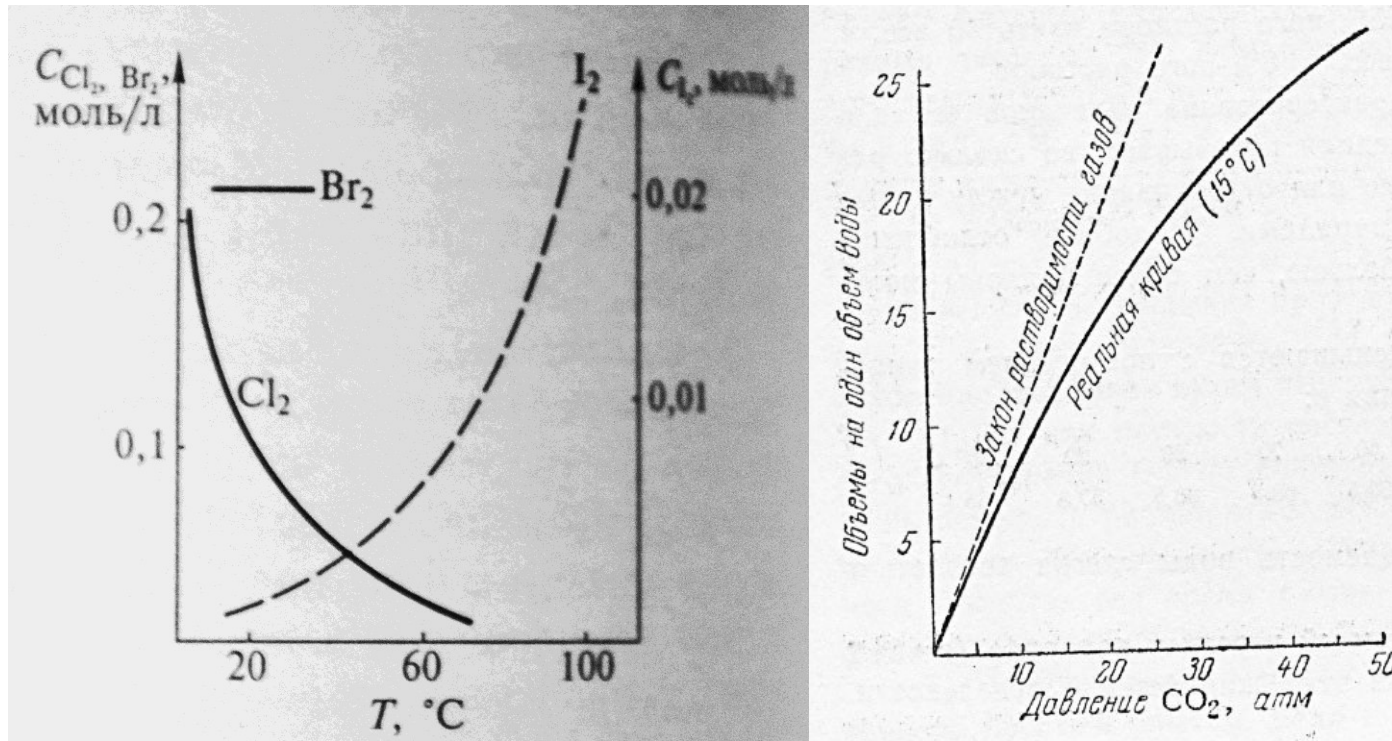
# Теории растворов

Физическая - идея индифферентности и подобия газовым системам

Химическая теория (Д.И. Менделеев)



# Растворимость газов в воде



$$\Delta G_p < 0$$

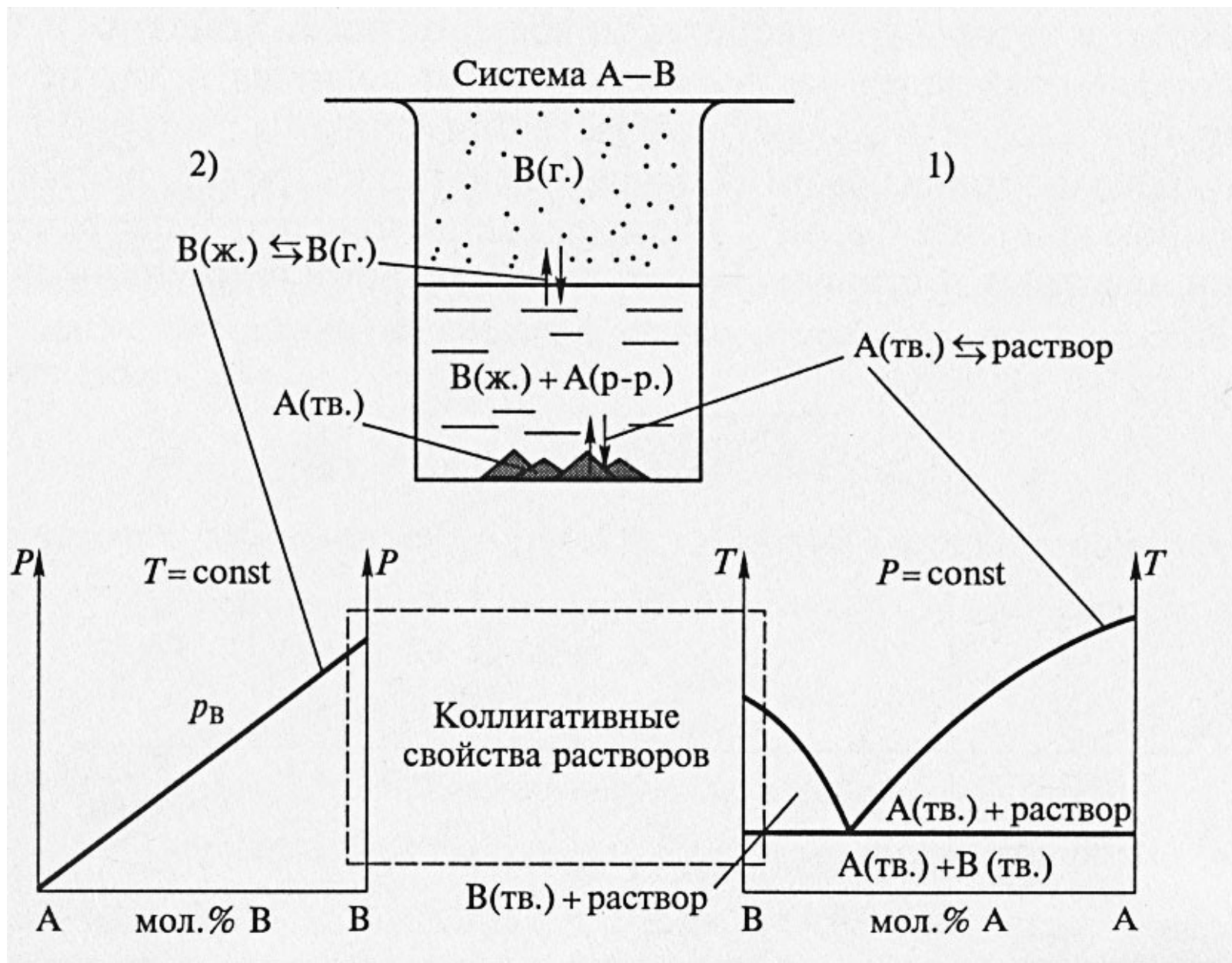
$$\Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \rightarrow T\Delta S_p > \Delta H_p$$

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

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





$\mu_{i(g)} = \mu_{i(j)}$  – 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»

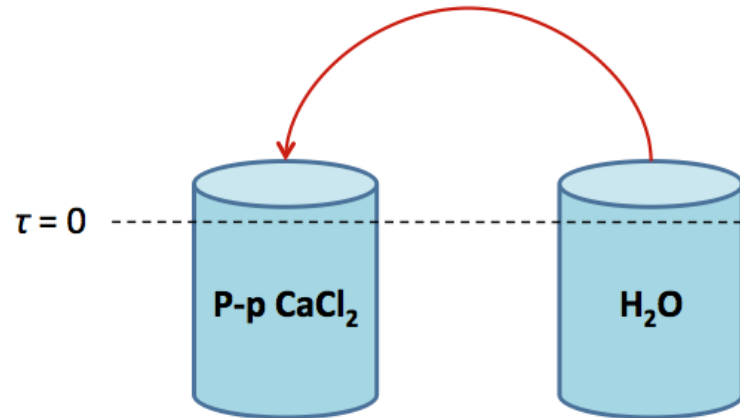
$$\mu_{i(g)}^{\circ} + RT/\ln p_{H_2O} = \mu_{i(j)}^{\circ} + RT/\ln(1-N_j)$$

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

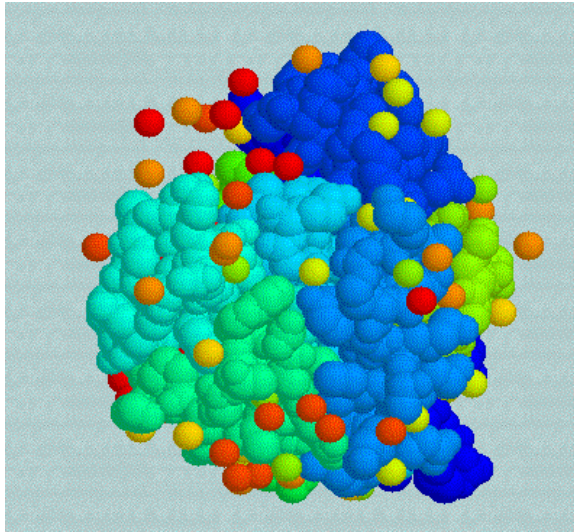


$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$$
$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$$

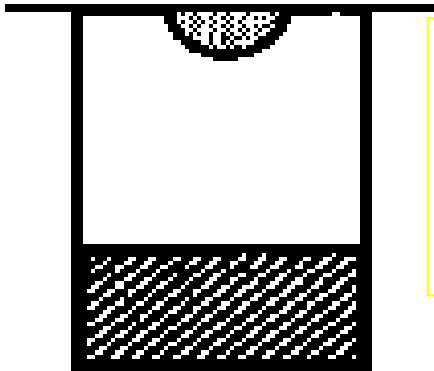
$$M = \frac{K \cdot b \cdot 1000}{B \cdot \Delta T_{\text{зам}}} = \frac{E \cdot b \cdot 1000}{B \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

- m – моляльная концентрация
- E – эбулиоскопическая константа
- K – криоскопическая константа
- b – масса растворенного вещества,
- B - масса растворителя

# Рост кристаллов лизоцима

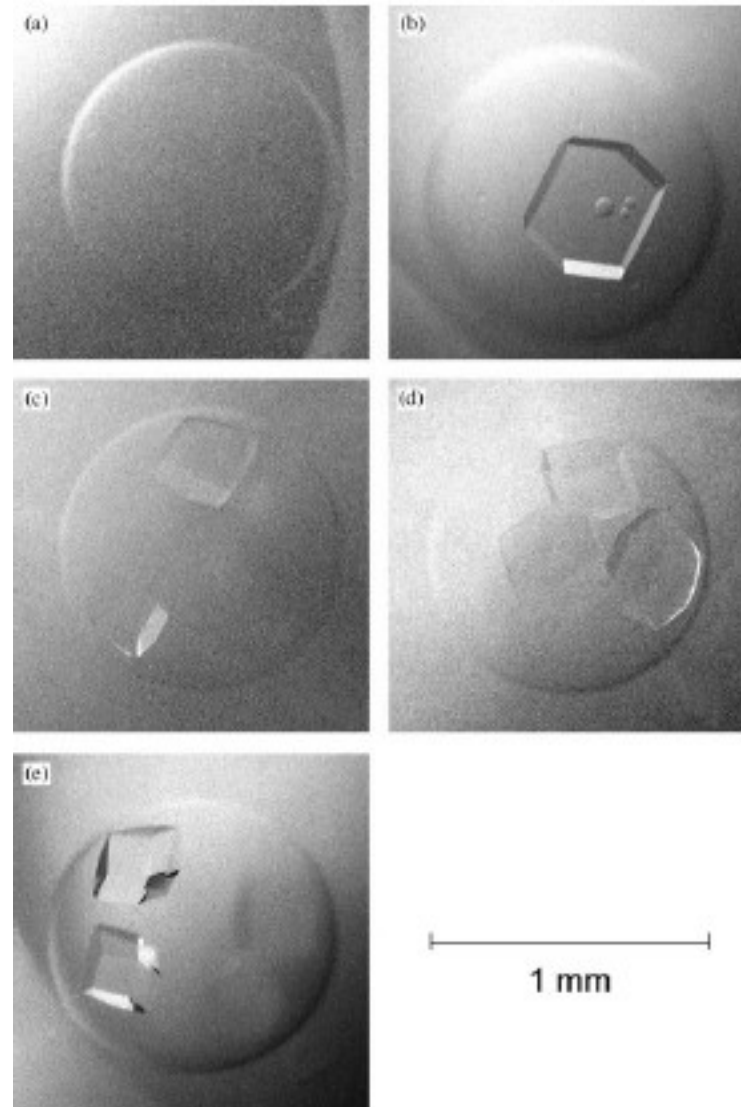


Hanging Drop  
with Protein

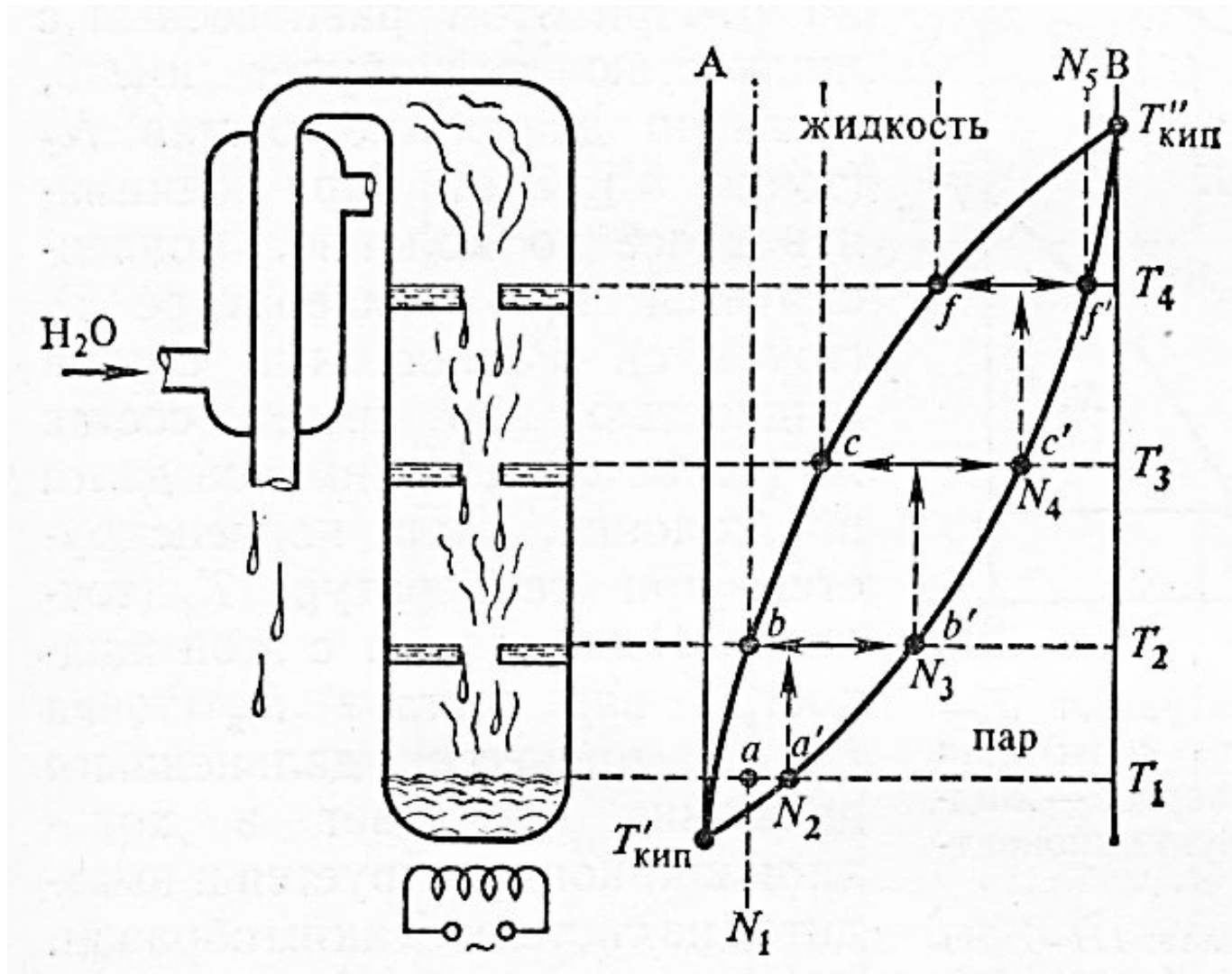


Reservoir with  
Precipitant

-Осадитель  
( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )  
-pH  
-ПАВ

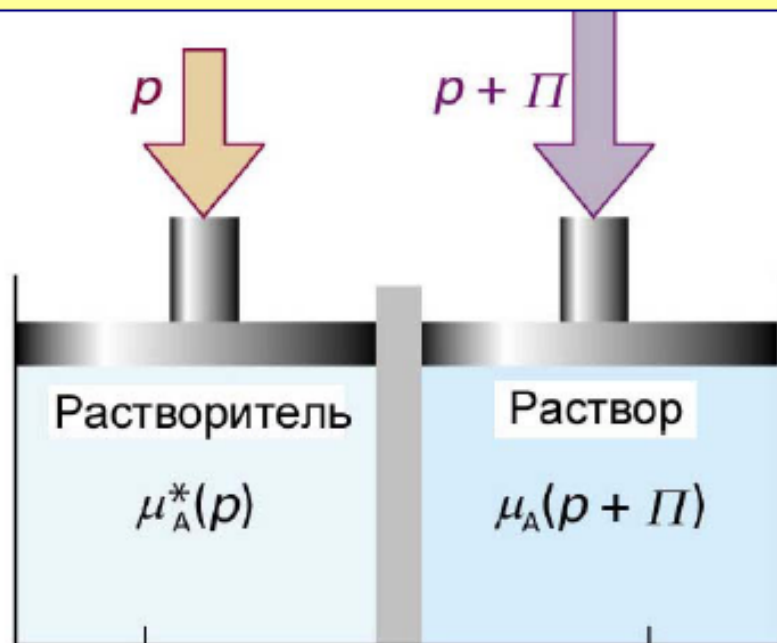


# Перегонка (ректификация)



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

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



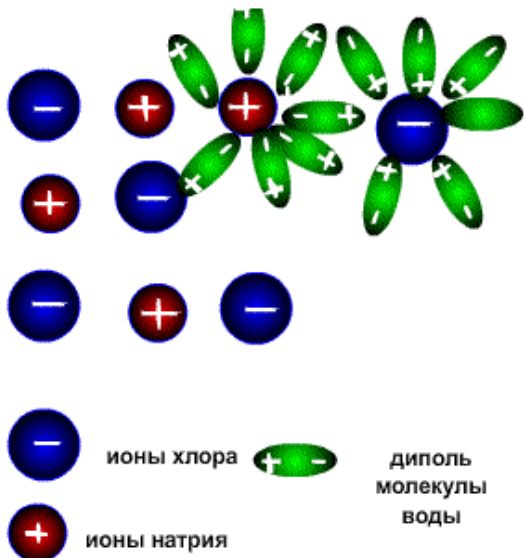
Уравнение Вант-Гоффа  
для осмотического давления

$$\Pi = cRT$$

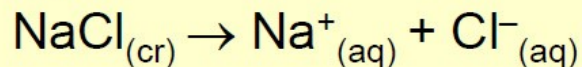
Приближения: 1) раствор – разбавленный ( $x_2 \ll 1$ );  
2) раствор – идеальный; 3) растворитель – несжимаемый.



# Электролитическая диссоциация



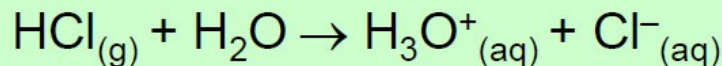
## 1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- разрушение кристаллической решетки
- гидратация ионов

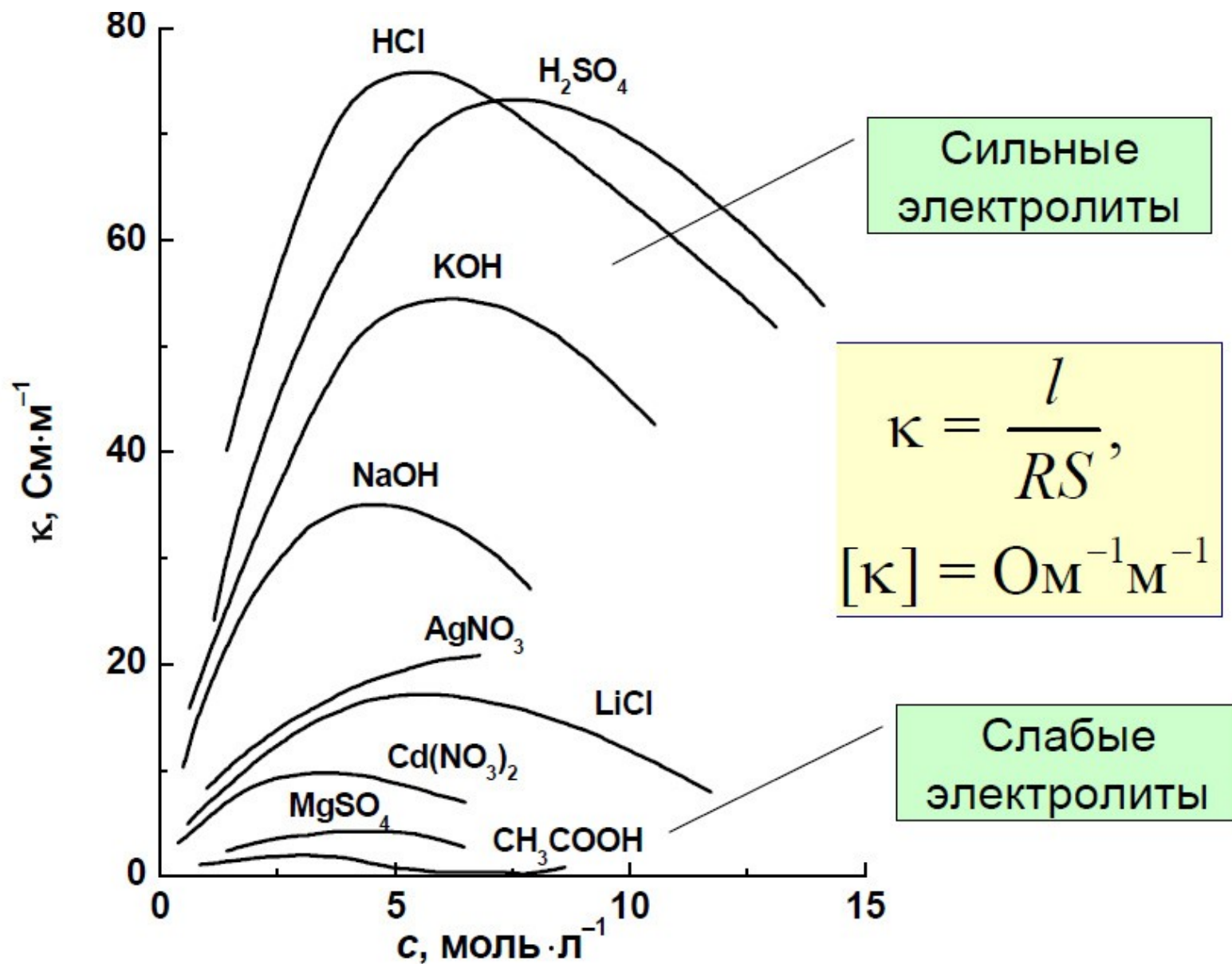
## 2. Молекулярные соединения.



- разрыв ковалентной связи
- протонирование воды
- 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 <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S, HCN, HNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HClO, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и органические кислоты
Основания	KOH, NaOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub>	растворимые: NH <sub>3</sub> , амины; нерастворимые: большинство гидроксидов металлов (Al(OH) <sub>3</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub> )
Соли	NaCl, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — почти все соли, в том числе и комплексные: $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$	HgCl <sub>2</sub> ; 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 ( $\gamma$ ), ионная сила раствора ( $I$ )	Степень диссоциации ( $\alpha$ ), 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  $\gamma$  — 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...

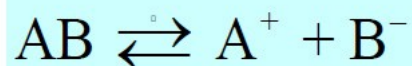


# Константа диссоциации (слабые электролиты)



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

Для бинарного электролита



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

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

# Произведение растворимости

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



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

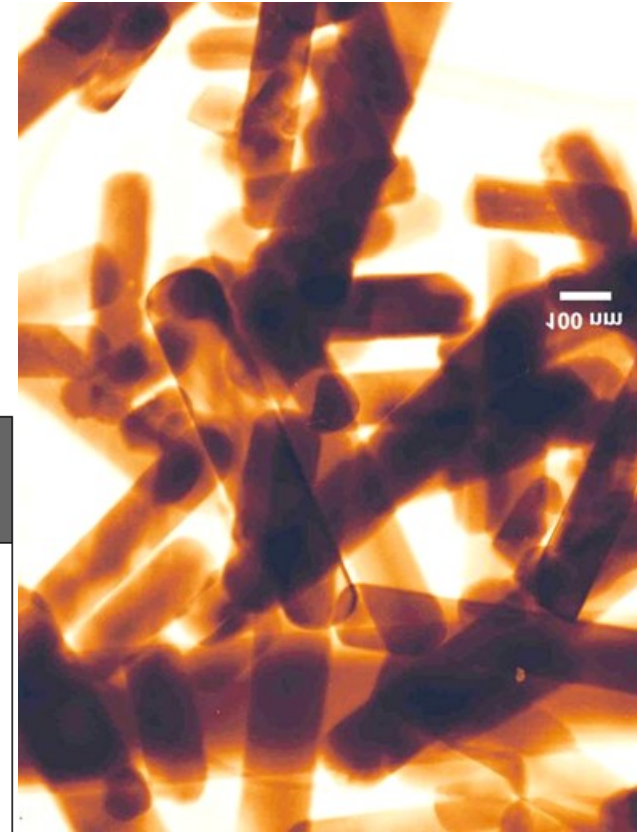
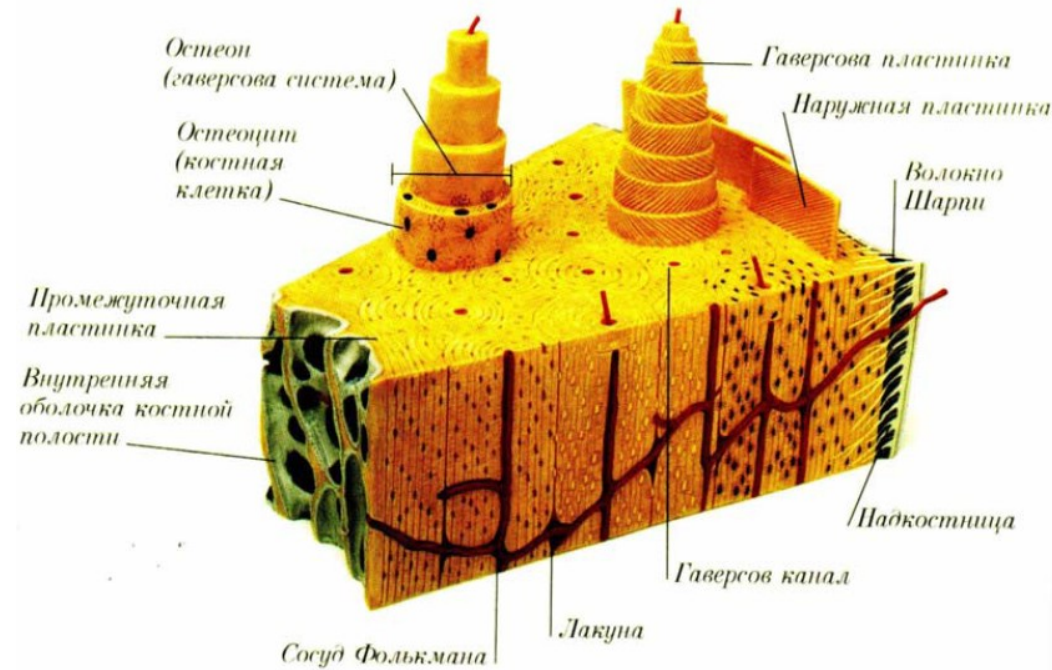
$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB_{\text{тв}}}} = C_{A^+} C_{B^-} = \text{ПР}_{AB} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \quad (1.65)$$

В этом уравнении преобразования сделаны в предположении, что  $a_{AB} = 1$ ,  $a_{(\text{ионов})} = C$ , 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:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$   
 $\Delta G = -RT \ln \text{ПР} + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$

Условие выпадения осадка:  $C'_{A^+} C'_{B^-} > \text{ПР}$   
Условие растворения осадка:  $C'_{A^+} C'_{B^-} < \text{ПР}$

# 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
$\text{CaHPO}_4$	DCP (CP)	1	2 – 4	7.02
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	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 <sub>3</sub> P)	1.5		29.5
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	TetCP (C <sub>4</sub> 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

