**Физико-химический анализ жидких систем.**

Представления о структуре однокомпонентных жидкостей в высшей мере степени неопределенные. Структура жидких растворов представляет еще более сложную проблему. Очевидно, что в этом случае в бинарной системе должен происходить постепенный переход от структуры одного компонента к структуре сольватов и затем к структуре второго компонента.

В твердых растворах полная смешиваемость компонентов происходит только тогда, когда компоненты имеют сходное пространственное расположение атомов или ионов и близкие размеры структурных единиц. При ограниченной растворимости сохраняется структура растворителя, в которую путем внедрения или замещения входят атомы или ионы растворенного вещества.

Для ФХА жидких систем особенно важен принцип непрерывности – при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, ее свойства изменяются непрерывно при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые.

Наличие разрыва на зависимости состава системы от какого-то параметра (Т, состав) или наличие разрыва на производной этого свойства означает наличие фазового превращения в системе.

Применение этого принципа для интерпретации экспериментальных данных нередко представляет существенные трудности. Известно, что любую кривую можно представить как состоящую из прямолинейных участков. Поэтому не всегда можно однозначно утверждать, что зависимость представляет непрерывную кривую.

Жидкие системы могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. В случае гомогенных систем задачей ФХА является исследование образования ассоциатов и комплексов в растворах, а также возможное изменение структуры жидкости. Эти процессы хорошо известны в твердом состоянии. Возможность существования их в жидкости следует из близости жидкости и твердого тела.

Для ФХА систем часто используется псевдомольные экстенсивные параметры. Если система состоит из (na) молей компонента А и (nb) молей компонента В, то по назначению (у) экстенсивного параметра данной системы можно рассчитать его мольное значение (Y):

Y = y/(na + nb) (16)

Если в системе происходит реакция А + В = АВ, то число молей в системе:

N = n´a + n´b + n´ab, (17)

где nґa и nґb – число молей А и В, не вступивших в реакцию. Мольное значение параметра в этом случае будет:

Y = y/(n´a + n´b + n´ab). (18)

Как правило, nґab не известно, поэтому расчет мольных свойств в системе проводится по первому уравнению (16). Тогда такие свойства называются псевдомольными.

Все свойства системы можно разделить на 3 группы:

1) Аддитивные - свойства, которые в идеальном бинарном растворе подчиняются уравнению

Y = yaСa + ybСb.

Y – свойство системы; ya и yb – свойства компонентов, Сa и Сb – концентрат компонентов; с (мольные %, вес %, объемные доли).

В зависимости от способа выражения концентрации свойства могут быть мольно-аддитивными, масс-аддитивными, или объемно-аддитивными.

2) Условно - аддитивные свойства, которые более или менее определяются по свойствам компонентов. Тогда расчет проводится по уравнению

Y = yaf(Сa) + ybf(Сb) .

Вид функции f (Ci) подбирается обычно эмпирически и в него не вкладывается обычно какой либо физический смысл.

3) Неаддитивные – свойства системы, которые не находятся в связи с величинами свойств компонентов или не имеют смысла для отдельных компонентов (теплота смешения).

При анализе зависимости состав-свойство часто используются диаграммы Δy – C, где Δy = уэксп – уадд. На этих кривых более четко выявляется аномальный ход зависимостей состав-свойство, что позволяет делать выводы о характере взаимодействий в системе.

Основные типы реакций, протекающих в жидких системах

1)Ассоциативно-диссоциативные процессы:

Ассоциированная молекула растворенного вещества Ах при растворении в растворителе S может претерпевать молекулярную диссоциацию: Ах = …хА.

Молекулярная ассоциация может быть обусловлена как электростатическим, так и диполь-дипольным взаимодействием между молекулами, входящими в состав ассоциата.

Молекула ассоциата (Ах) возникает за счет различных типов связей, наиболее часто встречаются водородные связи (Н-связи).

В основном энергия, необходимая для разрыва ассоциата, берется из химического взаимодействия между Ах и S:

Ах + m xS = x ASm.

Точное определение степени ассоциации веществ в растворе может быть большей частью проведено с помощью методов, основанных на законе Рауля. Наиболее распространенными методами являются эбуллиоскопия и криоскопия. (надежно только в разбавленной области). С повышением концентрации раствора точность методов определения степени ассоциации быстро падает. Связано это не только с несовершенством эксперимента и расчетной методикой, из-за недостаточного теоретического обоснования метода, но прежде всего с возрастанием по мере роста концентрации раствора степени неопределенности понятия “ассоциация”.

Для определения степени ассоциации индивидуальной жидкости предложено несколько методов. Часто для этой цели применяют уравнения Рамзая-Шильдса и Беннета-Митчелли, основанных на данных по поверхностному натяжению.

Определенную информацию о степени ассоциации индивидуальной жидкости можно почерпнуть из температурных зависимостей вязкости и диэлектрической проницаемости.

Весьма точная оценка ассоциативного состояния индивидуальной жидкости может быть получена при экспериментальном определении коэффициента самодиффузии, для чего применяют метод ЯМР.

Хорошие результаты оценки ассоциативного состояния индивидуальных жидкостей и концентрированных растворов дает ряд методов, основанных на изучении флуктуаций свойств с помощью релеевского расстояния света.

Тоже ИК-спектроскопия частоты ассоциированных молекул отличаются от неассоциированных, и меняются с разбавлением растворов.

2) Химическое взаимодействие между компонентами жидкой системы

Химическое взаимодействие – взаимодействие, приводящее к образованию новых химических связей. В данном случае химическая связь, когда нижний предел энергии фиксируемых взаимодействий в жидкой фазе ≈ 5 кДж/моль (т. к. этому значению отвечает энергия теплового движения молекул большинства жидкостей при 300°К).

В большом числе случаев образование раствора при смешении двух его компонентов сопряжено с образованием химического соединения

Возможно протекание реакций присоединения:

mA + nB = AmBn

Возможно протекание реакций соединения:

mA + nB = pC

Пример: реакции изотиоционатов с аминами:

C3H5NCS + C2H5NH2 → C2H5 NHCSNHC3H5.

Компоненты жидкой системы могут вступать в реакции по обменному механизму

mA + nB = pC + qD

Примером жидкофазного обменного взаимодействия могут служить реакции этерификации:

R COOH + R´OH = R COOR´ + H2O.

ФХА не позволяет при исследовании системы определить, какой именно из перечисленных типов химического взаимодействия реализуется в жидкой фазе. Поэтому перед ФХА обязательно определяют тип взаимодействия, если это заранее точно не ясно.

Одним из основных приемов интерпретации диаграммы состав-свойство в ФХА жидких систем является сопоставление экспериментальных изотерм свойства с изотермами, рассчитанными в предложении отсутствия химического взаимодействия. Понятие “система с химическими невзаимодействующими компонентами” отличается от понятия “идеальная система”, т. к. предполагает возможность после образования раствора изменения молекулярного состояния компонентов.

ФХА позволяет зафиксировать слабые химические взаимодействия с энергией порядка 0,5 кДж/моль. Однако в большинстве случаев в растворах столь слабые взаимодействия не могут быть с уверенностью обнаружены. Дело в том, что энергетические эффекты смешения соизмеримы, а часто и значительно превышают указанный порядок. Поэтому слабая энергетика химического взаимодействия не может быть выделена на фоне значительных энергетических эффектов смешения. В этих случаях говорят об отсутствии химического взаимодействия. Это приближение является оптимальным при рассмотрении процессов, протекающих в жидких, особенно двойных системах.

Определение стехиометрии и глубины протекания взаимодействий (приведенных выше) является основной задачей ФХА жидких систем.

**Ионизация продуктов присоединения**

Энергетический анализ процесса электролитической диссоциации показывает, что продукт присоединения AmBn не может непосредственно диссоциировать на ионы.

Например, присоединение R3N R1COOH не могут дать непосредственно ионы R3NH+ и R1COO-, для чего потребовалось бы затратить значительную энергию, необходимую для разрыва связи О-Н. Поэтому стадии электролитической диссоциации предшествует стадия ионизации продукта присоединения, заключающаяся в переходе атома Н от гидроксильной группы на атом азота с образованием ионной пары или ионизированного комплекса

[R3NH+] [R1COO-].

В общем виде процесс ионизации:

AmBn = [pKq+] [qLp-].

Возникновение ионизированного комплекса – необходимое, но недостаточное условие электролитической диссоциации.

Если образующийся раствор обладает недостаточно высокой электролитической проницаемостью, диссоциация может не наступить, либо будет протекать в ничтожно малой степени.

**Электролитическая диссоциация**

В средах с диэлектрической проницаемостью, достаточно высокой для того, чтобы ослабить электролитическое взаимодействие между ионами в ионном ассоциате, наступает электролитическая диссоциация:

[pKq+] [qLp-] = … pKq+ + qLp-.

В большинстве случаев в жидких системах процесс распада на ионы не проходит полностью, т. е. константа электролитической диссоциации имеет конечное значение.

Системы, в которых диссоциация протекает более менее полно (сильные минеральные кислоты – вода в области малых концентраций), исключительно редки.

Общая схема равновесий в растворах объединяет все перечисленные стадии:

mA + nB  AmBn  [pKq+][qLp-]  pKq+ + qLp-.

ФХА жидких систем позволяет исследовать стехиометрию, а в ряде случаев и глубину протекания каждой из стадий общей схемы. Приведенная схема может обрываться на любой из стадий, т. е. компоненты могут не вступать в химическое взаимодействие (обрыв на стадии а), продукт присоединения не обязательно подвергается ионизации (обрыв на стадии б), и наконец, ионизированный комплекс может не диссоциировать на ионы (обрыв на стадии в).

**Список литературы**

Петрова Е.М. Физико-химический анализ жидких систем.