



Особо чистые вещества

Лекция 1 (вводная)

10.09.2019

Вещество – вид материи, которая обладает массой покоя.

Вещества подразделяются на простые, образованные атомами одного и того же элемента, и сложные, образованные различными элементами. Сложные вещества могут иметь постоянный состав (дальтониды) или меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения, бертоллиды).

!!Химия занимается изучением веществ, организованных в атомы, молекулы, ионы, радикалы и тому подобные частицы.

Осознание чистоты вещества как понятия

*Вещество → индивидуальное вещество →
основное вещество, смесь веществ, примесь →
особо чистое вещество → высокочистое
вещество → абсолютно чистое вещество.*

Индивидуальное вещество – химическое вещество, состоящее из атомов или молекул строго определенного типа, которое по набору присущих ему свойств отличается от всех остальных известных веществ.

Изначально это понятие базируется на законе постоянства состава – закон Пруста (1806 г.), который гласит:

любое чистое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами.

Основное вещество – индивидуальное вещество, на которое в конкретном образце приходится преобладающая доля массы, объема, атомов, молекул.

Примесью является вещество, которое можно выделить из основного и свойства которого отличаются от свойств основного вещества.

Фазовая чистота – доля образца, занимаемая включениями другой фазы. Фаза – гомогенная часть термодинамически равновесной гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Особо чистые вещества – индивидуальные вещества с низким содержанием одной примеси или группы примесей.

Высокочистые вещества – индивидуальные вещества с предельно низким на данное время содержанием суммы примесей, подвергнутые целенаправленной очистке от всех примесей.

Абсолютно чистые вещества – индивидуальные вещества с нулевым содержанием примесей.

!!!!Это абстракция.

!!!Нет и не может быть абсолютно чистых веществ.

Свободная энергия Гиббса $G = G_0 + RT \ln \gamma x$,
здесь γ – коэффициент активности.

следовательно, разность энергий Гиббса для веществ, отличающихся степенью чистоты (содержанием примесей)

$$A = G_1 - G_2 = RT \ln \gamma x_1 / x_2.$$

$$\text{при } x_2 \rightarrow 0 \quad A \rightarrow \infty.$$

Особо чистые вещества можно рассматривать как предельно разбавленные растворы.

В химически чистом веществе

$$\gamma_{\text{осн}} = \text{const} \sim 1;$$

$$\gamma_{\text{прим}} = f(x_n)$$

В особо чистом веществе

$$\gamma_{\text{прим}} = \text{const}, \text{ но не равно } 1.$$

Активность a связана с общей концентрацией с формальным соотношением

$$a = fc,$$

где f - коэффициент активности. При $c \rightarrow 0$ величина $a \rightarrow c$, так что $f \rightarrow 1$, т. е. для предельно разбавленных растворов активность по числовой величине совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен единице.

Активность a не имеет физического смысла. Тем не менее можно говорить о том, что для не очень концентрированных растворов чем больше активность a отличается от концентрации c или (что то же самое по смыслу) чем больше коэффициент активности f отличается от единицы, тем сильнее свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

Химический потенциал

Химический потенциал (μ_i) - термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц. В случае системы, состоящей из i компонентов, химический потенциал определяется как приращение внутренней энергии U системы при добавлении к системе бесконечно малого количества молей i -того компонента, отнесённое к этому количеству вещества, при постоянных объёме V , энтропии S и количествах молей каждого из остальных компонентов n_j .

Виды примесей. «В каждой капле, в каждой частице можно обнаружить все или почти все химические элементы...» (В.И. Вернадский)

- 1. Генетические примеси - природные спутники элемента.*
- 2. Примеси наиболее распространенных элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Na) – присутствуют в сырье и вносятся из реактивов и окружающей среды. Их отделение – очень трудная задача.*
- 3. Лимитирующие примеси - присутствие их в концентрации выше известного предела делает вещество непригодным для употребления.*

Единой международной классификации веществ по степени чистоты не существует.

Есть два подхода:

- 1. исходя из влияния примесей на свойства веществ;**
- 2. исходя из количественного содержания примесей.**

- *Препарат* – это соединение или (смесь соединений), применяемых для исследований и в анализе.**
- *Реактивы* – это в принципе то же самое, но они регламентированы Росстандартом, в котором установлены допустимые количества примесей и методы их контроля.**

По степени чистоты, процентному содержанию основного вещества и содержанию допустимых примесей реактивы классифицируются следующим образом:

- *Чистый, «Ч»* – содержание основного вещества 98%; температура плавления может отклоняться на 1 – 3° С от справочного значения; нелетучий остаток составляет 0.1 – 0.5%.
- *Чистый для анализа, «ЧДА»* – содержание основного вещества 99%; содержание отдельных примесей лимитируется.
- *Химически чистый, «ХЧ»* – содержание основного вещества выше 99%; содержание отдельных примесей находится на уровне 10^{-3} – 10^{-5} %; содержание нелетучего остатка для жидких реактивов – до 0.1%.

Особо чистый, «ОСЧ» – содержание примесей – от 10^{-5} до $10^{-9}\%$.

1 процент – 1 частица на 100 частиц – 1%

1 промилле – 1 частица на 1000 частиц – 0.1%

1 ppm (part per million) – $10^{-4}\%$

1ppb (part pro billion) – $10^{-7}\%$

1ppt (part pro trillion) – $10^{-10}\%$

Мольная доля – это концентрация, выраженная отношением числа молей вещества к общему числу молей всех веществ, содержащихся в смеси.

Чувствительность (%%) физико-химических методов, применяемых для анализа веществ высокой чистоты

Спектрофотометрический	$10^{-3} - 10^{-4}$
Полярографический	$10^{-3} - 10^{-6}$
Спектральный	$10^{-3} - 10^{-5}$
Пламенная фотометрия	$10^{-3} - 10^{-4}$
Изотопное разбавление	$10^{-3} - 10^{-4}$
Люминесцентный	$10^{-3} - 10^{-5}$
Кинетический	$10^{-5} - 10^{-7}$
Радиоактивный	$10^{-6} - 10^{-8}$
Масс-спектральный	$10^{-6} - 10^{-8}$
Атомно-абсорбционная спектроскопия	$10^{-5} - 10^{-6}$

Литература

1. Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ // М.: Высшая школа, 1981. – 156 с.
2. Золотов Ю. А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов, М., 1982.
3. Чурбанов М.Ф., Вельмузов А.П. Химия высокочистых неорганических веществ / Учебное пособие. 2015. Нижний Новгород. 170 с.