

Общая и неорганическая химия
ЛЕКЦИИ

Лекция 4. **Агрегатные состояния вещества.**

Многокомпонентные системы. Растворы неэлектролитов.

Агрегатные состояния вещества

Многие вещества могут, в зависимости от внешних условий (температура, давление), находиться в трех **агрегатных состояниях** – твердом, жидком и газообразном.

Простейшее определение:

газы не имеют постоянных объема и формы при постоянной температуре;

жидкости имеют постоянный объем, но форма зависит от сосуда;

твердые вещества имеют постоянную форму и объем.

Наиболее проста теория (и математическое описание) газового состояния. При “нормальных условиях” (0°C или 273,15 К и 1 атм. или 101325 Па) большинство газов вполне удовлетворительно описываются уравнением состояния **идеального газа** (уравнение Клапейрона^[1]-Менделеева):

$$pV = nRT$$

Идеальный газ состоит из частиц (молекул), представляющих собой абсолютно твердые упругие шарики бесконечно малого размера, взаимодействием между которыми (кроме редких упругих столкновений) можно пренебречь. Для многих приближительных расчетов и решения учебных задач используется следствие из закона Авогадро – при н.у. 1 моль газа ($6,022 \cdot 10^{23}$ молекул) занимает объем, равный 22,4 л.

Для реальных газов используют уравнения состояния с поправками, учитывающими собственный размер молекул и взаимодействие между ними. Во многих случаях достаточно приближенного уравнения Ван-дер-Ваальса^[2]:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

a/V^2 – поправка, учитывающая взаимное притяжение молекул (“внутреннее давление”)

b – поправка, учитывающая собственный объем молекул и их взаимное отталкивание.

Реальные молярные объемы некоторых газов при н.у.:

Водород	22,428 л
Гелий	22,424 л
Аммиак	22,400 л
Азот	22,408 л
Кислород	22,392 л
Углекислый газ	22,261 л
Хлороводород	22,253 л

¹. Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799-1864) - французский физик и инженер, в 1834 г. вывел уравнение состояния идеального газа, которое обобщил в 1874 г. Д.И.Менделеев

². Иоханнес Дидерик Ван дер Ваальс (1837-1923) - нидерландский физик, в 1873 г. вывел уравнение состояния реального газа

Теория **жидкостей** разработана гораздо хуже, чем газов, поскольку свойства жидкостей зависят от геометрии и полярности взаимно близко расположенных молекул. Кроме того, отсутствие определенной структуры жидкостей затрудняет их формализованное описание – в большинстве учебников жидкостям уделено гораздо меньше места, чем газам и твердым кристаллическим веществам.

Между жидкостями и газами нет резкой границы – она полностью исчезает в *критических точках*. Для каждого газа известна температура, выше которой он не может быть жидким ни при каком давлении; при этой *критической* температуре исчезает граница (мениск) между жидкостью и ее насыщенным паром. Существование критической температуры (“температуры абсолютного кипения”) установил Д.И.Менделеев в 1860 г.

Критические параметры (t_k , p_k , V_k) некоторых веществ

Вещество	t_k , °C	p_k , атм	V_k , см ³ /моль	$t_{\text{плав}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C
He	-267,9	2,26	57,8	-271,4	-268,94
H ₂	-239,9	12,8	65,0	-259,2	-252,77
N ₂	-147,0	33,54	90,1	-210,01	-195,82
O ₂	-118,4	50,1	78	-218,76	-182,97
CH ₄	-82,1	45,8	99,0	-182,49	-161,58
CO ₂	+31,0	72,9	94,0	-56,16	-78,48(субл)
NH ₃	132,3	111,3	72,5	-77,76	-33,43
Cl ₂	144,0	76,1	124	-101,0	-34,06
SO ₂	157,5	77,8	122	-75,48	-10,02
H ₂ O	374,2	218,1	56	0,0	100,0

Твердые кристаллические вещества обладают упорядоченной структурой с повторяющимися элементами, что позволяет исследовать их методом дифракции рентгеновских лучей (метод рентгеноструктурного анализа, используется с 1912 г.) [3]. Твердые вещества плавятся при фиксированной температуре. Они достаточно подробно описаны в рекомендованных учебниках [4].

Стеклообразное состояние – твердое аморфное состояние вещества, которое получается в результате глубокого переохлаждения жидкости. Это состояние неравновесно, однако стекла могут существовать длительное время. Размягчение стекла происходит в некотором диапазоне температур – интервале стеклования, границы которого зависят от скорости охлаждения. С увеличением скорости охлаждения жидкости или пара возрастает вероятность получения данного вещества в стеклообразном состоянии. Стекла текут, хотя и очень медленно [5].

Лауреаты "шнобелевской" (Ig Nobel Prize (от английского ignoble - "постыдный", "позорный")) - за самые бесполезные и абсурдные научные исследования

³. теорию метода разработал нем. физик Макс Феликс Теодор фон Лауэ (1879-1960), первый анализ структуры (сфалерита ZnS) выполнили Генри Брэгг (1862-1942) и Лоуренс Брэгг (1890-1971).

⁴. Общая химия под ред. Соколовской Е.М. и Гузея Л.С., М., 1989

Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. - издание 15 и следующие. - Л., 1983

⁵ Лауреаты "шнобелевской" (Ig Nobel Prize (от английского ignoble - "постыдный", "позорный")) премии 2005: <http://www.newsru.com/world/07oct2005/ignobel.html#1>
(<http://www.anekdot.ru/a/an0510/o051008;10.html>)

и достижения.) премии 2005: ФИЗИКА: Премию получил Университет Квинсленда в Австралии, специалисты которого начиная с 1927 года ведут наблюдения за тем, как кусок смолы, которая теоретически является жидкостью, однако ведет себя как твердое вещество, капает через воронку – со скоростью одна капля каждые девять лет. Странно, что это единственное исследование данного типа сочли абсурдным.

В конце 60-х годов XX века получены аморфные металлы (металлические стекла) – для этого потребовалось охлаждать расплавленный металл со скоростью $10^6 - 10^8$ град/с. Большинство аморфных металлов и сплавов кристаллизуются при нагреве свыше 300°C . Одно из важнейших применений – микроэлектроника (диффузионные барьеры на границе металл-полупроводник) и магнитные накопители (головки ЖМД). Последнее – благодаря уникальной магнитомягкости (магнитная анизотропия меньше на два порядка, чем в обычных сплавах) [6].

Жидкокристаллическое состояние – промежуточное между кристаллическим и жидкостью. Жидкие кристаллы обладают одновременно текучестью и анизотропией (оптической, электрической, магнитной). Иногда это состояние называют *мезоморфным (мезофазой)* – из-за отсутствия дальнего порядка.

Особые качества жидких кристаллов были открыты австрийским ботаником Фридрихом Райницером в 1888 г. Прошло 85 лет, прежде чем их свойства нашли коммерческое применение. В 1973 г. японская компания Sharp Electronics выпустила первое изделие с ЖК-панелью: электронный калькулятор с цифровым дисплеем [7].

Верхний предел существования – *температура просветления* (изотропная жидкость).

Термотропные (*мезогенные*) ЖК существуют выше определенной температуры. Типичные – цианобифенилы.

Лиотропные – при растворении, например, водные растворы мыл, полипептидов, липидов, ДНК...

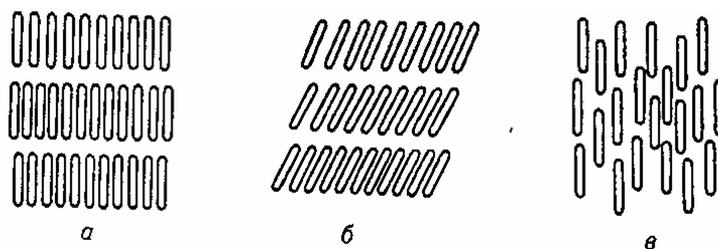


Рисунок 1. Структура смектических (а и б) и нематических (в) жидких кристаллов [8].

6. Золотухин И.В. Аморфные металлы В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. - М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. - 328 с.

7. PC-magazine Алфред Пур Плоскопанельные дисплеи: методы изготовления <http://www.pcmag.ru/?ID=183791>

8. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Большая Российская энцикл., 1998.

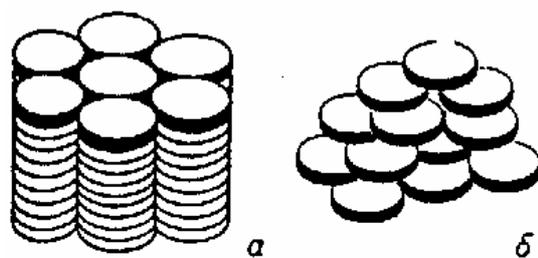


Рисунок 2. Структура дискотических жидких кристаллов:
а – колончатая фаза; б – нематическая фаза.

Смектические ЖК расположены слоями, *нематические* сохраняют только ориентацию при беспорядочном расположении центров тяжести молекул. *Холестерические* ЖК образуют слои, с поворотом слоев (ориентаций молекул) на определенный угол друг относительно друга.

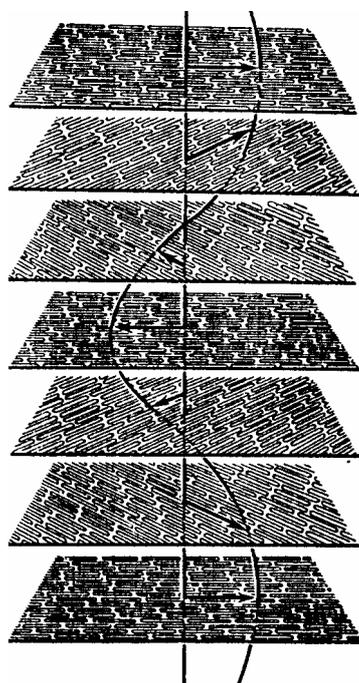


Рисунок 3. Структура холестерических жидких кристаллов.

Жидкие кристаллы открыты в 1888 г. Ф.Рейнитцером и О.Леманом.

Студни – системы полимер-растворитель, характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения. Иногда используют термин “гели”, который в коллоидной химии обозначает скоагулированные золи.

Наиболее важны студни на основе сетчатых полимеров с разной степенью поперечной сшитости.

При изменении температуры и давления возможен *синерезис* – отделение части жидкости.

Студни на основе сополимеров акриловой кислоты и акриламида используют для создания мембран с регулируемой проницаемостью, депо для лекарств в организме, в качестве сорбентов (в средствах гигиены) и как модели в биологических

исследованиях [9]. Сильная адсорбция воды (несколько сотен граммов на грамм полимера) обусловлена наличием в геле свободных противоионов, которые не покидают его структуру из-за электростатического притяжения, но стремятся окружить себя многими слоями полярных молекул воды.

Если в системе есть реальные *поверхности раздела*, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется **гетерогенной** (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется **гомогенной** (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений.

Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой распределена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

Грубодисперсные системы имеют размеры частиц выше 1 мкм, (удельная поверхность не более 1 м²/г), тонко(высоко)дисперсные или *коллоидные* системы содержат частицы от 1 нм до 1 мкм (удельная поверхность – сотни м²/г).

По агрегатному состоянию делят на:

газодисперсионные – аэрозоли (дымы, пыли, туманы), порошки, волокнистые материалы;

жидкодисперсионные с твердой дисперсной фазой – грубодисперсные суспензии и пасты, высокодисперсные золи и гели;

жидкодисперсионные с жидкой дисперсной фазой – грубодисперсные эмульсии, высокодисперсные эмульсии и латексы;

жидкодисперсионные с газовой дисперсной фазой – грубодисперсные газовые эмульсии и пены;

твердодисперсионные – например, рубиновые стекла, минералы типа опала, микропористые материалы.

Золи (нем. ед.ч. Sol) (лиозоли, коллоидные растворы) – высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы золя вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют **мицеллами**. Размер частиц лиозоля в пределах 10⁻⁷ – 10⁻⁵ см.

Мицеллы *лиофильных* зелей состоят из дифильных (например, состоящих из гидрофильной и гидрофобной части) молекул, которые находятся в

⁹. Хохлов А.Р. Восприимчивые гели СОЖ, № 11,1998 <http://en.edu.ru/db/journals/article/2494/2494.pdf>

термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами. Пример – мыло в воде.

Лиофобные золи неравновесны и требуют стабилизации. Пример мицеллы лиофобного золя бромида серебра:



Еще версия терминологии [10]:

Золь – коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а **гель** – с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами; **суспензия** – грубодисперсная система с относительно малой, а **паста** – большой концентрацией дисперсной фазы.

Растворы неэлектролитов

Раствор – гомогенная многокомпонентная система. Для веществ с близкими свойствами и неограниченной взаимной растворимостью понятия “*растворитель*” и “*растворенное вещество*” относительны. Например, для системы этиловый спирт – пропиловый спирт растворителем будет считаться тот компонент, количество которого существенно больше. Если в системе присутствует вода, то часто растворителем называют именно ее. При ограниченной взаимной растворимости растворителем считают тот компонент, структуру которого сохраняет раствор.

Растворимость вещества называется его максимально возможная, равновесная при данной температуре концентрация. В большинстве таблиц она задается в граммах вещества, содержащегося в 100 г растворителя.

Раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом, называется *насыщенным*. Насыщенный раствор представляет собой гетерогенную систему.

Наиболее часто используемые способы выражения концентрации растворов: *массовая доля* (часто в виде процентной концентрации) – отношение массы вещества к массе раствора:

$$\omega = m_{\text{вещества}}/m_{\text{раствора}} (*100\%);$$

молярная концентрация C – количество вещества (число молей) ν в литре раствора:

$$C = \nu_{\text{вещества}}/V_{\text{р-ра}};$$

моляльная концентрация C_m – количество вещества (число молей) ν , приходящееся на 1 кг растворителя:

$$C_m = \nu_{\text{вещества}}/m_{\text{растворителя}}$$

Простейшая *модель раствора* может быть представлена двумя наборами шариков – мелких, моделирующих молекулы растворителя, крупных, моделирующих молекулы (частицы) растворенного вещества (рис. 4):

¹⁰. Общая химия: Учебник/Под.ред. Е.М.Соколовской и Л.С.Гузея. - 3-е изд. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. - 640 с., с.25



Рис. 4

На основе такой модели можно описать некоторые важные свойства разбавленных растворов неэлектролитов [11].

Рассмотрим *первую систему*.

Сосуд с чистой водой перегородили на две половинки полупроницаемой мембраной – маленькие молекулы воды могут проникать сквозь поры в мембране, а большие молекулы сахара не могут. Потом в правую половину сосуда насыпали сахара (рис. 5).

- Как изменится скорость проникновения воды слева направо?
- Как изменится скорость проникновения воды справа налево?
- Что мы будем наблюдать через некоторое время?

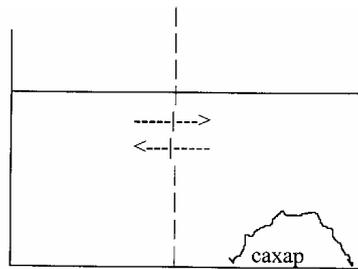


Рис. 5

Решение: обе скорости перехода воды уменьшаются, но справа (где сахар) уменьшается сильнее – молекулы сахара эффективнее “затыкают” отверстия снаружи (справа).

За счет чего выравниваются скорости перехода молекул воды? Уровень справа поднимется, и давление увеличит скорость перехода справа налево (рис. 6):

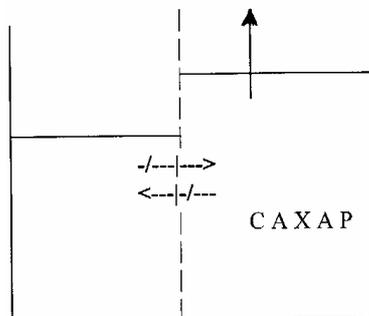


Рис. 6

Явление это называется **осмосом** (от греч. “осмос” – толчок, давление) ¹². В 1887 г. Вант-Гофф вывел формулу для осмотического давления [13]:

¹¹. Приведенные ниже примеры задач на перенос через поверхность раздела фаз составлены старшим преподавателем СУНЦ МГУ А.М.Галиным

$$\pi = CRT$$

Для расчетов удобно пользоваться величиной газовой постоянной $R = 0,082 \text{ л*атм}$.

При н.у. осмотическое давление 0,06 М раствора сахарозы составляет 1,34 атм, а условный “объем моля” (по аналогии с идеальным газом) $\pi/C = 22,3$; для более концентрированного 1 М раствора давление составляет 24,8 атм, а “объем моля” тоже будет тогда 24,8 (по формуле Вант-Гоффа получается 22,4) [14].

Тканевые жидкости млекопитающих имеют $\pi = 6,7-8,1$ атм, клеточный сок у растений от 2 атм у болотных до 45 атм у степных. При таких величинах становится понятно, почему хрупкие травинки ломают асфальт. Осмотическое давление крови человека при 37°С составляет 7,7 атм (780 кПа); такое давление имеет физиологический раствор (0,9% хлорида натрия)..

Рассмотрим *вторую систему* в рамках той же простейшей модели.

В сосуде, содержащем воду и лед, поддерживается постоянная температура 0° С. Потом в сосуд насыпали поваренную соль.

- Как изменится скорость растворения льда?
- Как изменится скорость кристаллизации воды?
- Что будет наблюдаться, если и после добавления соли температуру 0° С будут продолжать поддерживать? (рис. 7)

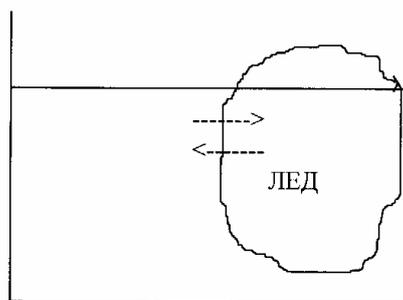
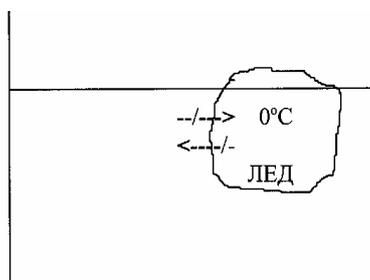


Рис. 7

Решение: стрелки, обозначающие межфазные переходы молекул воды, снова неравномерно уменьшатся. При 0° С лед будет растворяться, поскольку фактором восстановления равновесия является сама температура – она при отсутствии термостатирования понижается из-за продолжающегося таяния льда ($Q_{\text{плавл.}} = 330 \text{ Дж/г}$) (рис. 8):



¹². Термин ввел французский биолог Анри Дютроше (1776-1847) в 1826 г. Систематические измерения осмотического давления выполнил в 1877 г. немецкий химик и ботаник Вильгельм Пфеффер (1845-1920).

¹³. В 1901 г. первую Нобелевскую премию по химии получил нидерландский ученый Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852-1911) - "за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах".

¹⁴. Киреев В.А. Краткий курс физической химии - М.: "Химия", 1970. - 640 с., с.30

Рис. 8

Если в системе хлорид натрия-вода содержится 22,4% по массе NaCl, то она будет жидкой до $-21,2^{\circ}\text{C}$. Раствор с 30,22% по массе хлорида кальция замерзает при $-49,8^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, растворенное вещество влияет на температуру замерзания растворителя. Это второй закон Рауля – повышение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

Определение молекулярной массы по понижению температуры плавления при известной массе растворенного вещества в 1000 г растворителя называется **криоскопией** ^[15].

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_{\text{м}} = K(g/1000)/MG$$

$C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация;

g – масса вещества, растворенного в G граммах растворителя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

K – криоскопическая константа растворителя (для воды 1,853)

В рамках той же модели рассмотрим *третью систему*.

Замкнутый термостатируемый сосуд частично заполнен водой, остальную его часть занимают только пары воды. Потом в сосуд бросили поваренную соль.

- Как изменится скорость испарения воды?
- Как изменится скорость конденсации воды?
- Как изменится давление в сосуде?

Температура все время постоянна (рис. 9):

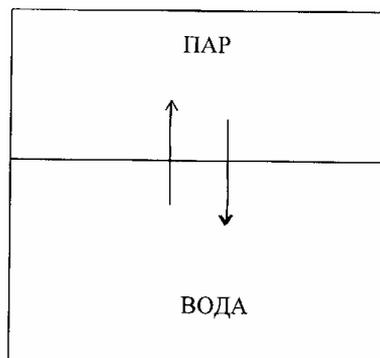


Рис. 9

Решение: стрелки, обозначающие межфазные переходы молекул воды, снова неравномерно уменьшатся. Равновесие восстановится за счет понижения давления в системе. Давление пара над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем. Первый **закон Рауля** (1882 г.) – парциальное давление над раствором прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$(p_0 - p_1)/p_0 = N$$

N – мольная доля растворенного вещества, соответствует соотношению количеств модельных “шариков-молекул” (рис. 4)

p_0 – давление пара чистого растворителя, p_1 – давление пара раствора.

По этой причине температура кипения раствора выше, чем растворителя (при том же давлении). Применение – стакан с солью между оконными рамами предохранит стекла от запотевания.

¹⁵. Метод предложил в 1885 г. французский физик и химик Франсуа Мари Рауль (1830-1901)

Определение молекулярной массы по повышению температуры кипения при известной массе растворенного вещества в 1000 г растворителя называется **эбуллиоскопией**:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_m = E(g1000)/MG$$

C_m – моляльная концентрация;

g – масса вещества, растворенного в G граммах растворителя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

E – эбуллиоскопическая константа растворителя (для воды 0,51)

Общий вывод: мы рассмотрели три варианта установления равновесия в системе чистый растворитель – раствор.

Во всех случаях никакие переходы частиц растворителя **не ускоряются**, а только замедляются, но неравномерно. При стремлении систем к равновесию достигаются значительные эффекты (осмотическое давление, изменение температуры замерзания и кипения).

Перечисленные выше эффекты можно описать, пользуясь **фазовыми диаграммами**. Подробный анализ фазовой диаграммы воды с точки зрения правила фаз хорошо изложен профессором О.С.Зайцевым [16].

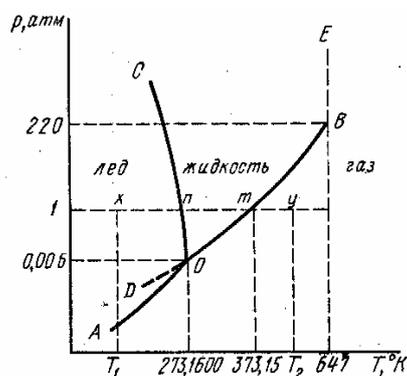


Рис.10 Фазовая диаграмма воды при умеренных давлениях [17].

Точка О – *тройная точка* равновесия газообразного, жидкого и твердого состояний воды. Точка В – *критическая точка* воды. Кривая ОД соответствует переохлажденной воде.

Методы криоскопии и эбуллиоскопии фактически являются следствием из закона Рауля, что можно отразить на фазовой диаграмме воды (рис.11).

¹⁶. Зайцев О.С. Вода и диаграмма состояния воды <http://him.1september.ru/2003/28/22-1.htm>

¹⁷. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. Учеб. пособие для вузов. - М.: "Высш. школа", 1974. - 341 с., с.108

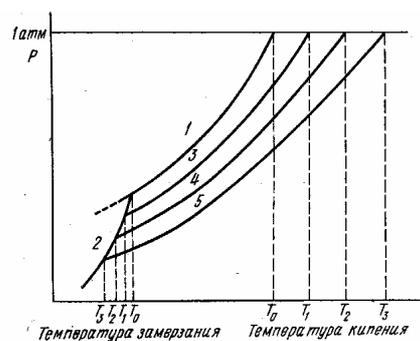


Рис. 11 Изображение зависимости давления пара от температуры [18].
 1 – кривая для чистого жидкого растворителя; 2 – кривая для чистого твердого растворителя; 3, 4, 5 – давление пара растворителя над растворами с увеличивающейся концентрацией нелетучего вещества.

Если раствор состоит из двух летучих компонентов, его можно разделить на составляющие посредством **перегонки**. Суть процесса в простейшем случае (закон Рауля соблюдается для обоих компонентов во всем диапазоне концентраций) отображена на рис. 12.

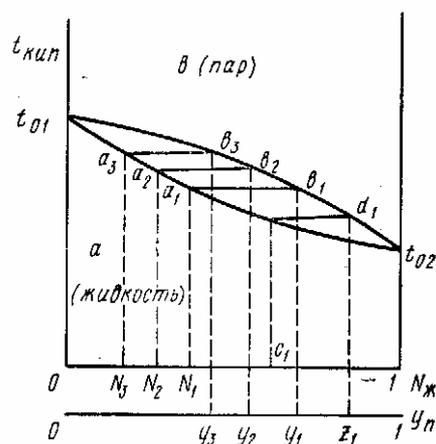


Рис. 12 Зависимость температуры кипения жидкого раствора от состава жидкости N и состава пара Y [19].

При нагревании до кипения (точка a_1) раствора состава N_1 первая порция пара будет иметь состав, соответствующий точке b_1 , т.е. Y_1 . Полученный конденсат будет обогащен более летучим компонентом, а остающийся раствор обогатится менее летучим компонентом. При последовательных шагах от точек с индексом 1 до точек с индексом 3 и далее влево мы получим почти чистый малолетучий компонент и сконденсированные фракции пара, обогащенные летучим компонентом. Повторяя процедуру с конденсатом пара, можно в итоге разделить раствор на чистые компоненты.

В реальных системах часто наблюдаются отклонения от закона Рауля, и на диаграммах температура кипения - состав возникают максимумы и минимумы. Они соответствуют случаю, когда состав пара и жидкости одинаков (нет промежутка ab); смеси, кипящие при постоянной температуре, называются **азеотропными**. Наиболее

18. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики, с.283

19. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики, с.27

известная азеотропная смесь – этанол-вода, кипит при $78,17^{\circ}\text{C}$, содержит 96% этанола, в то время как чистый этанол (100%) кипит при $78,3^{\circ}\text{C}$. Такую смесь нельзя разделить перегонкой, и для получения 100%-ного безводного спирта используют другие методы.

Правило фаз сформулировал Дж.У.Гиббс в 1876 г.

Для системы, находящейся в равновесии, сумма числа фаз (Φ) и числа степеней свободы (S) больше числа компонентов (K) на 2:

$$\Phi + S = K + 2$$

На фазовой диаграмме воды (рис.10) есть точка тройная точка O , в которой число степеней свободы $S = 0$. В этой точке присутствуют все три фазы в однокомпонентной системе. Одной степени свободы соответствует кривая OB , разделяющая две фазы – в системе можно менять либо температуру, либо давление (второй параметр зависит от первого). В однофазном поле, например поле жидкости COB , можно независимо менять и температуру, и давление – система имеет две степени свободы.