

**Агрегатные состояния вещества.
Многокомпонентные системы.
Растворы неэлектролитов.
Растворы электролитов (1).**

Лекция №4 курса

«Общая и неорганическая химия»

для биоинженеров и биофизиков

Агрегатные состояния вещества

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.



Газы

Уравнение состояния **идеального газа**
(уравнение Клапейрона-Менделеева):

$$pV = nRT$$

Приближенное уравнение Ван-дер-Ваальса:

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

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

Критические параметры (t_k , p_k , V_k) некоторых веществ

Вещество	t_k , °C	p_k , атм	V_k , см ³ /моль	$t_{\text{плавл}}$ °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

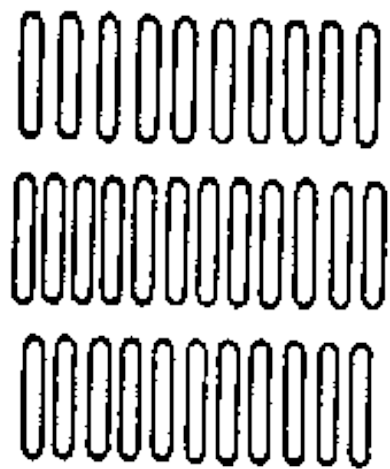
Конденсированные состояния вещества

Твердые кристаллические вещества обладают упорядоченной структурой с повторяющимися элементами. Твердые вещества плавятся при фиксированной температуре.

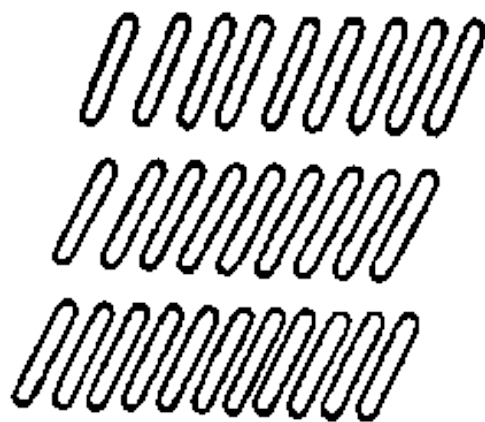
Стеклообразное состояние – твердое аморфное состояние вещества, которое получается в результате глубокого переохлаждения жидкости. Это состояние **неравновесно**, однако стекла могут существовать длительное время. Размягчение стекла происходит в некотором диапазоне температур – интервале стеклования, границы которого зависят от скорости охлаждения.

Жидкокристаллическое состояние – промежуточное между кристаллическим и жидкостью. Жидкие кристаллы обладают одновременно текучестью и анизотропией (оптической, электрической, магнитной).

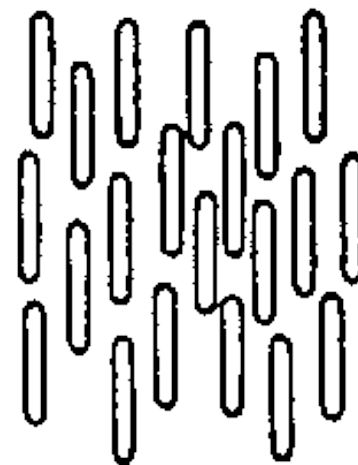
Структура смектических (а и б) и нематических (в) жидких кристаллов



а

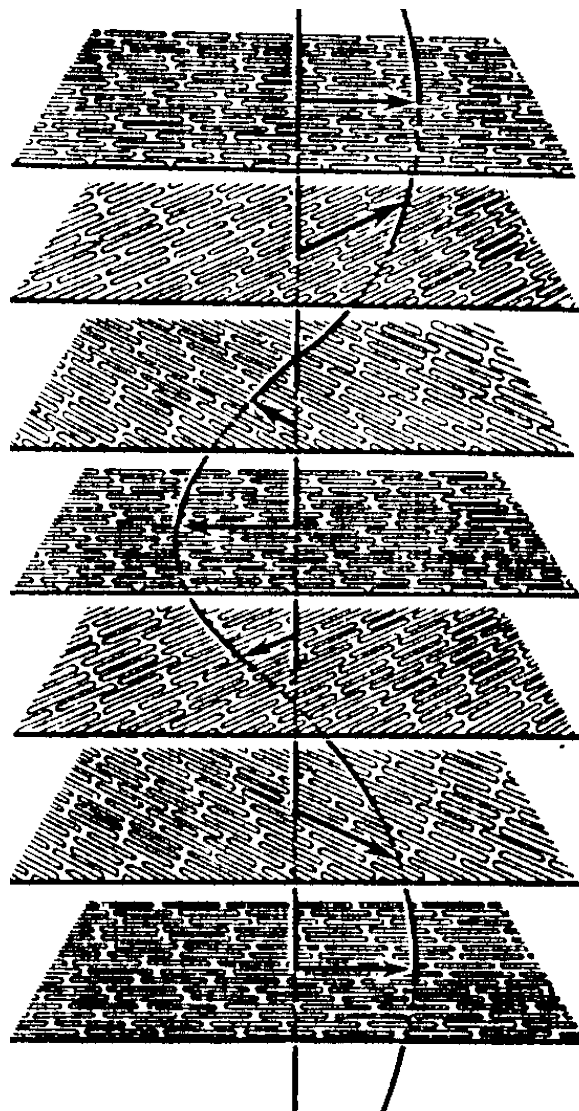


б



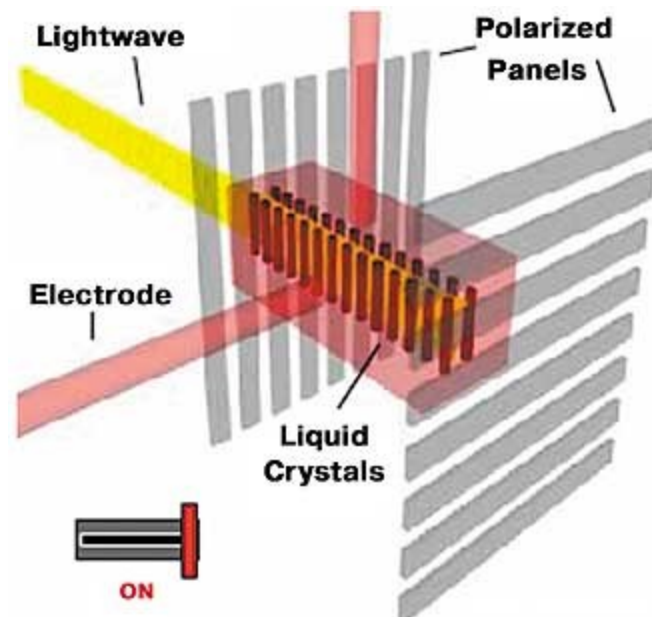
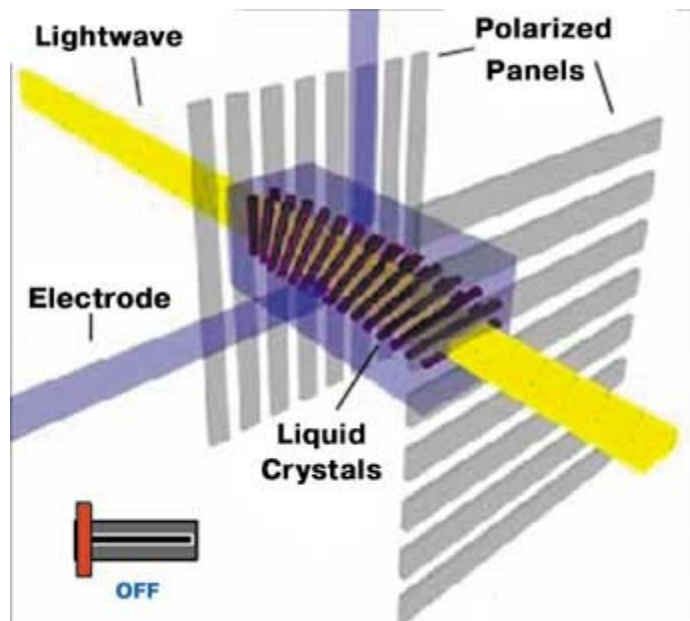
в

Структура холестерических жидких кристаллов



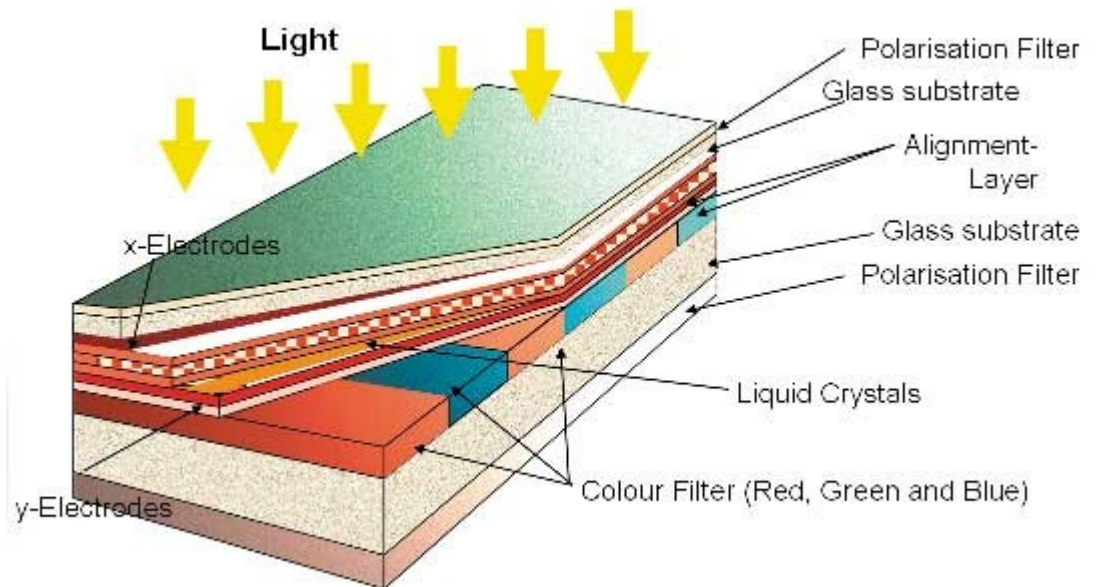
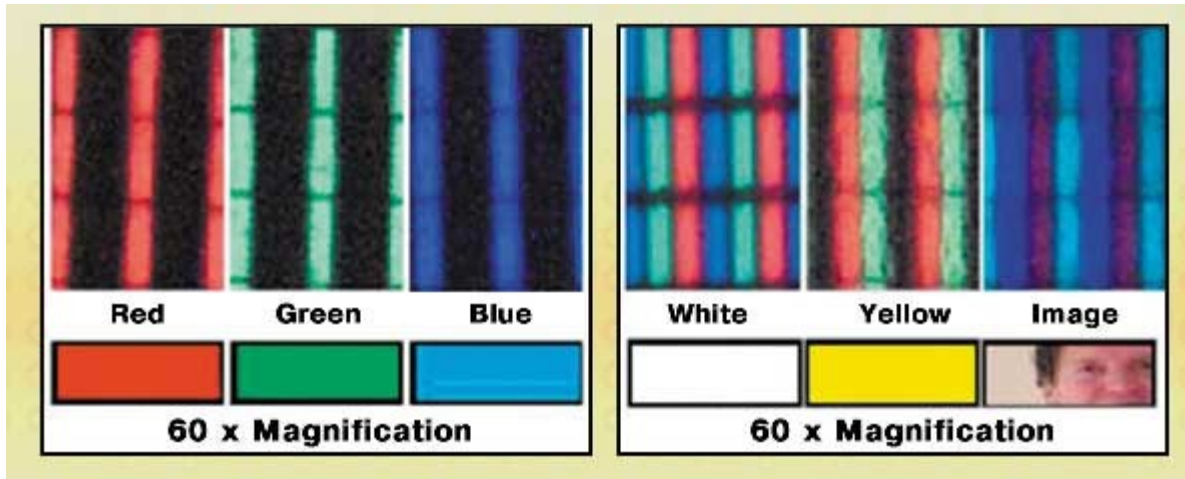
Принцип работы ЖК-дисплея

1. «Распрямление» холестерического ЖК электрическим полем



Принцип работы ЖК-дисплея

2. Формирование цветов и структура экрана



Студни. Полиакриламидный гель

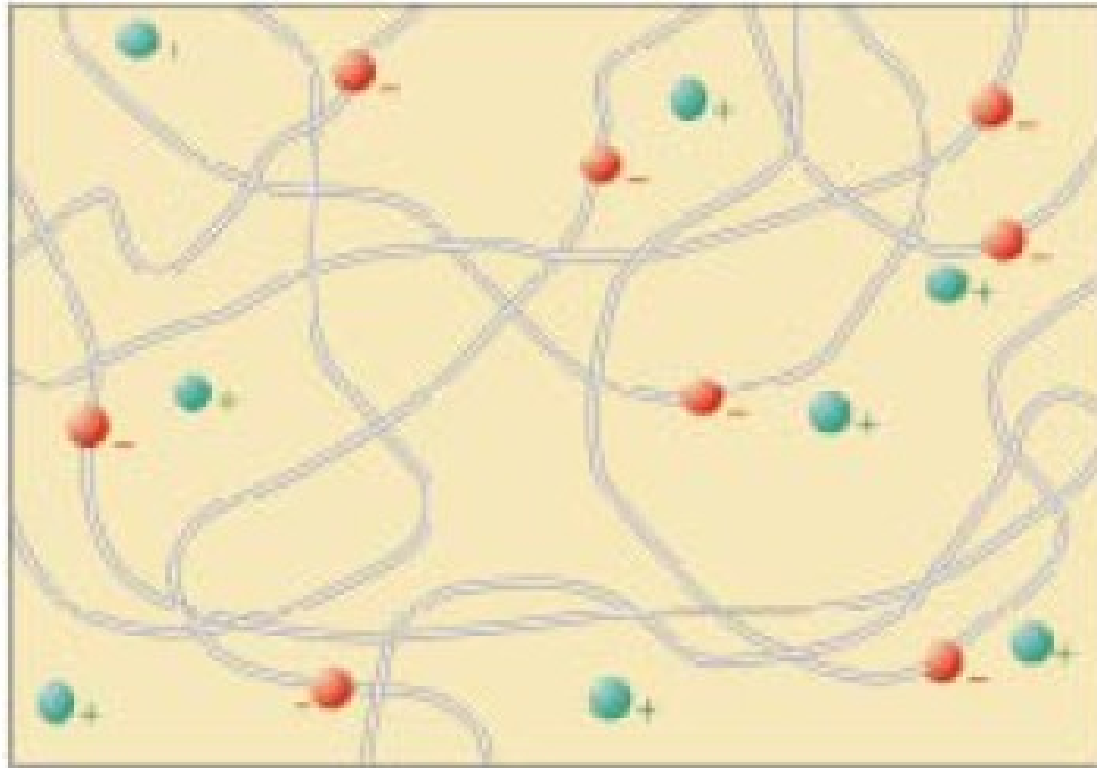
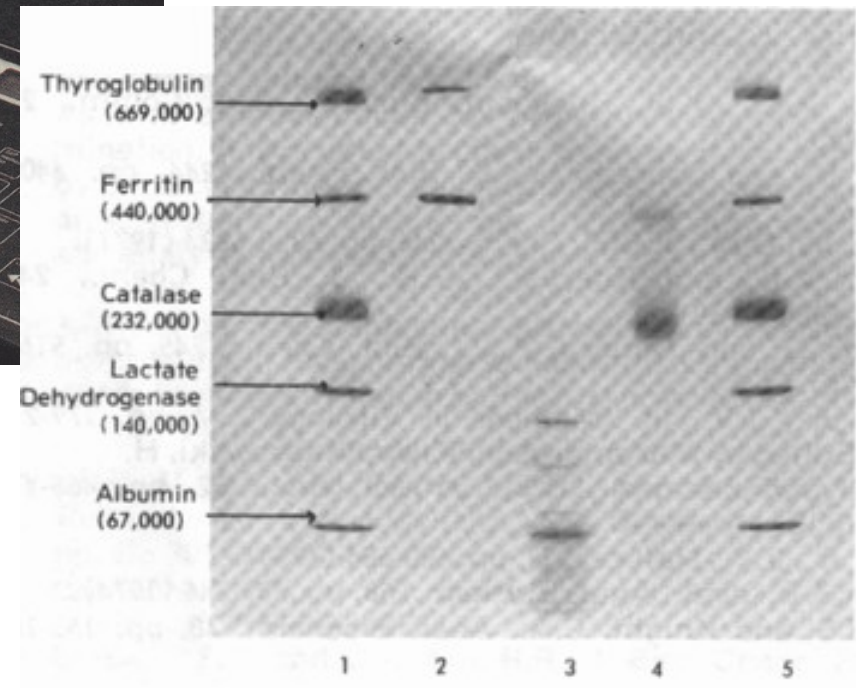


Рис. 1. Схематическое изображение полиэлектролитного геля, набухающего в растворителе. Заряженные звенья показаны красным, противоположно – зеленым

Электрофорез на градиентном геле - с изменяющейся концентрацией (от 4 до 30 %) полиакриламида



Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними

Грубодисперсные системы (размер частиц более 1 мкм)

- 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

Коллоидные системы

(размер частиц 1 нм – 1 мкм)

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.

Золь – коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а **гель** – с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами

Коллоидные системы (частицы золота в стекле)

H.-J. Freund / Surface Science 500 (2002) 271–299

275

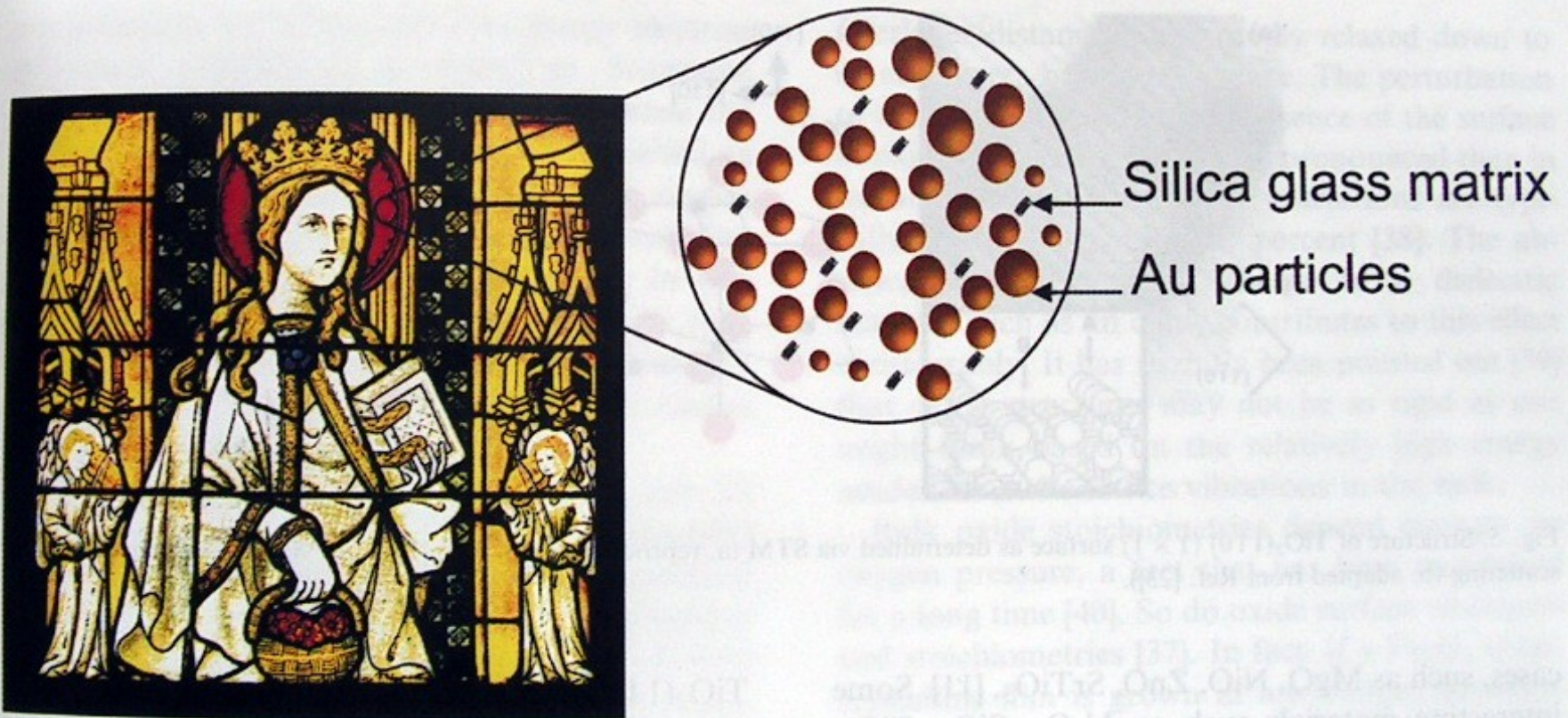


Fig. 4. Detail of a window in the Altenberg Cathedral (near Cologne). The red colored stained glass consists of small gold colloid particles residing in a glass matrix.

Коллоидные системы (частицы золота и серебра в растворе)

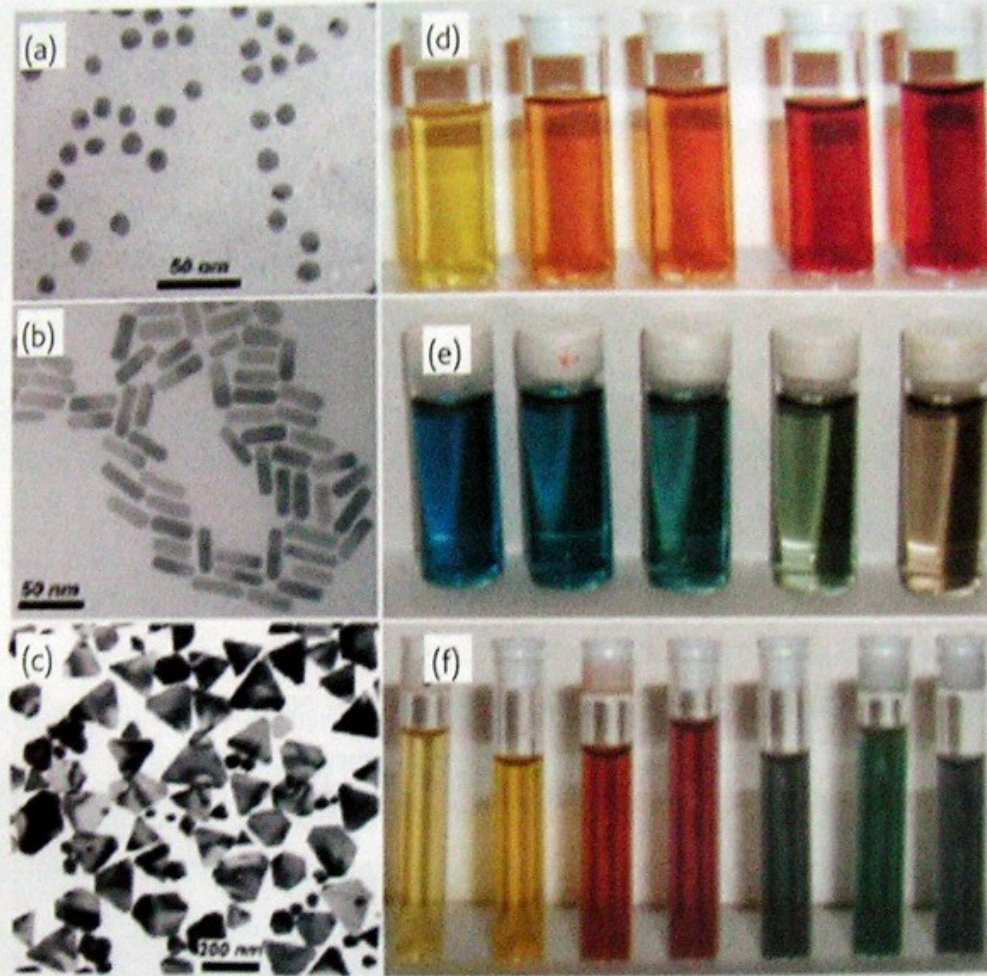
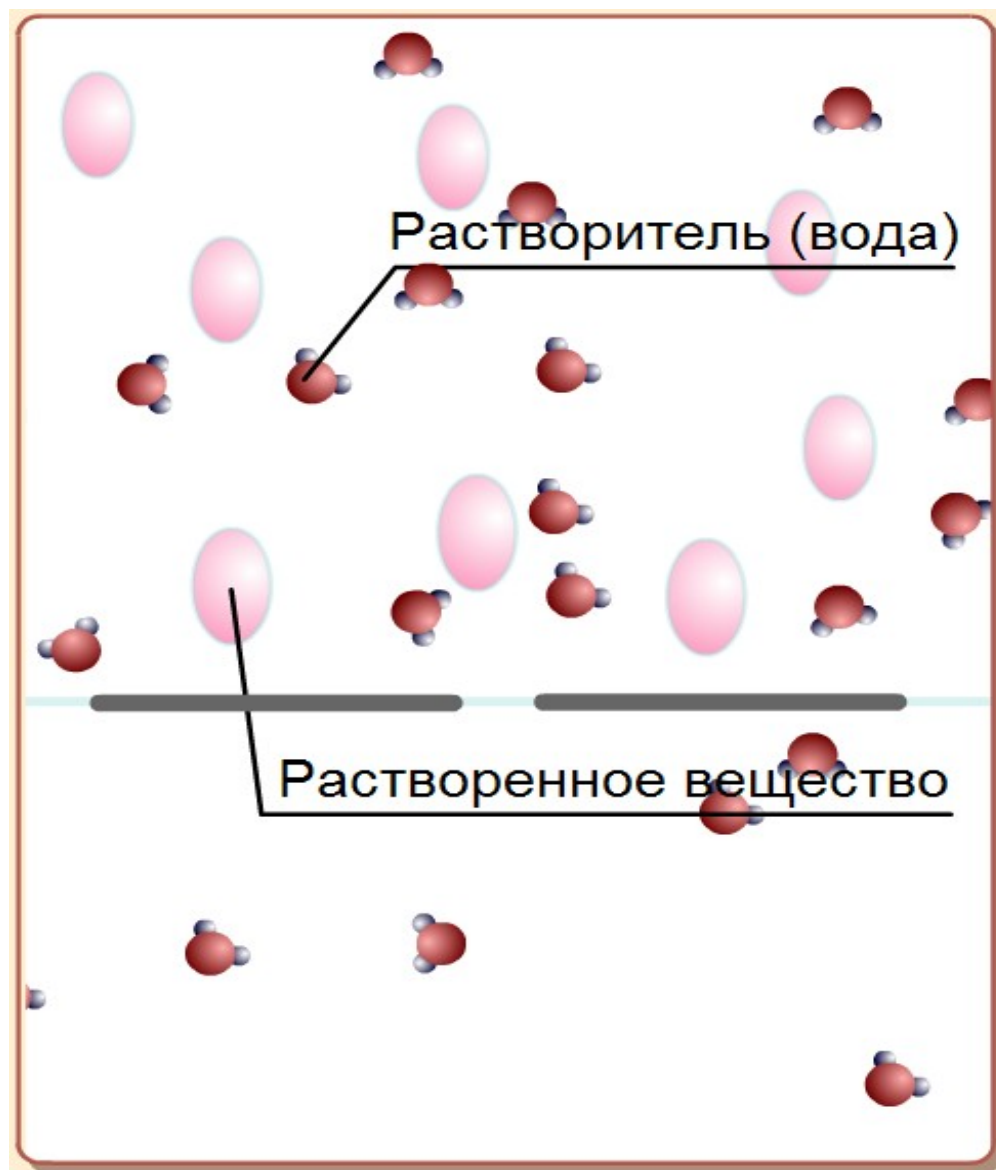


Fig. 2 Synthetic tunability of noble metal nanoparticles. (Left) Transmission electron micrographs of (a) Au nanospheres, (b) Au nanorods, and (c) Ag nanoprisms. (Right) Photographs of colloidal dispersions of (d) AuAg alloy nanoparticles with increasing Au concentration, (e) Au nanorods of increasing aspect ratio, and (f) Ag nanoprisms with increasing lateral size. (Reprinted with permission from⁵³. © 2004 Elsevier.)

Модель идеального раствора (1)



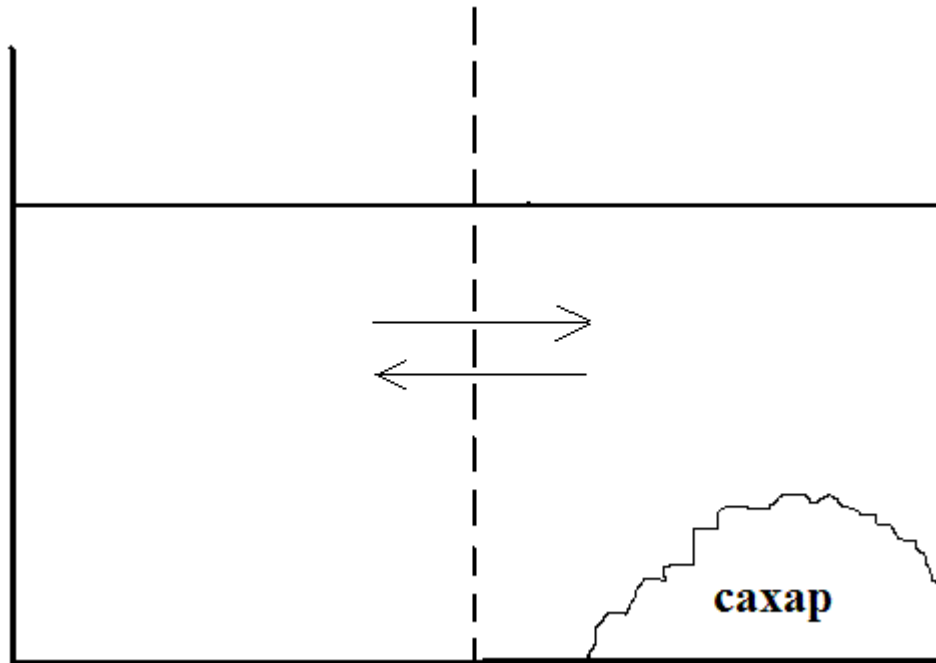
Модель идеального раствора (2)



Задача 1

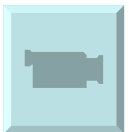
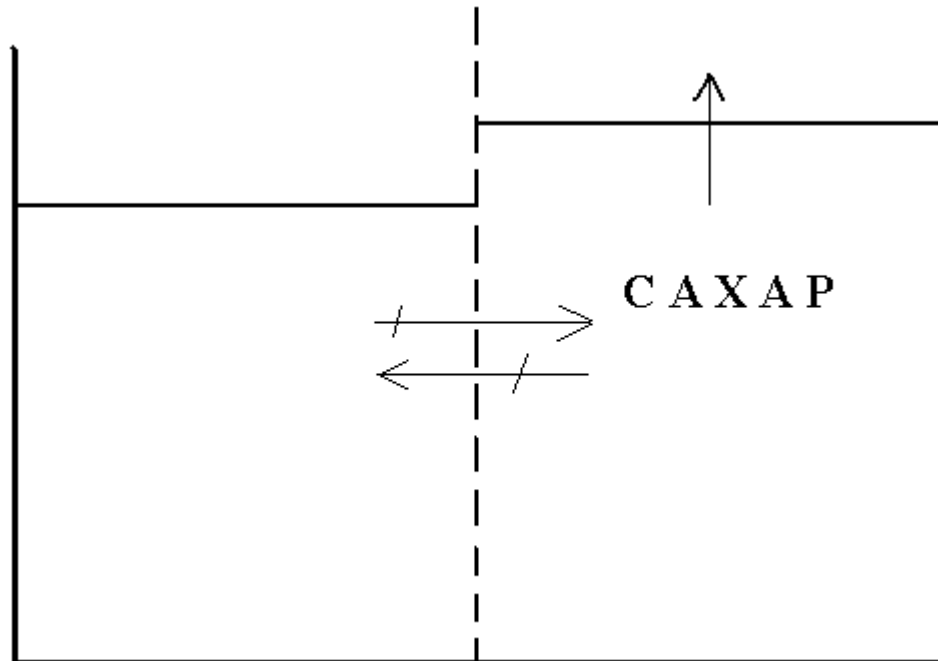
Сосуд с чистой водой перегородили на две половинки полупроницаемой мембраной – маленькие молекулы воды могут проникать сквозь поры в мембране, а большие молекулы сахара не могут. Потом в правую половину сосуда насыпали сахар.

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



Осмоз

$$\pi = CRT \quad (R = 0,082 \text{ л*атм})$$



Осмос. Питание растений



Осмос. Физиологический раствор



ОАО НПК «ЭСКОМ»

355107, г. Ставрополь,
Старомарьевское
шоссе, 9г
Тел.: (8652)94-65-62
Факс: (8652)94-68-12
Факс: (8652)94-71-54

«ЭСКОМ»
ОАО НПК

НАТРИЯ ХЛОРИД

Раствор для инфузий 0,9%. 400 мл
Стерильно. Апиrogenно.
Для внутривенного введения.

Состав: натрия хлорида - 9 г
воды для инъекций - до 1 л
в случае изменения окраски
препарата или появления
взвеси раствор не пригоден
к употреблению.

Хранить в сухом месте
при температуре не выше + 25°C.
Допускается замораживание.
Несмачиваемость внутренней
поверхности бутылки не является
противопоказанием к применению
препарата.
Из аптек отпускается по рецепту врача.
Для стационаров.

R № 001119/01-2002

4605453000025

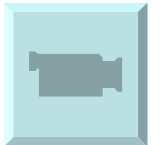
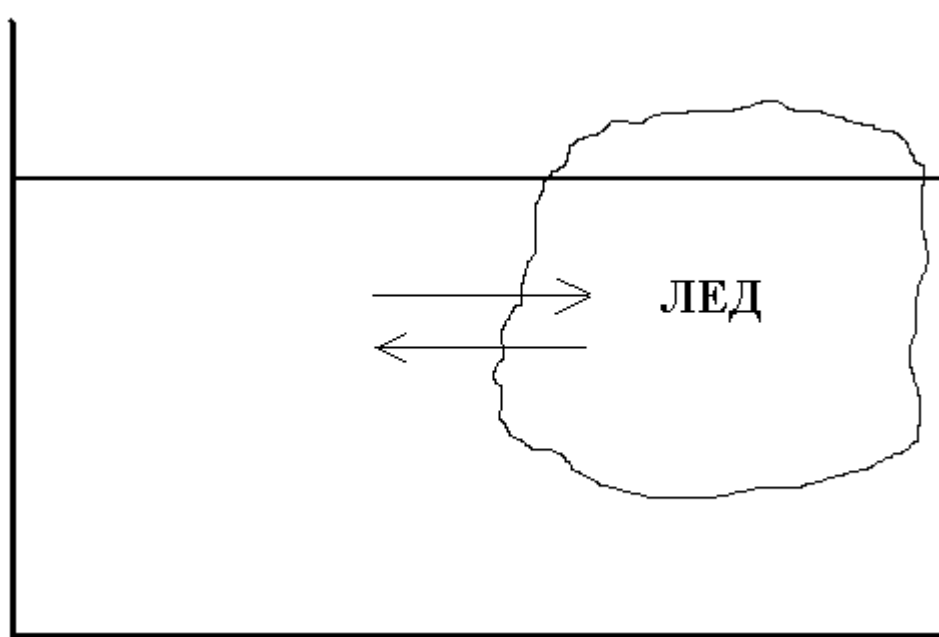
1030503 05 04

Годен до:

Задача 2

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

- а) Как изменится скорость растворения льда?
- б) Как изменится скорость кристаллизации воды?
- в) Что будет наблюдаться, если и после добавления соли температуру 0°C будут продолжать поддерживать?



Криоскопия

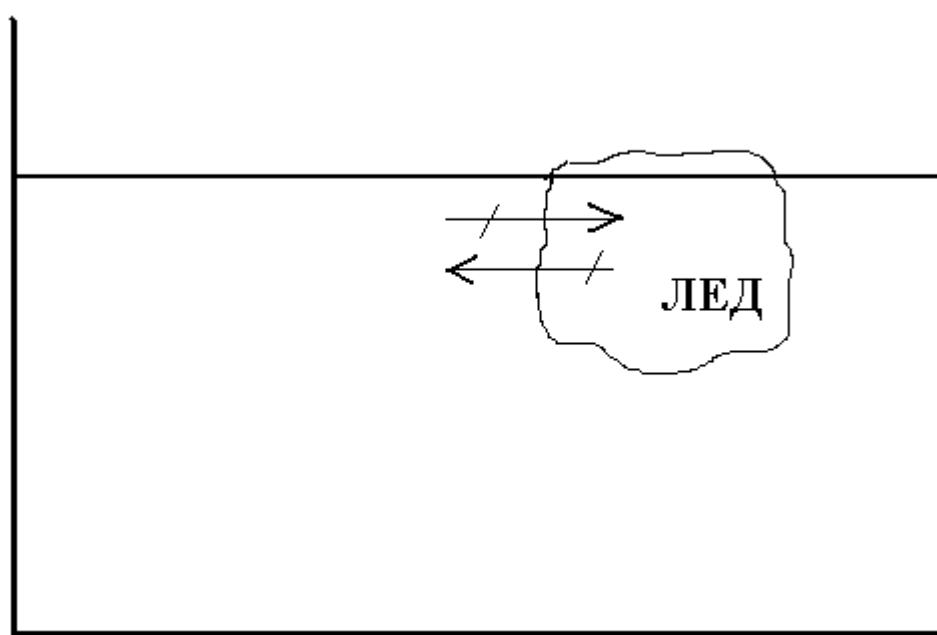
$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m = K(g1000)/MG$$

C_m – моляльная концентрация;

g – масса вещества, растворенного в G граммах растворителя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

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



Борьба с гололедом



Фото:

<http://www.lenta.ru/news/2005/11/21/experiment/>

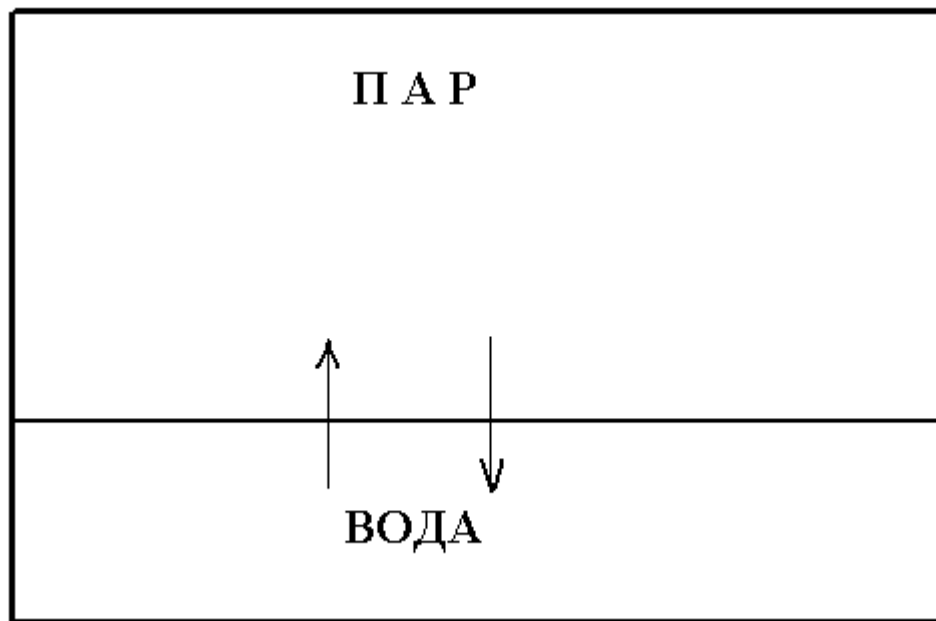
<http://www.kp.ru/daily/23484.5/38194/>

Задача 3

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

- а) Как изменится скорость испарения воды?
- б) Как изменится скорость конденсации воды?
- в) Как изменится давление в сосуде?

Температура все время постоянна



Эбуллиоскопия

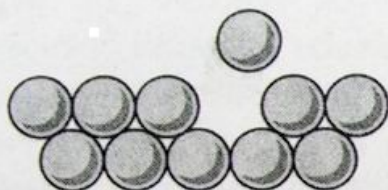
$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_M = E(g1000)/MG$$

C_M – моляльная концентрация;

g – масса вещества, растворенного в G граммах растворителя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

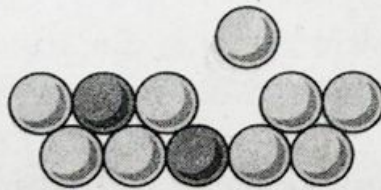
E – эбуллиоскопическая константа растворителя (для воды 0,51)



Чистый растворитель

Все частицы могут покидать поверхность жидкости.

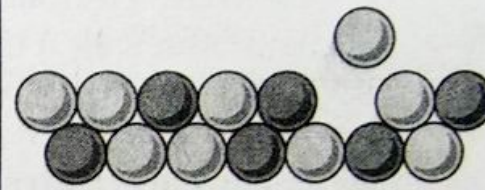
Давление паров нормальное.



Разбавленный раствор

Некоторые места на поверхности заняты растворенным веществом, и меньшее число частиц растворителя может покидать поверхность.

Давление паров уменьшается.

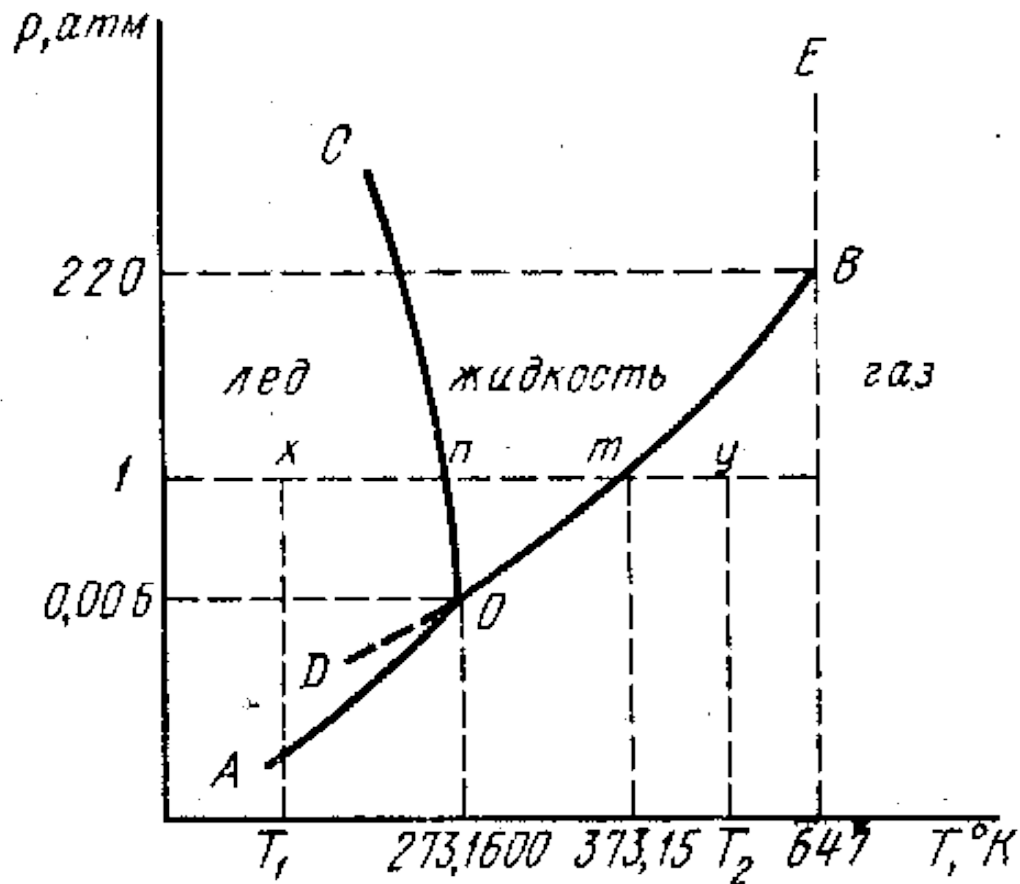


Концентрированный раствор

Лишь небольшое число частиц растворителя находится вблизи поверхности и может ее покинуть. Давление паров уменьшается значительно сильнее.

Скороварка (автоклав)



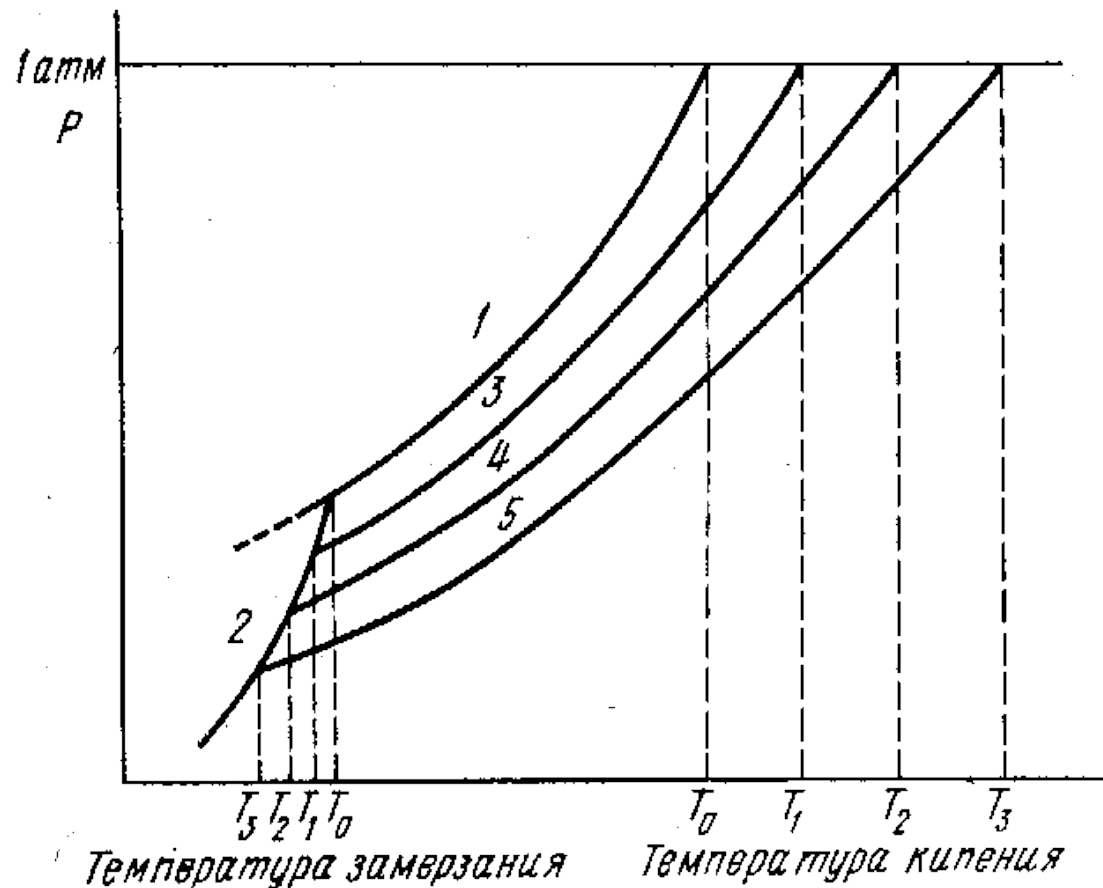


Фазовая диаграмма воды при умеренных давлениях.

Точка O – *тройная точка* равновесия газообразного, жидкого и твердого состояний воды.

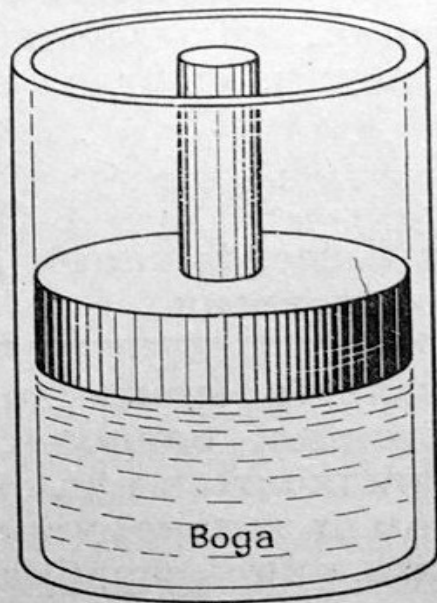
Точка B – *критическая точка* воды.

Кривая OD соответствует переохлажденной воде.



Зависимость давления пара от температуры

- 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.



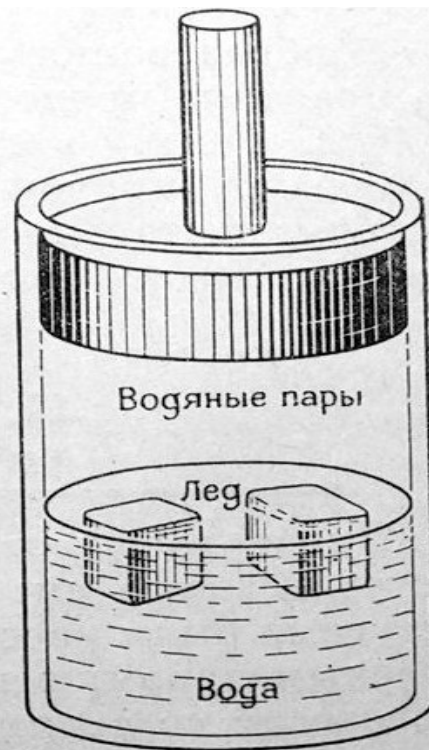
1 компонент;
1 фаза;
Температура и давление
изменяются независимо
 $V=2$

$$C = 1$$

$$P = 1$$



$C = 1$
 $P = 2$
Температура или дав-
ление изменяются,
остальные перемен-
ные остаются неиз-
менными
 $V=1$

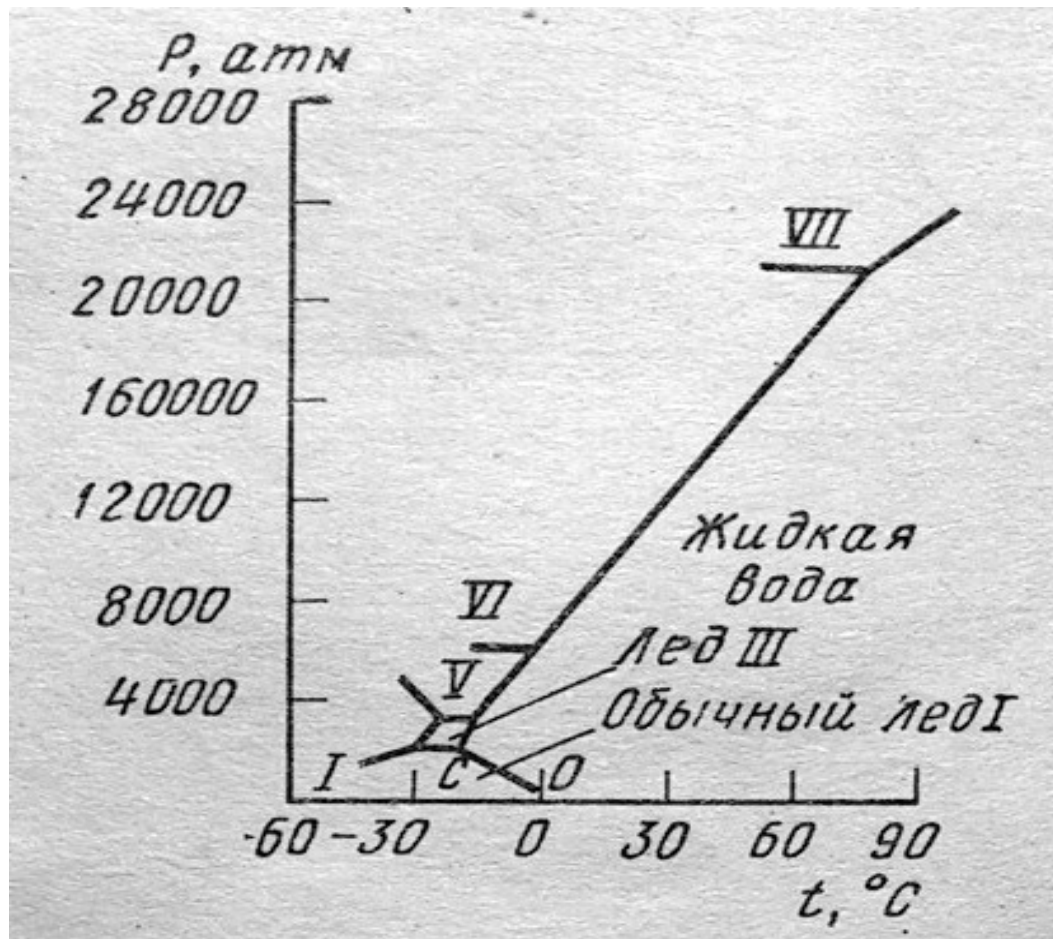


$C = 1$
 $P = 3$
Температура и давление
имеют фиксированные
значения
 $V=0$

Правило фаз в однокомпонентной системе (вода)

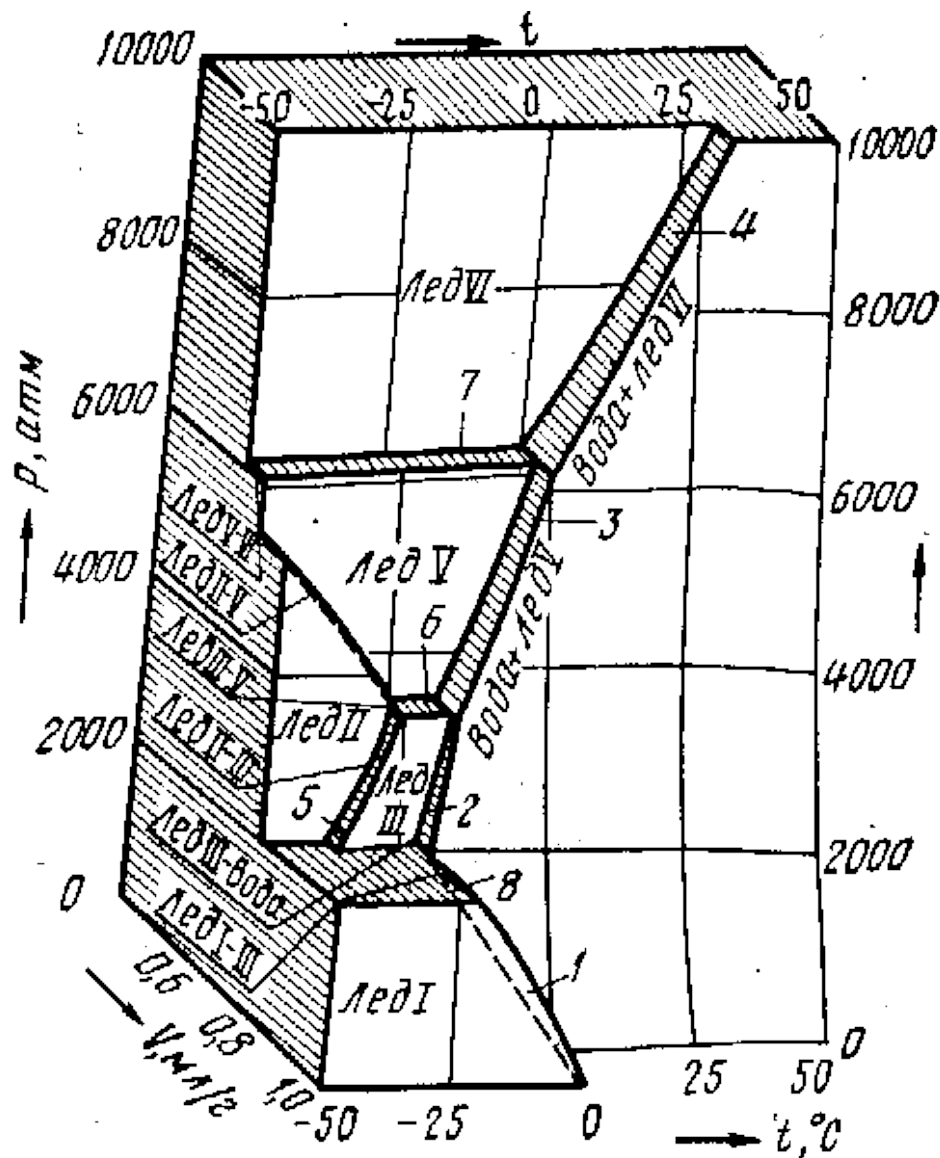
$$P + V = C + 2$$

Фазовая диаграмма воды при высоких давлениях



Объемная фазовая диаграмма воды

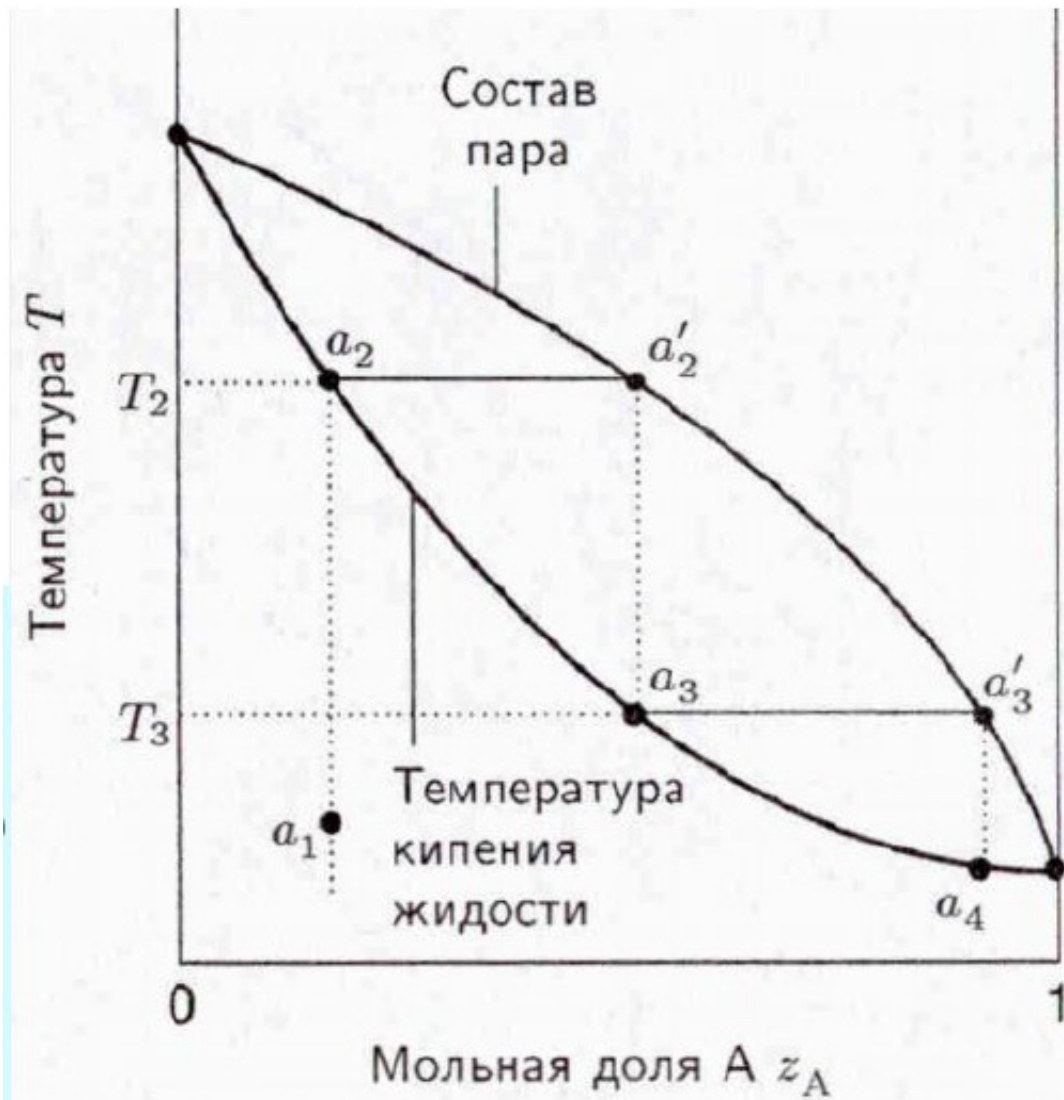
при высоких давлениях



Поверхности существования фаз

- 1) лед I – вода;
- 2) лед III – вода;
- 3) лед V – вода;
- 4) лед VI – вода;
- 5) лед II – лед III;
- 6) лед III – лед V;
- 7) лед V – лед VI;
- 8) лед I – лед III

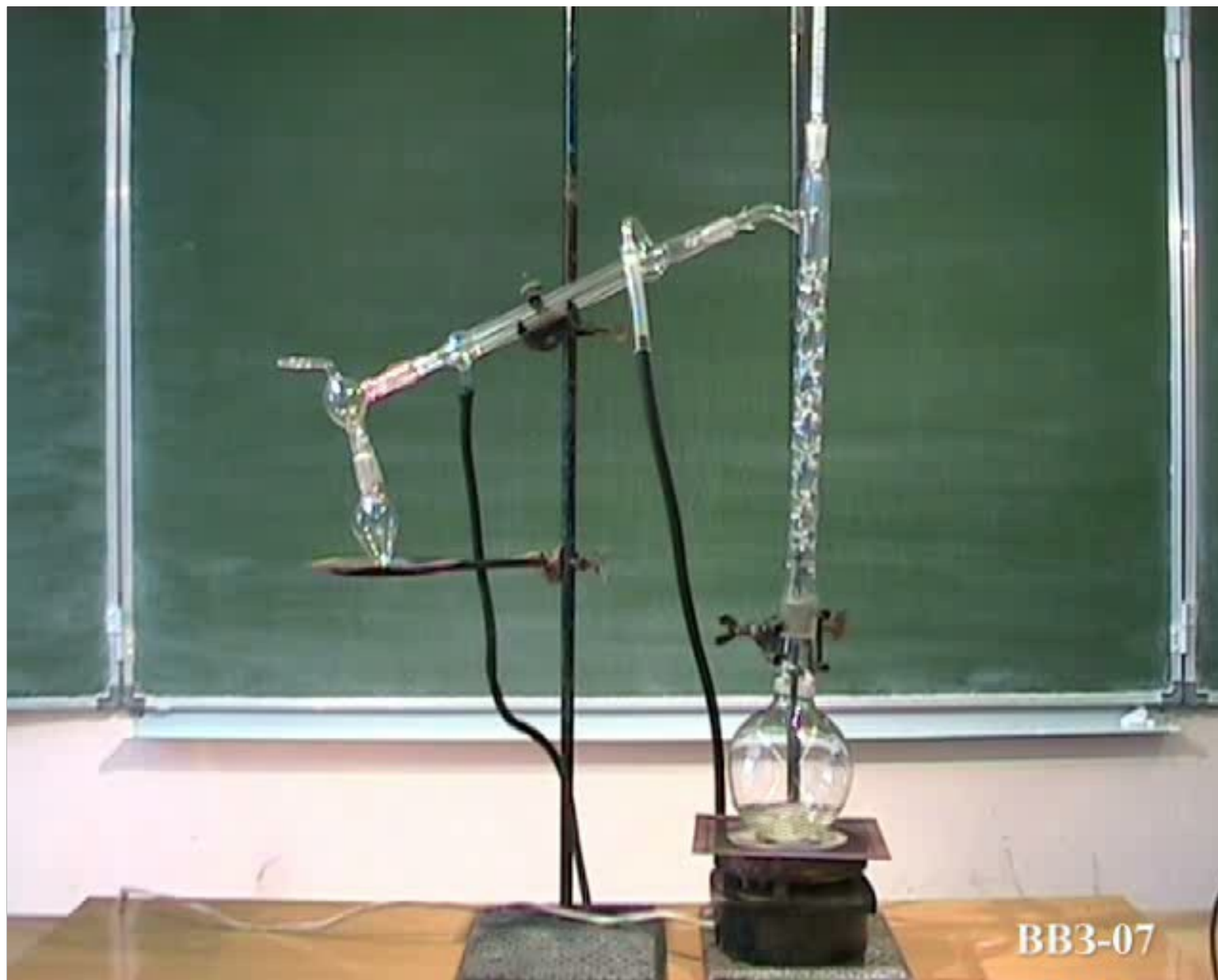
Равновесие жидкость-пар. Идеальный раствор



Равновесие жидкость-пар. Азеотроп (min)



Равновесие жидкость-пар. Перегонка



Растворы электролитов.

Эмпирический материал

(экспериментальные данные)

Для электропроводных растворов завышены значения:

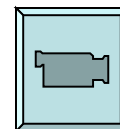
- понижения температуры замерзания раствора ΔT_z
- повышения температуры кипения раствора ΔT_k
- осмотического давления π

Изотонический коэффициент (Я.Х.Вант-Гофф, 1886):

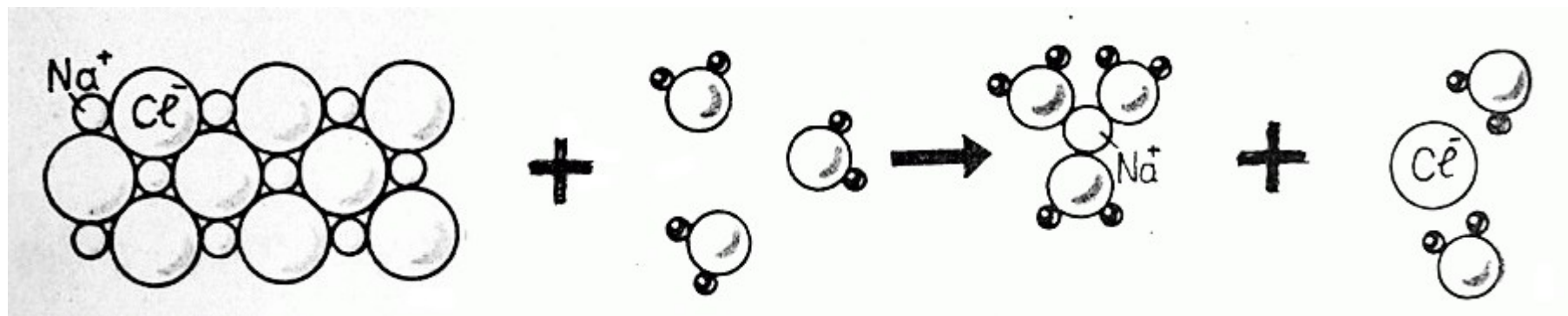
$$i = \frac{\Delta T_z(\text{эксп})}{\Delta T_z(\text{теор})} = \frac{\Delta T_k(\text{эксп})}{\Delta T_k(\text{теор})} = \frac{\pi(\text{эксп})}{\pi(\text{теор})}$$



Вещества, которые в растворе или в расплаве частично или полностью распадаются на ионы и проводят электрический ток за счет движения ионов, называются **электролитами**.



Идеализированные образы (физические модели)



Математическое описание

(формулы и уравнения)

Степень диссоциации:

$\alpha = (\text{число диссоц. молекул}) / (\text{общее число молекул раств. в-ва})$

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1)$$

n – число ионов при диссоциации одной формульной единицы.

Закон разбавления (В.Ф.Оствальд, 1888)

Для равновесия



концентрация ионов

$$C_{\text{ион}} = C_0 \alpha;$$

константа диссоциации

$$K_d = C_0^2 \alpha^2 / (1 - \alpha) C_0 = \alpha^2 C_0 / (1 - \alpha)$$

Для слабого электролита, когда $\alpha \ll 1$

$$K_d = \alpha^2 C_0$$

$$\alpha \cong (K_d / C_0)^{1/2}$$

Активности сильных электролитов a :

$$a = fC$$

f – коэффициент активности

f вычисляют из ионной силы раствора $I = 0,5 \sum C_m n^2$

C_m – молярная концентрация иона, а n – его заряд

$$-\lg f = 0,502 n^2 (I)^{1/2}$$

(уравнение Дебая-Гюккеля)

Классификация электролитов по силе

Сильные $\alpha > 0,7$; средней силы $0,7 > \alpha > 0,3$; слабые $\alpha < 0,3$

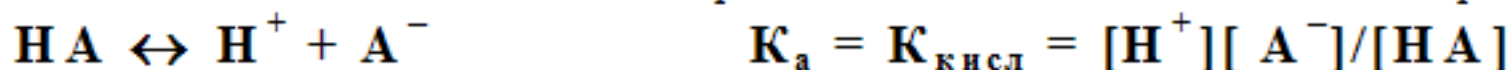
(по учебнику МГУ под ред. Е.М.Соколовской и Л.С. Гузея).

Альтернатива: (для 0,1 М раствора)

сильные $\alpha > 0,3$; средней силы $0,3 > \alpha > 0,03$; слабые $\alpha < 0,03$

(по учебнику 1-го Мед. Ю.А.Ершов, В.А.Попков ...)

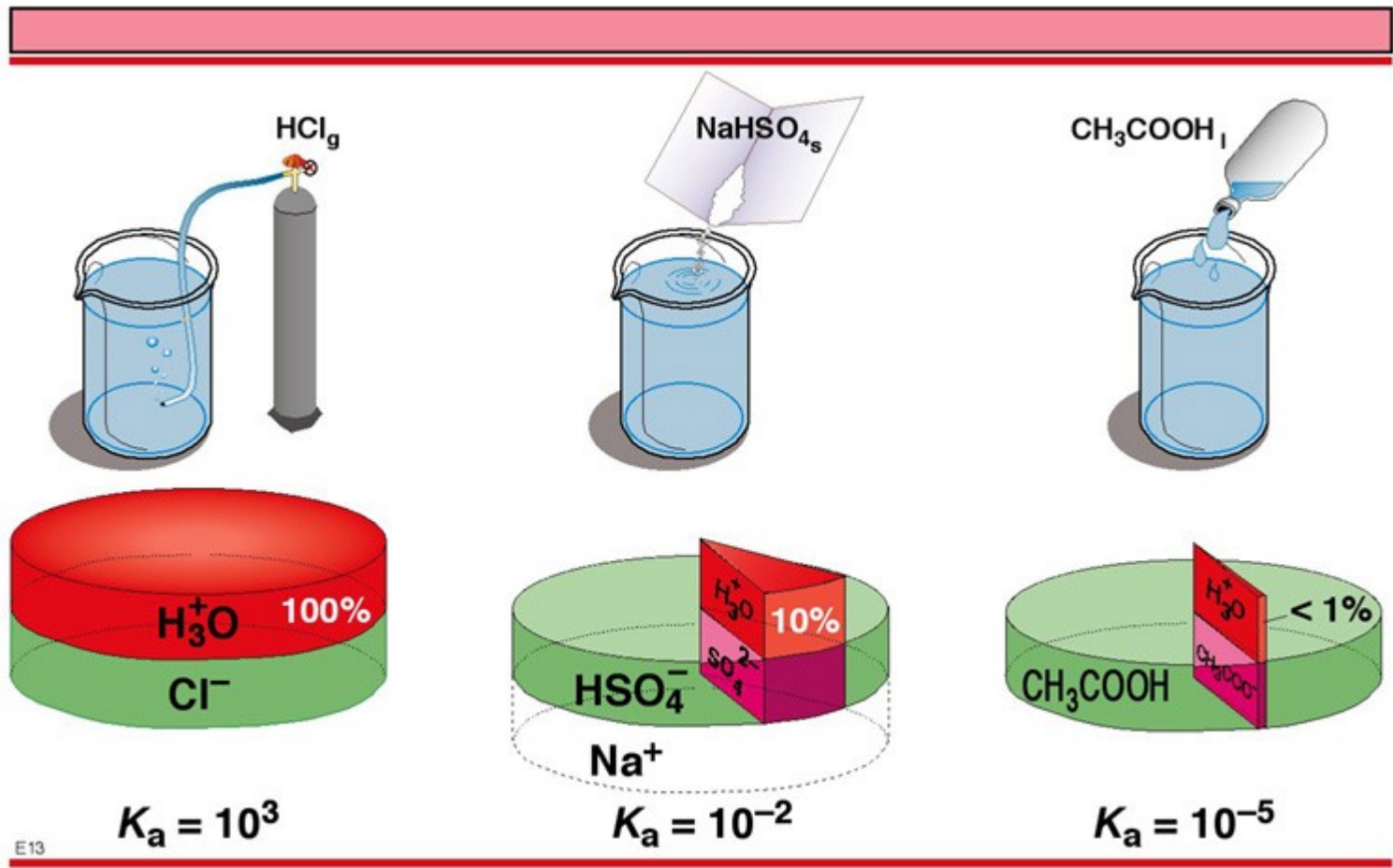
Для слабых электролитов в справочных таблицах обычно приводят константы диссоциации или их отрицательные десятичные логарифмы.



$$pK_{\text{кисл}} = -\lg(K_{\text{кисл}})$$

Для уксусной кислоты $K_{\text{кисл}} = 1,8 * 10^{-5}$; $pK_{\text{кисл}} = 4,8$

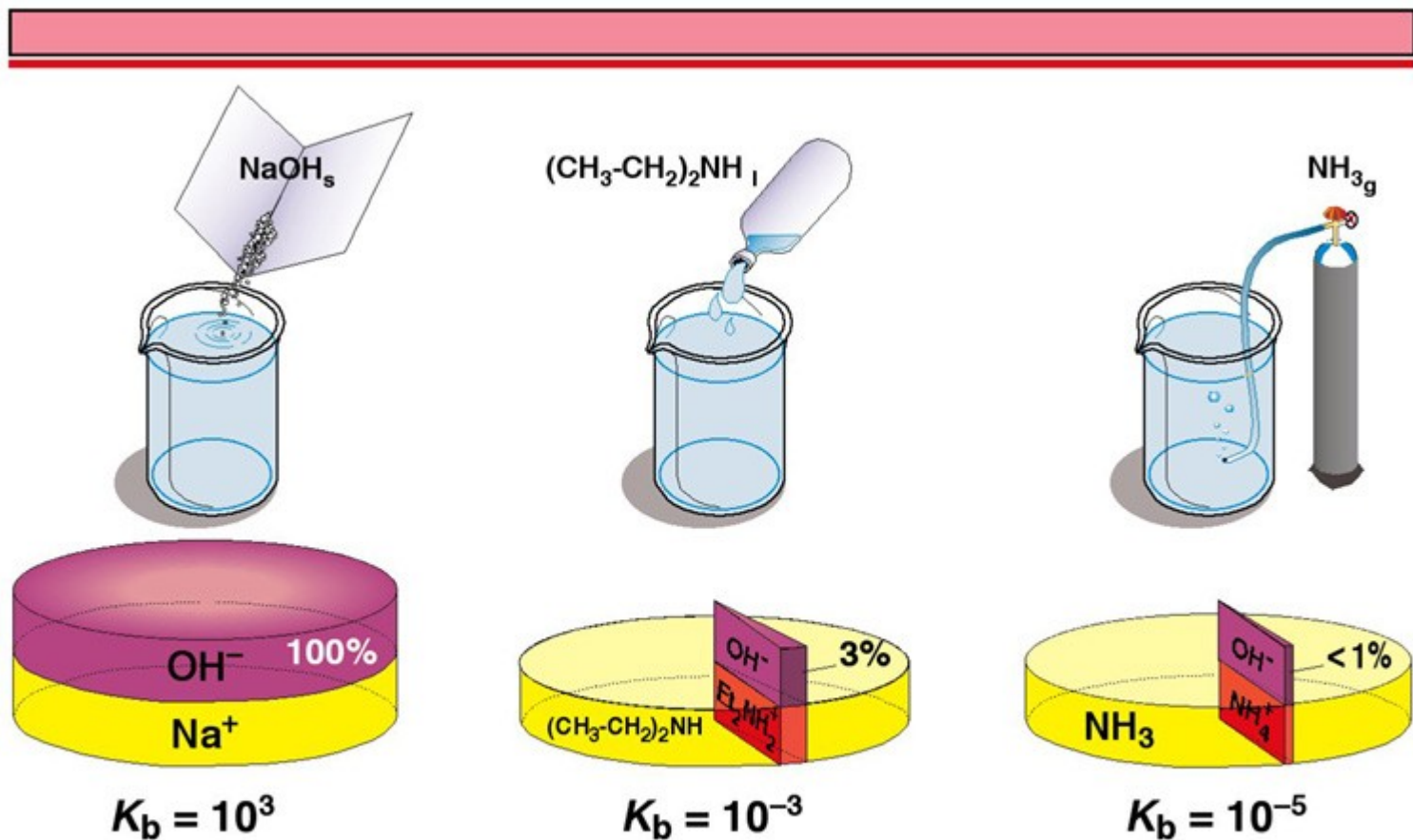
Примеры кислот с разными степенями диссоциации



E13

AGFA 

Примеры оснований с разными степенями диссоциации



E14

AGFA 

Закон разбавления (В.Ф.Оствальд, 1888)

Для равновесия



концентрация ионов

$$C_{\text{ион}} = C_0 \alpha$$

константа диссоциации:

$$K_d = \frac{C_0^2 \alpha^2}{(1 - \alpha) C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

Для слабого электролита, когда $\alpha \ll 1$

$$K_d = \alpha^2 C_0 \quad \alpha \cong (K_d / C_0)^{1/2}$$

**В лекции использованы модели
из эл. учебника «Открытая химия 2.5»
(<http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm>)**



Доказательство невозможности диссоциации NaCl на ионы

$$F = 9,2 * 10^8 \text{ (кг * м}^2 * \text{Кл}^{-2}) * \frac{(q_1 * q_2)}{r^2}$$

при $q_1 = q_2 = 1,6 * 10^{-19}$ Кл и $r = 1$ мм

получим $F = 9,2 * 10^8 (1,6 * 10^{-19})^2 / 10^{-6}$ кг

Это расчет для двух ионов,

а для моля в числителе появляется $(6 * 10^{23})^2$;

$$F = 9,2 * 10^8 (1,6 * 10^{-19})^2 (6 * 10^{23})^2 / 10^{-6} \text{ кг}$$

тогда итоговое значение силы притяжения

$$8,5 * 10^{24} \text{ кг(!!!) (масса Земли } 6 * 10^{24} \text{ кг)}$$

Вывод: диссоциация невозможна

Работы Д.И.Менделеева по растворам (1)

<http://files.rushim.ru/books/physchemie/mendeleev.djvu>

О СОЕДИНЕНІИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ

Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

цѣна 1 р. 50 к. перес. за 3 копейки

САНКТПЕТЕРБУРГЪ

Изданіе Товарищества «Общественная Печать»

1865.

Д. Менделѣевъ.

ИЗСЛѢДОВАНІЕ

ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ

ПО УДѢЛЬНОМУ ВѢСУ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

№ 3 Демидова, Новый пер., 7.

1887.



Работы Д.И.Менделеева по растворам (2)

1) указанные методы, дающие величину i , ничего не могут сказать о степени гидратации растворенного в воде вещества;

2) они не могут противоречить гипотезе о существовании в водных растворах особых диссоциированных гидратов, хотя, быть может, вовсе не таких, какие существуют в твердом виде, как кристаллогидраты;

3) так как изучение уд. веса растворов, равно как и многих других их свойств, заставляет именно признавать в растворах существование диссоциированных гидратов, то если есть возможность и надобность объяснить переменность величины i при помощи диссоциации, то прежде чем признавать в растворе соли MX диссоциацию ее частицы на ионы $M + X$, следует, по духу всех сведений о растворах, искать для водных растворов солей MX воздействия с H^2O , дающего частицы $MOH + HX$, или же диссоциации гидратов $MX(n+1)H^2O$, на гидраты $MOHmH^2O + HX(n-m)H^2O$, или даже прямо гидратов $MXnH^2O$, на отдельные молекулы.