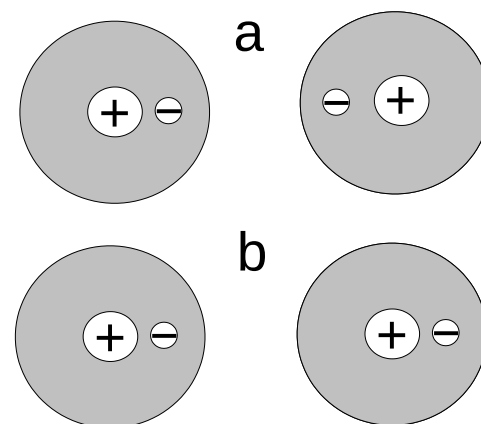


Межмолекулярные взаимодействия.

Для неполярных молекул
дисперсионное взаимодействие
Лондона (в честь Ф. Лондона), или
просто дисперсионное
взаимодействие.

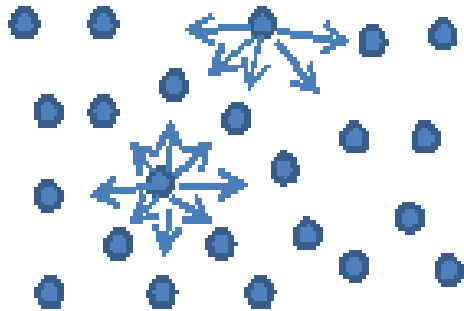


$$W_{a(b)} = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{U_{a(b)}}{kT} \right) \Rightarrow W_b > W_a$$

Все эти три типа взаимодействия вместе называются ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение идеального газа $pV = RT$ не описывает конденсацию газа в жидкость.



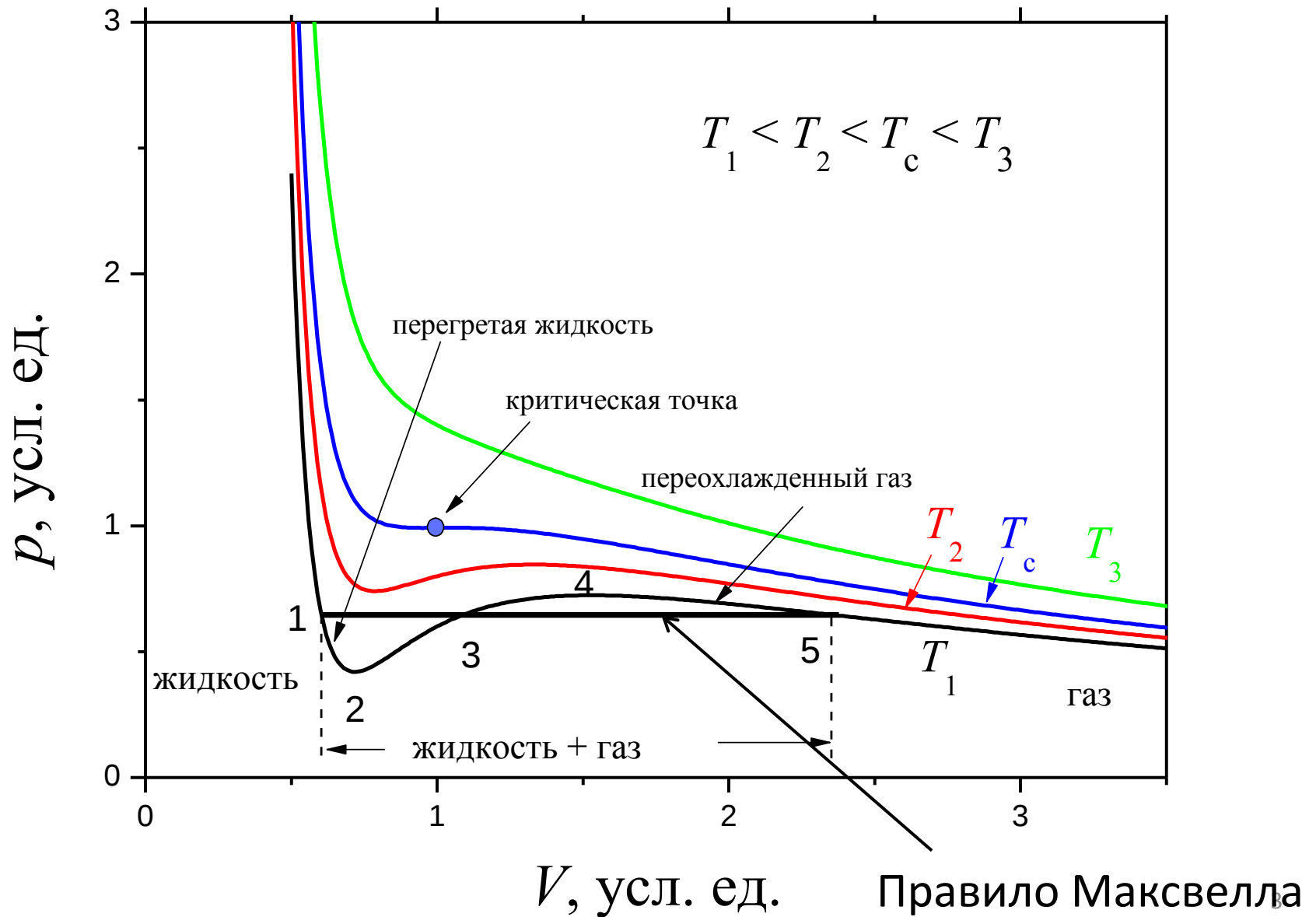
1. Вводится собственный объем молекул b , на него уменьшается молярный объем V .
2. Для молекул вблизи стенки со стороны остальных молекул действует сила, направленная внутрь сосуда. Общее уменьшение давления пропорционально квадрату плотности, как a/V^2 , где a – некоторая постоянная.

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$



$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Итак, уравнение газа Ван-дер-Ваальса:

- Описывает переход в жидкость при низких температурах и/или высоком давлении (с использованием правила Максвелла)
- Описывает появление критической точки
- Описывает явление переохлаждения пара и перегрева жидкости
- Полученное из уравнения Ван-дер-Ваальса полуэмпирическое приведенное уравнение состояния с экспериментом хорошо согласуется

Сжижение газов



Способ 1.
Адиабатическое
расширение с
совершением работы

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

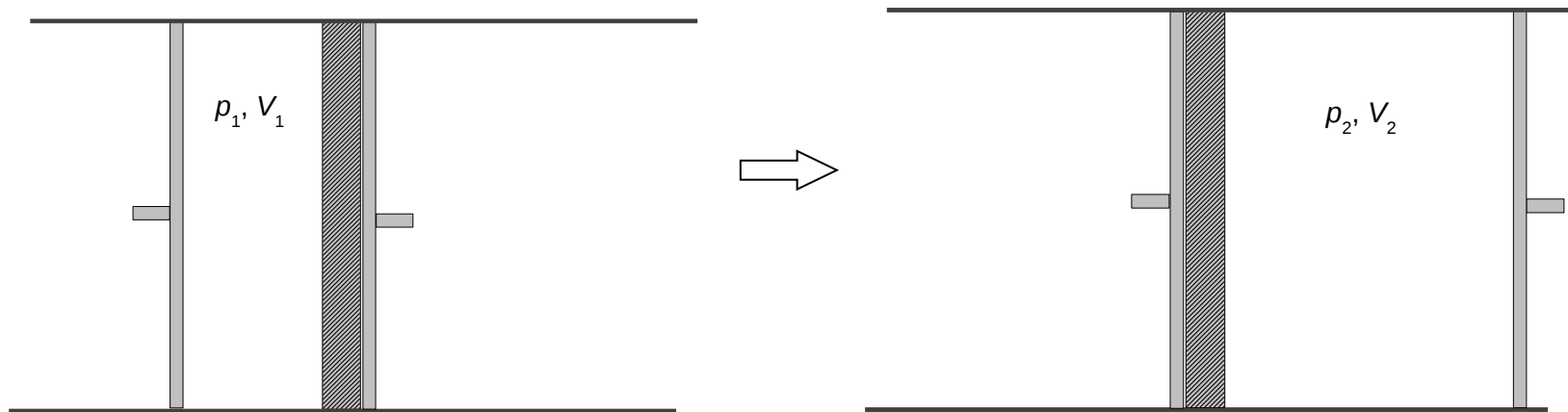
Способ 2. Адиабатический
нестационарный процесс
Гей-Люссака. Сохраняется
внутренняя энергия U .

Газ Ван-дер-Ваальса



Способ 3. Процесс Джоуля–Томсона

Адиабатическое перетекание газа через пористую перегородку или препятствие при постоянном перепаде давления



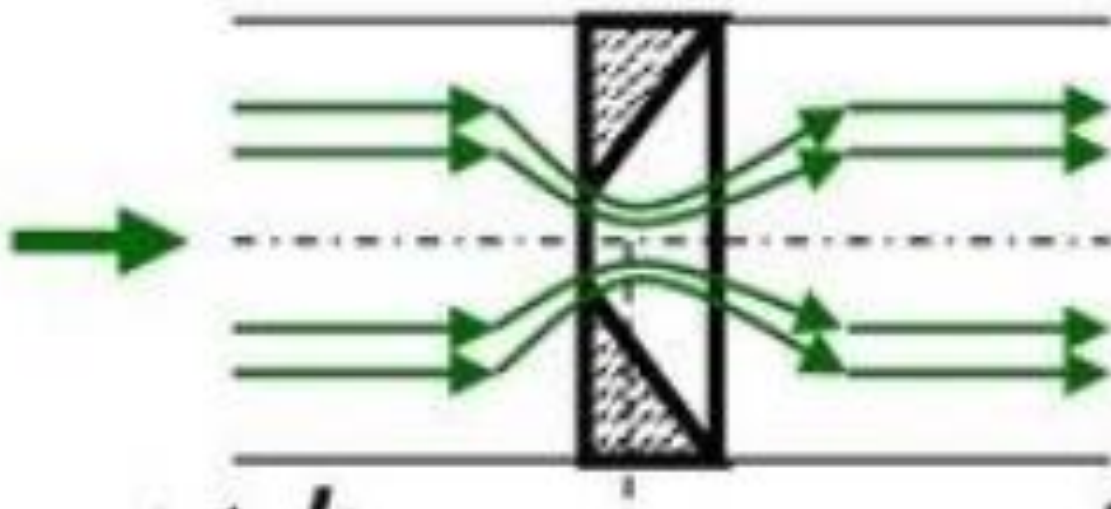
$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad H_1 = H_2$$

Изоэнтальпический процесс

Коэффициент охлаждения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Роль препятствия может играть просто кран (т.н. дроссель),
создающий перепад давления от высокого к низкому.
Реализуемый при этом процесс называется **дросселированием**.



Фазовые переходы

Фазовые переходы первого и второго родов

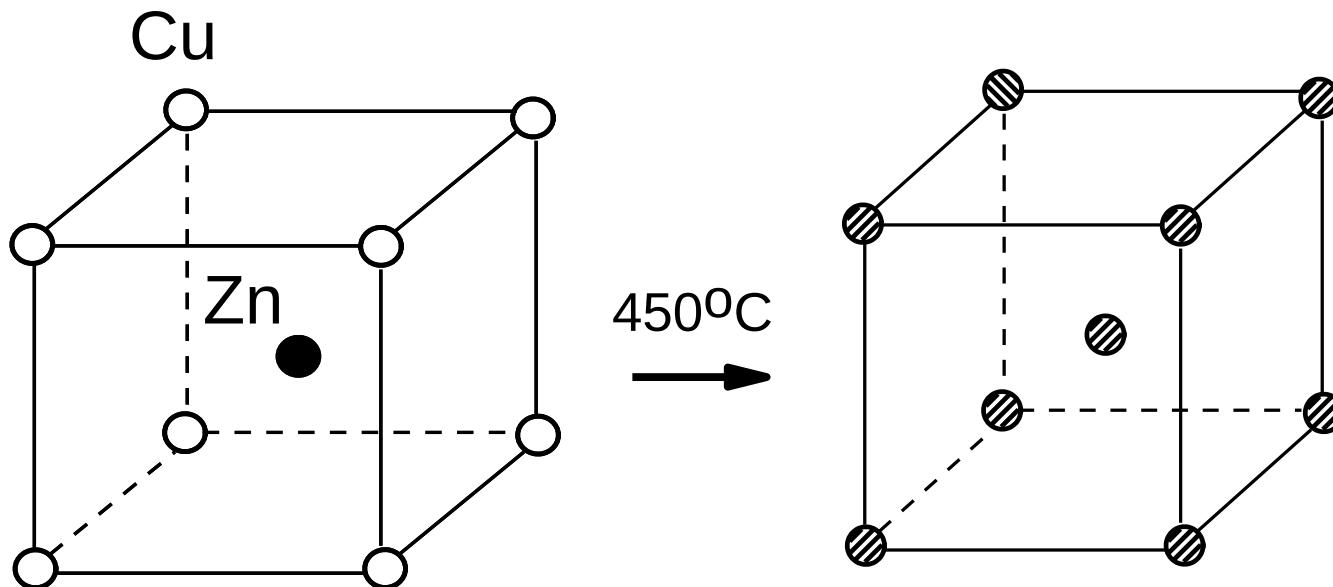
Фазовый переход **первого рода** – когда происходит поглощение или выделение теплоты (скрытой теплоты перехода).

Плавление-замерзание,
испарение-конденсация



Алексей Саврасов. Грачи прилетели. 1871.
Третьяковская галерея

Структурный переход в латуни при 450°C –
фазовый переход **второго рода**

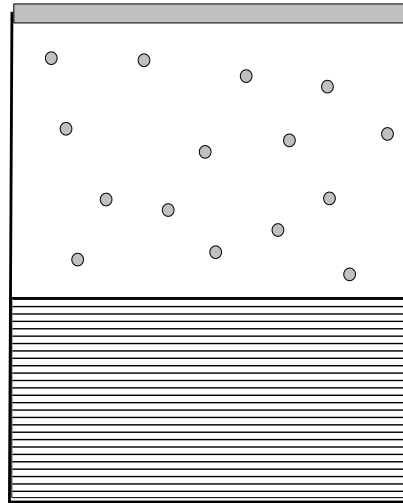


Не происходит поглощения или выделения теплоты

Испарение

Насыщенный
пар

Жидкость



x

Введем работу выхода молекулы из жидкости в пар λ (в расчете на один моль). Будем считать, что молекулы жидкости вблизи ее поверхности образуют «газоподобный» слой с плотностью n_0 .

Из распределения Больцмана

$$\frac{n_{\text{нас. пар}}(T)}{n_0} \approx \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right)$$

Из распределения Максвелла

Только «активные» молекулы жидкости
переходят в газ

$$\frac{mv_x^2}{2} > \lambda / N_A$$

$$\begin{aligned} J_{\text{жидк-пар}} &\approx n_0 \int_{v_x > \sqrt{2\lambda/m}} v_x dW(v_x) = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2\lambda/m}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = \\ &= n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) = n_0 \frac{\bar{v}}{4} \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right) \end{aligned}$$

Обратный процесс

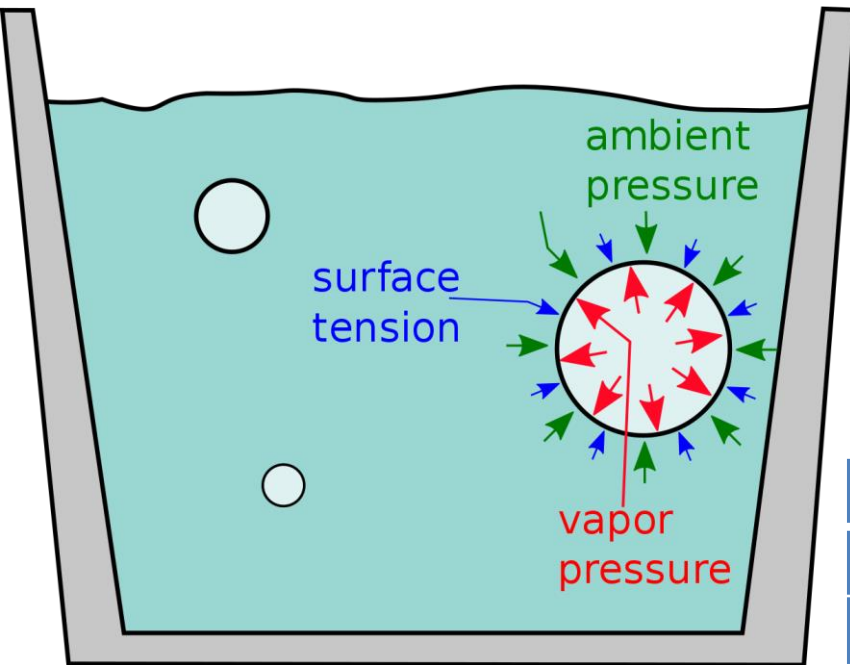
$$J_{\text{пар-жидк}} = n_{\text{нас. пар}}(T) \frac{\bar{v}}{4}$$

В равновесии

$$J_{\text{пар-жидк}} = J_{\text{жидк-пар}}$$

$$\frac{n_{\text{нас. пар}}(T)}{n_{\text{жидк}}} \approx \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right)$$

Кипение



При повышении температуры $p_{\text{нас.пар}}$ растет. Кипение при

$$p_{\text{нас.пар}} = p_0$$

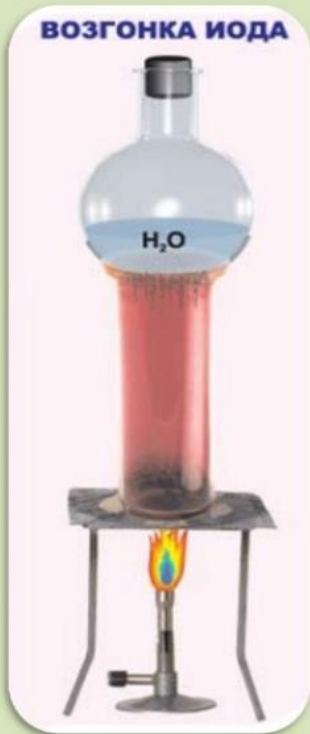
Давление воздуха, кг/см ²	Температура, °C
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0
1.0333	100
2	119,6
10	179,0

Возгонка (сублимация)

Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкое состояние.

Сублимация иода

- Превращение в пары, минуя жидкое состояние



Обратный процесс –
осаждение
(десублимация)



Возгонка снега
и
десублимация
(осаждение)
водяного пара

Десублимация (осаждение) водяного пара

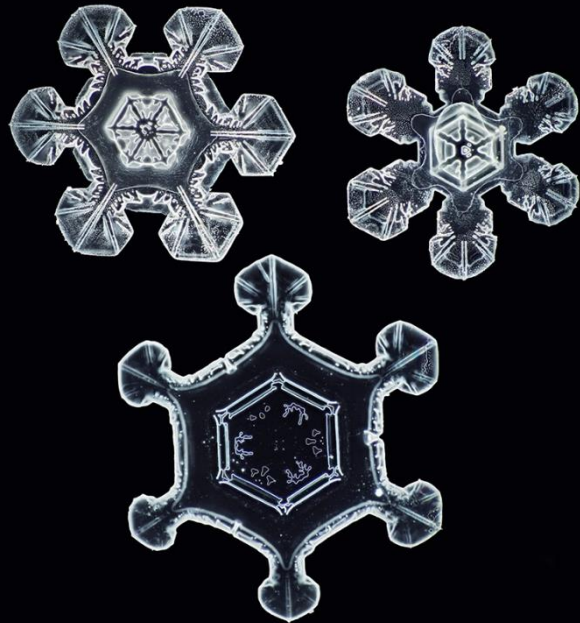
Морозные узоры на окне



Иней на деревьях



Снежинки – продукт десублимации газа молекул воды. На 95% состоят из воздуха, из-за чего скорость падения снежинок очень мала. Все снежинки имеют шестиугольную форму. Но при этом ни одна снежинка не повторяет другую.





Музей снежинок в университете г. Саппоро (Япония)

Искусственная десублимация (осаждение)

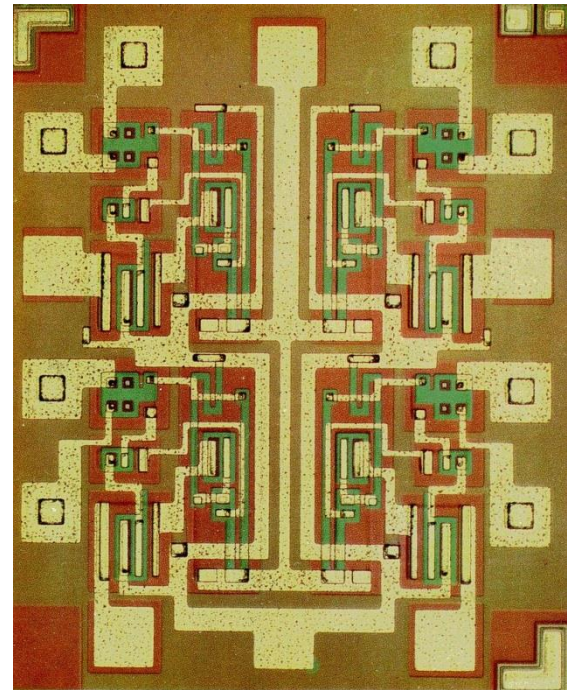
Вакуумное напыление покрытий путём прямой конденсации пара наносимого материала на обрабатываемый материал (подложку).



Детали с покрытием из нитрида титана, полученным вакуумным напылением

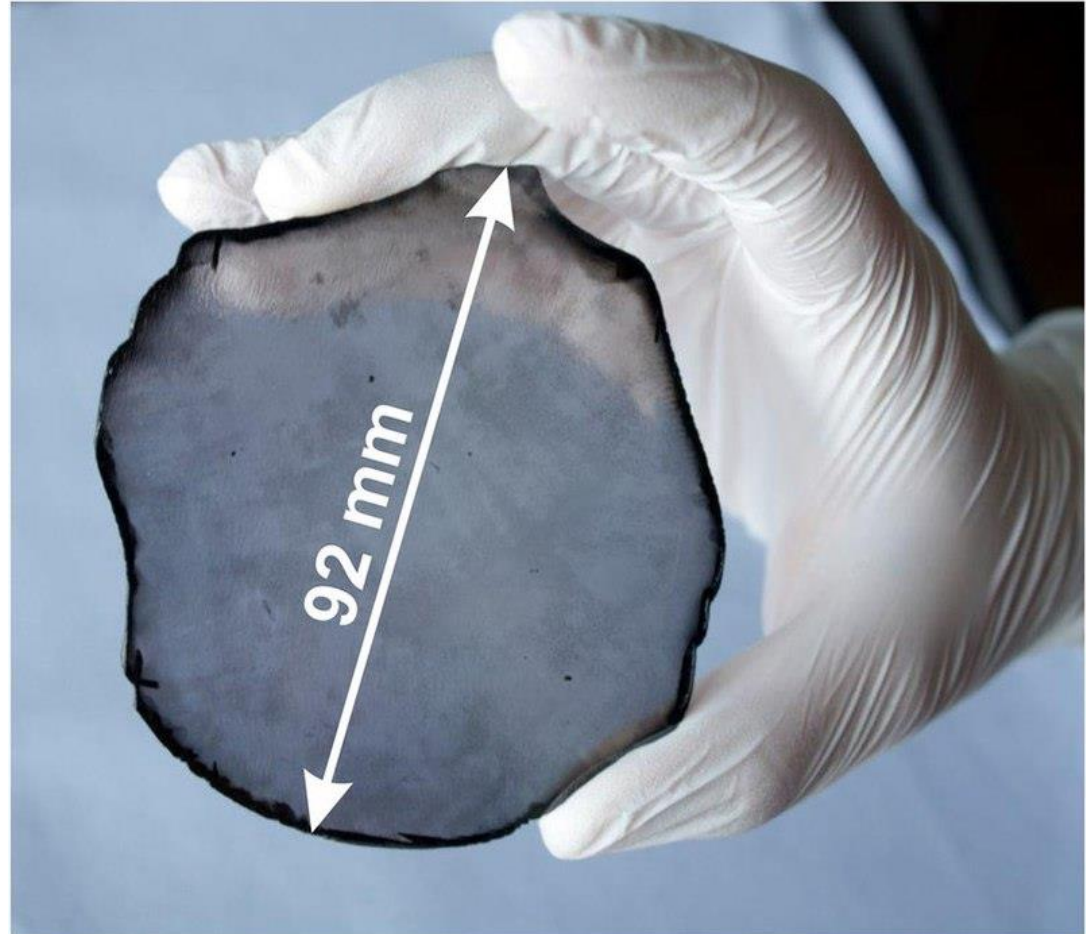
Искусственная десублимация – получение полупроводников

Эпитаксия — упорядоченное нарастание одного кристаллического материала на другом при более низких температурах (от греч. *επι* — *на* и *ταξις* — *упорядоченность*), то есть ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки)



Искусственная десублимация с химической реакцией на поверхности – получение новых веществ

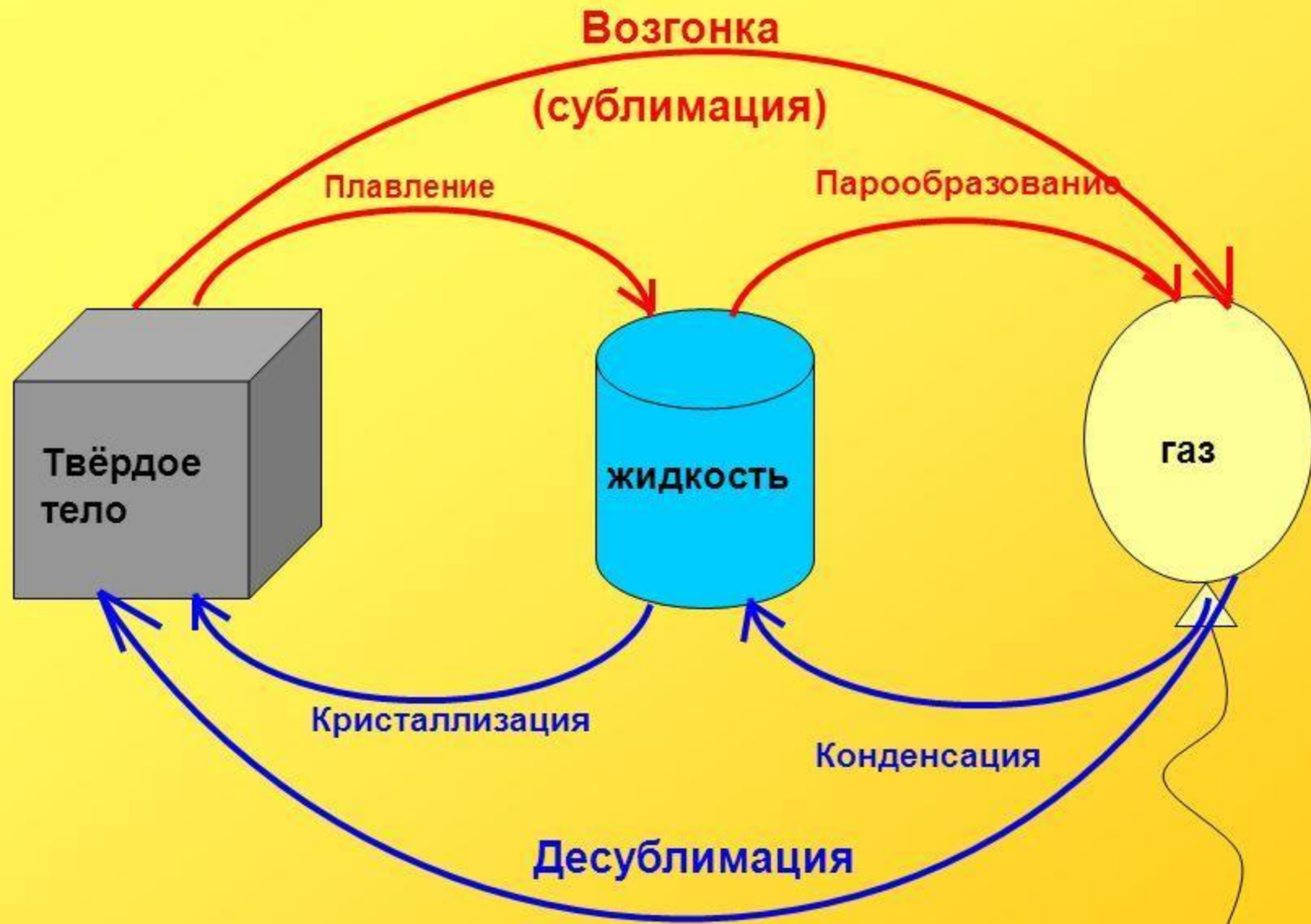
Синтетический алмаз, полученный осаждением углерода из газовой фазы метана и водорода на твердую плоскую подложку при 800°C . (Метан – источник углерода, водород селективно травит углерод в неалмазном состоянии).



Лиофилизация – возгонка льда при низкотемпературной сушке биологических объектов путем. Свойства объектов сохраняются лучше, чем при простом выпаривании



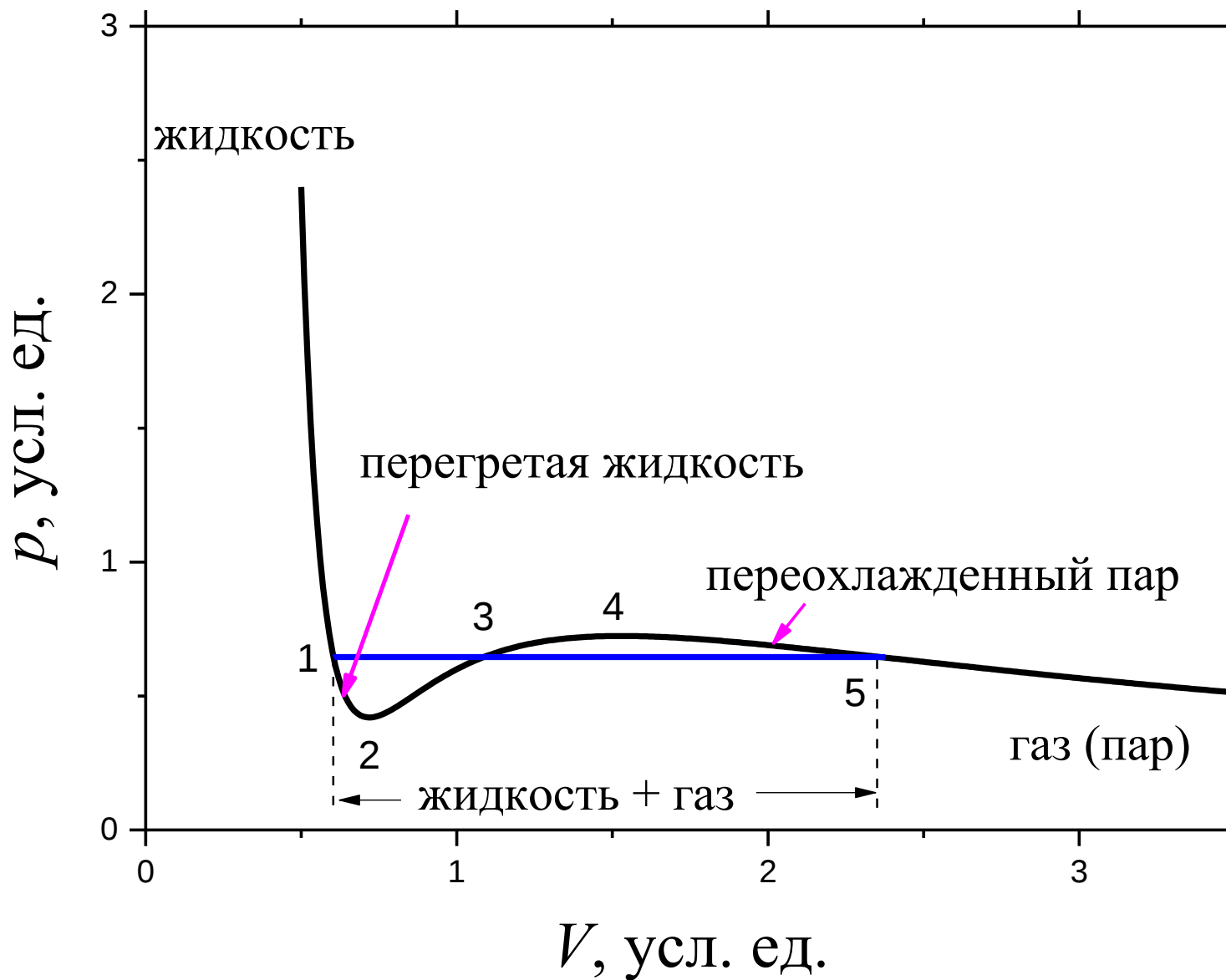
Растворимый (сублимированный) кофе



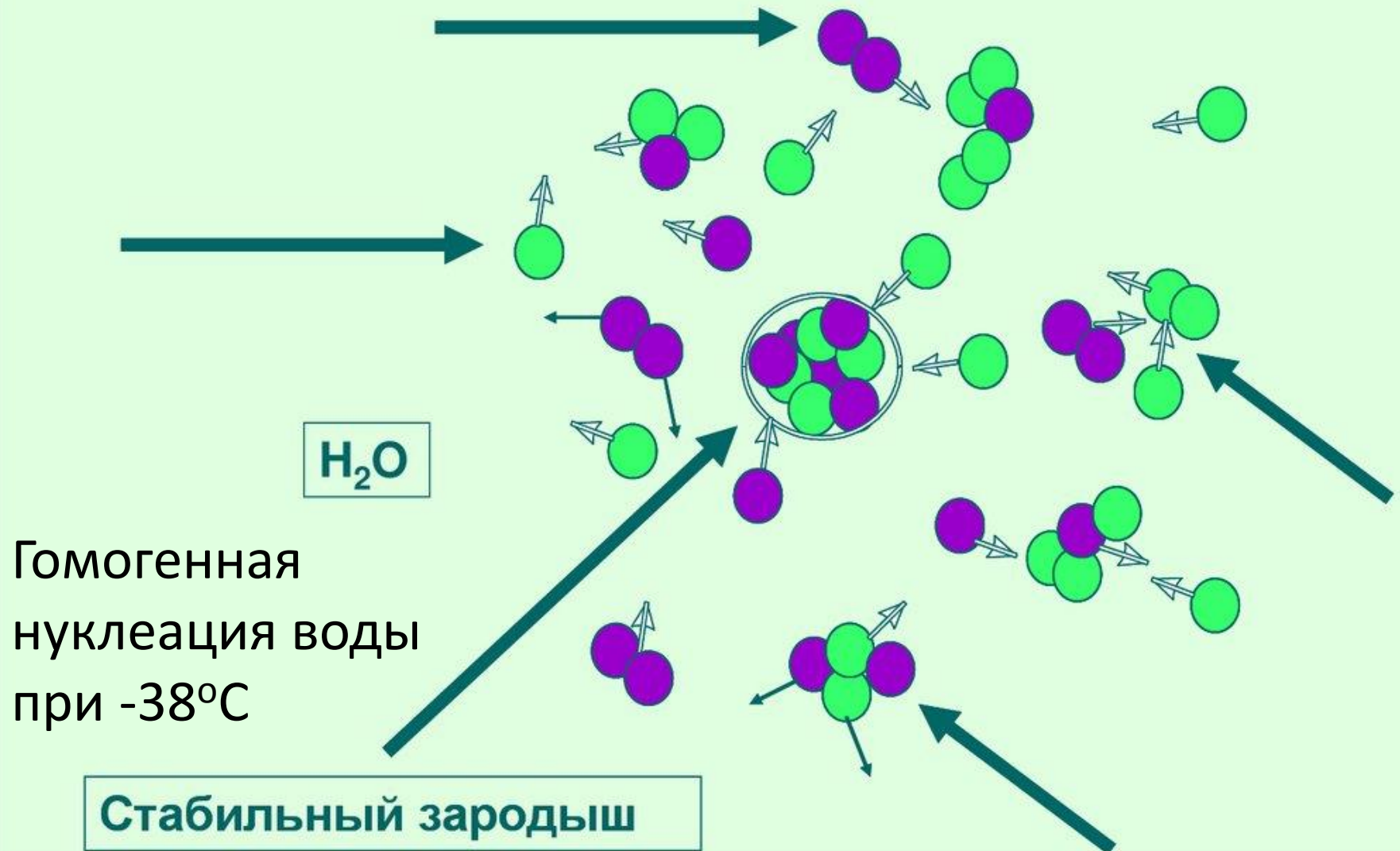
Возгонка (сублимация) – это процесс перехода вещества из твёрдого состояния в газообразное минуя жидкое

Десублимация – это процесс перехода вещества из газообразного состояния в твёрдое минуя жидкое

Метастабильные состояния



Схематический рисунок образования новых частиц (нуклеации)



Термодинамика фазовых переходов

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

Дифференцируем по T

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

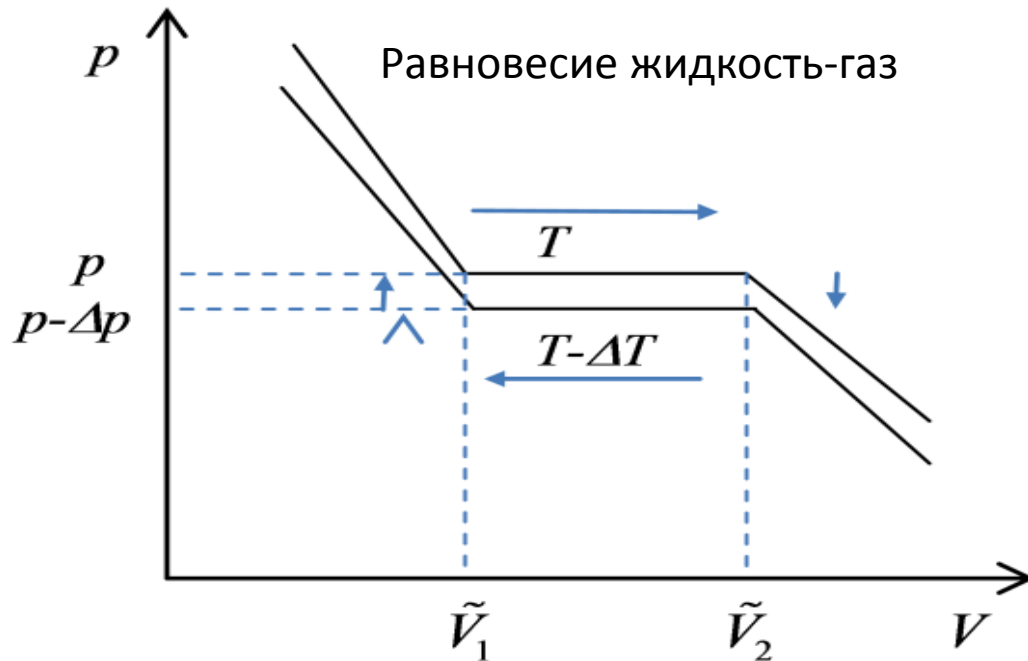
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \longrightarrow \quad \tilde{S} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad \tilde{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

$$(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \frac{dp}{dT} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) \quad \lambda_{12} = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) \text{ Теплота перехода}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}$$

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса из метода циклов



$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T}$$

$$Q_1 = \lambda_{12}$$

$$A = Q_1 \eta = \lambda_{12} \frac{\Delta T}{T}$$

Из геометрии: $A = \Delta p (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)$

Приравниваем две работы:
уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}$$

Термодинамика равновесия между паром и конденсированной фазой

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}$$

$$\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$$

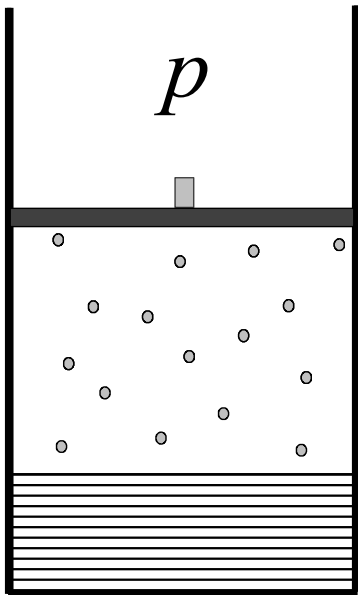


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\tilde{V}_{\text{пар}}}$$

$$\tilde{V}_{\text{пар}} = RT / p$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT$$

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const}$$



V

Интегрируем

Потенцируем $p_{\text{нас. пар}}(T) = A \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right)$

Равновесие трех фаз. Тройная точка.

Уравнение $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ связывает давление и температуру. Остается один свободный параметр, что означает возможность сосуществования еще и третьей фазы:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T),$$

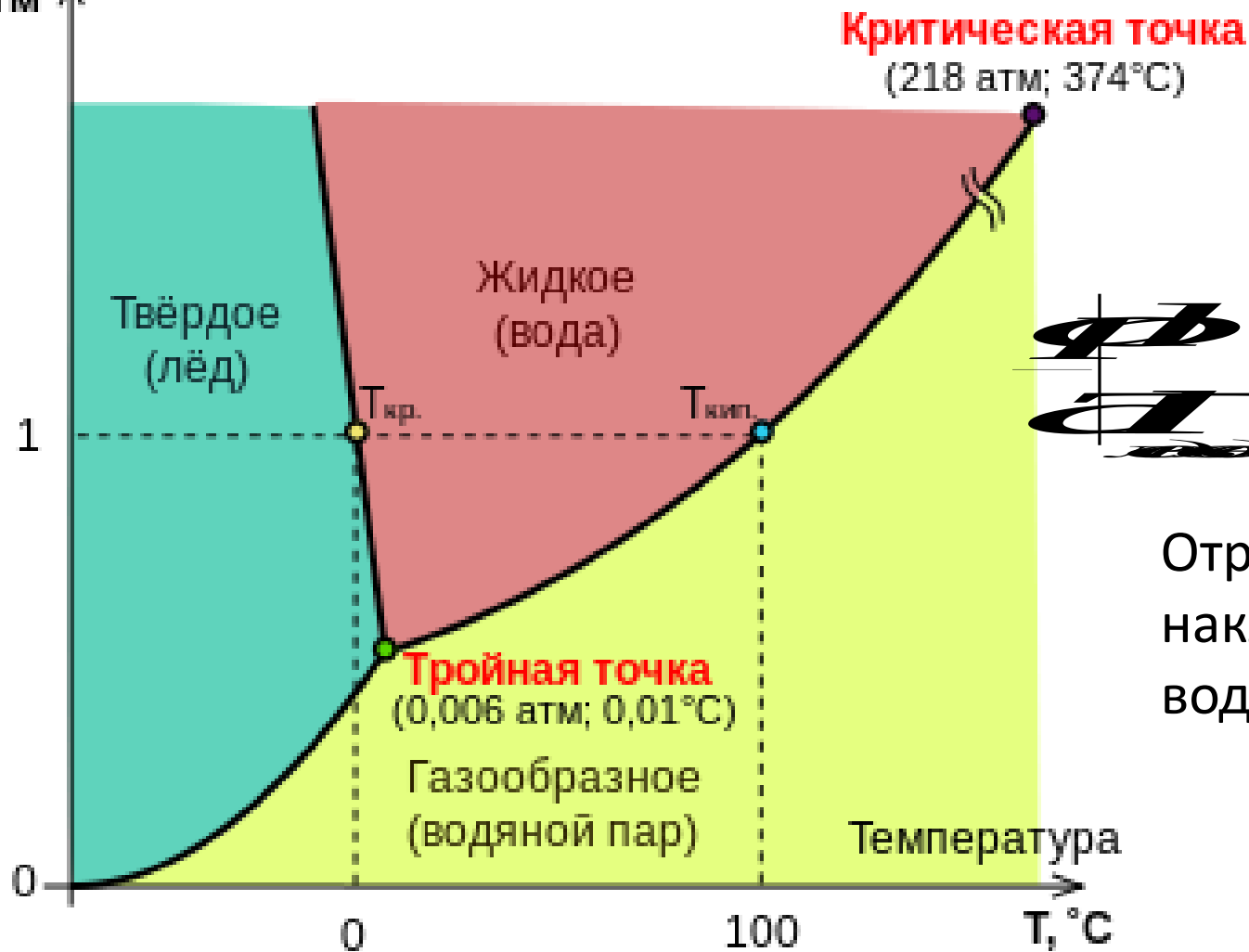
$$\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T),$$

$$\mu_3(p, T) = \mu_1(p, T).$$

Два уравнения для двух неизвестных определяют p и T сосуществования трех фаз. Это **тройная точка**.

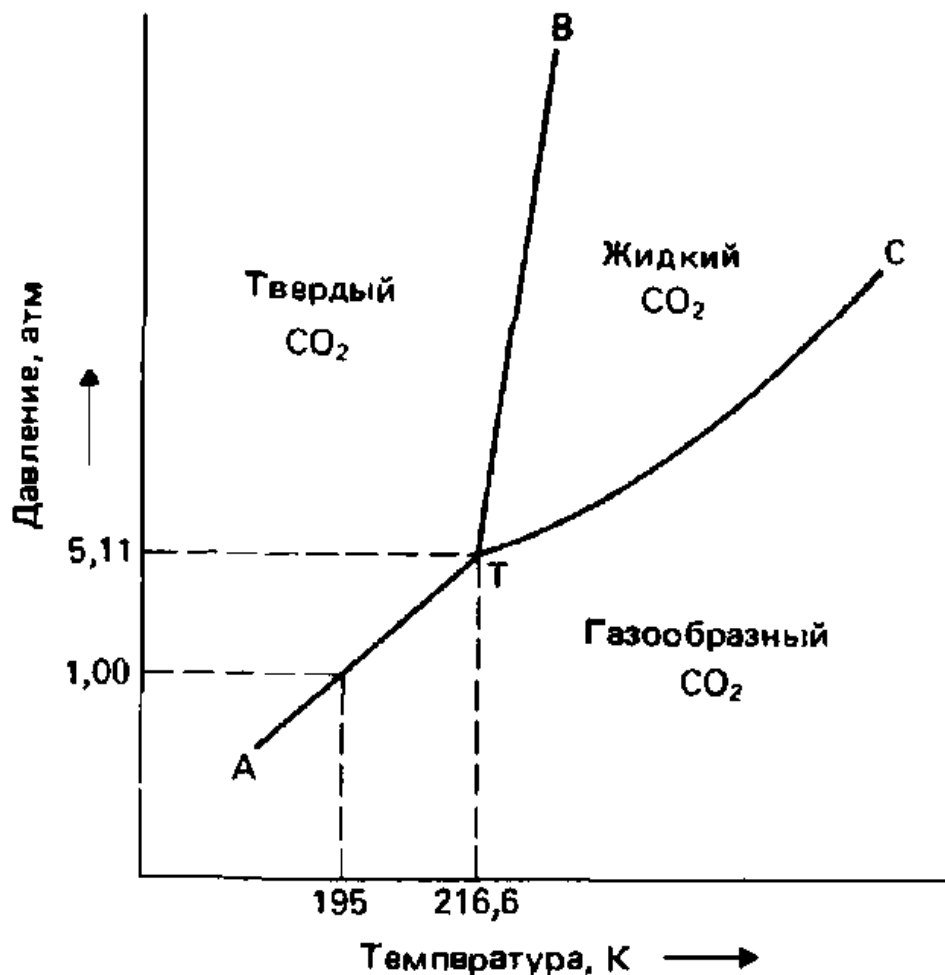
p - T диаграмма для воды

Давление
 P , атм



Отрицательный
наклон для
вода-лед

«Сухой лед» - диоксид углерода CO_2 .

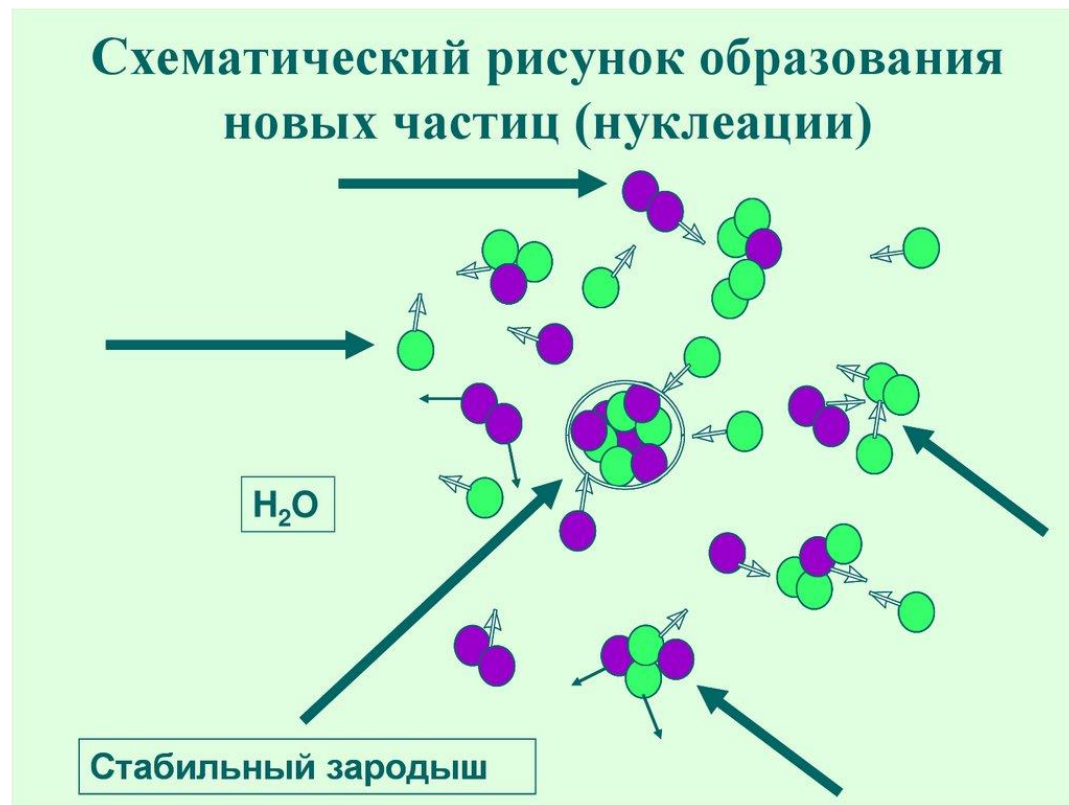
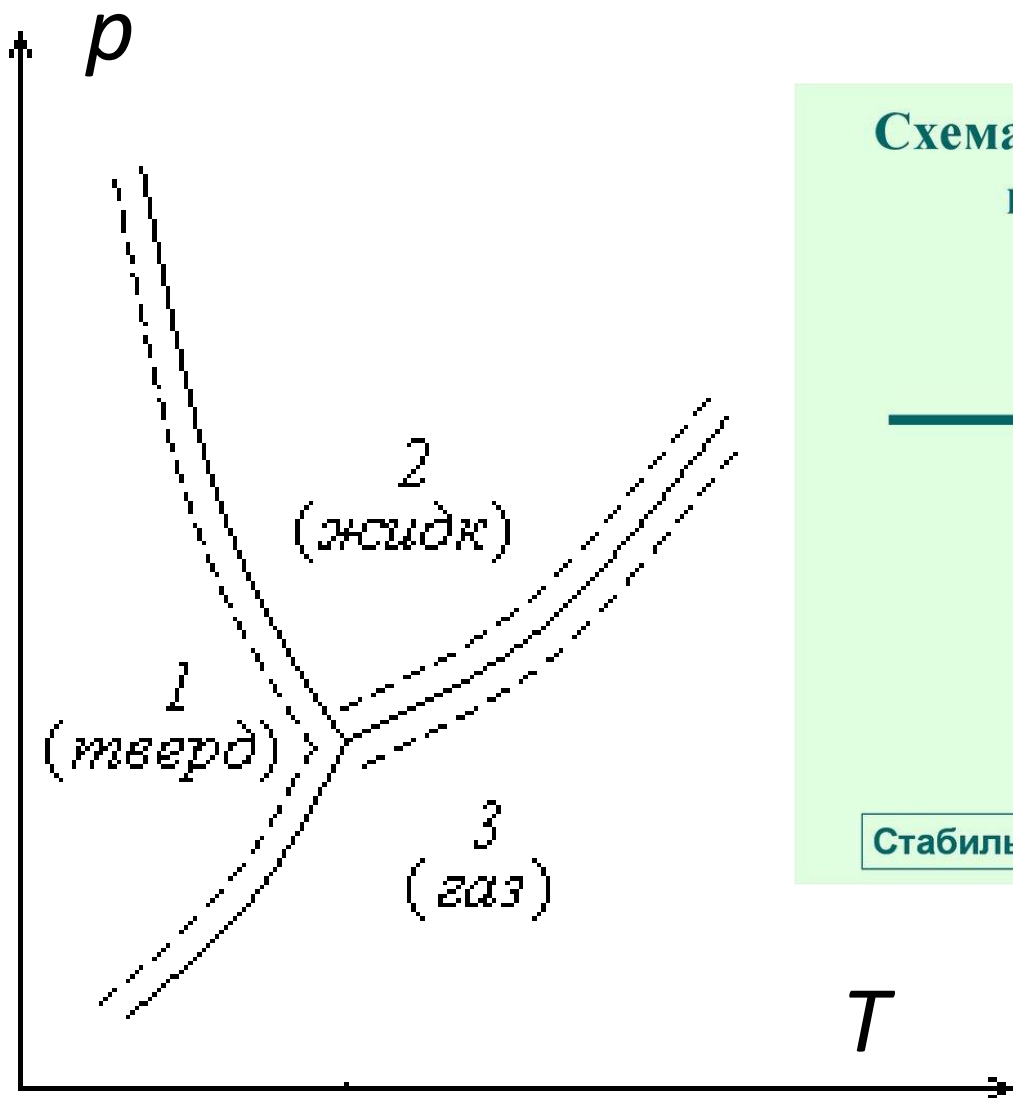


В обычных условиях охлажденный до твердого состояния CO_2 при нагреве сразу переходит в газ, минуя жидкое состояние.

Поэтому его называют сухим льдом.

Рис. 6.6. Фазовая диаграмма диоксида углерода.

Метастабильные состояния на p - T диаграмме



Термодинамика химических реакций

Условие химического равновесия



При постоянных температуре и давлении:

$$dG = \mu_A \delta \nu_A + \mu_B \delta \nu_B = (\mu_A - \mu_B) \delta \nu_A = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_A = \mu_B$$

При постоянных температуре и объеме:

$$dF = \mu_A \delta \nu_A + \mu_B \delta \nu_B = (\mu_A - \mu_B) \delta \nu_A = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_A = \mu_B$$

Химический потенциал идеального газа

(как функция давления при постоянной температуре T)

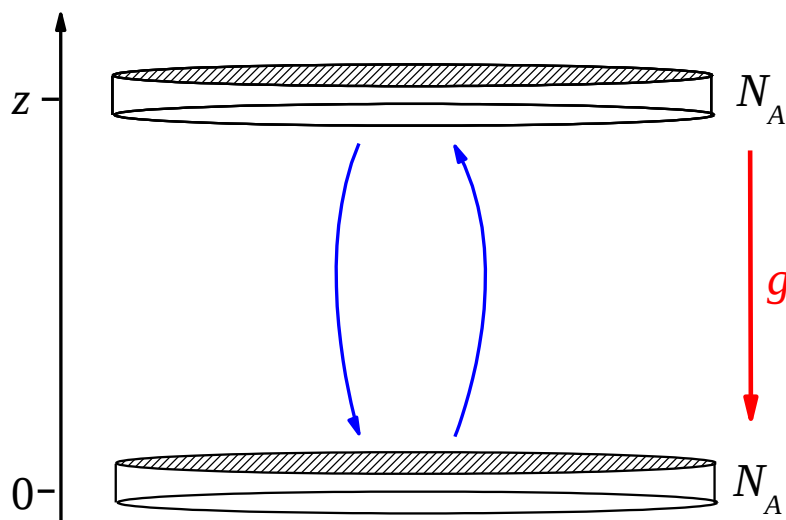
$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$$

$$T = \text{const} \Rightarrow d\mu = \tilde{V}dp$$

$$\tilde{V} = \frac{RT}{p} \quad d\mu = \frac{RT}{p} dp$$

$$\mu = \mu_0(T, p_0) + RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \mu_0(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Химический потенциал и барометрическая формула



Два объема газа малой толщины

$$\mu(z) = \mu(0) + N_A mgz + RT \ln \frac{p(z)}{p(0)} = \mu(0)$$



$$\frac{p(z)}{p(0)} = \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

Термодинамика молекулярной обратимой реакции



$$\begin{aligned} dG &= \mu_A \delta \nu_A + \mu_B \delta \nu_B + \mu_L \delta \nu_L + \mu_M \delta \nu_M = \\ &= (\mu_A + \mu_B - \mu_L - \mu_M) \delta \nu_A \end{aligned}$$



$$\mu_A + \mu_B = \mu_L + \mu_M$$

$$\mu_{A0} + \mu_{B0} + RT \ln(p_A / p_0) + RT \ln(p_B / p_0)$$

$$= \mu_{L0} + \mu_{M0} + RT \ln(p_L / p_0) + RT \ln(p_M / p_0)$$



$$\ln\left(\frac{p_L p_M}{p_A p_B}\right) = -\frac{\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0}}{RT}$$

$$\frac{p_L p_M}{p_A p_B} = \exp\left(-\frac{\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0}}{RT}\right) = K_P \quad \text{Константа равновесия}$$

$$\mu = \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$$

$$\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$$

$$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}}{RT}\right)$$

Энтропийный и энтальпийный факторы