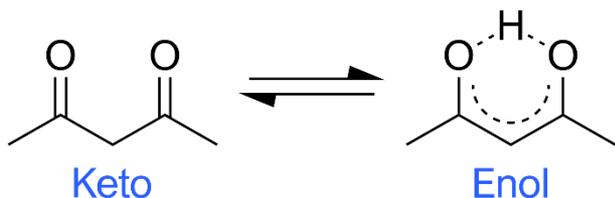


# Термодинамика химических реакций

Обратимые реакции: условие химического равновесия



$$\delta v_A = -\delta v_B$$



При постоянных температуре и давлении:

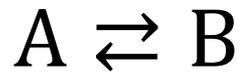
$$dG = \mu_A \delta v_A + \mu_B \delta v_B = (\mu_A - \mu_B) \delta v_A = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_A = \mu_B$$

При постоянных температуре и объеме:

$$dF = \mu_A \delta v_A + \mu_B \delta v_B = (\mu_A - \mu_B) \delta v_A = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_A = \mu_B$$

Химический потенциал идеального газа как функция давления при постоянной температуре  $T$

$$\mu(T, p) = \mu_0(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{где } p_0 \text{ — стандартное давление (обычно атмосферное)}$$



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

$$\ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right) = -\frac{\mu_{B0}(T, p_0) - \mu_{A0}(T, p_0)}{RT}$$

$$\frac{p_B}{p_A} = \exp\left(-\frac{\mu_{B0}(T, p_0) - \mu_{A0}(T, p_0)}{RT}\right) = K_P \quad \text{Константа равновесия}$$

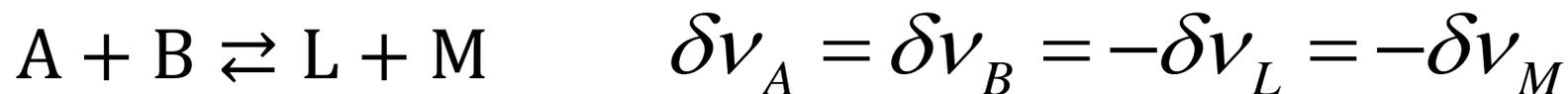
$$\mu = \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$$

$$\mu_{B0}(T, p_0) - \mu_{A0}(T, p_0) = \Delta\tilde{H}(T, p_0) - T\Delta\tilde{S}$$

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

Энтропийный и энтальпийный  
факторы

Бимолекулярная обратимая реакция:



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

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

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

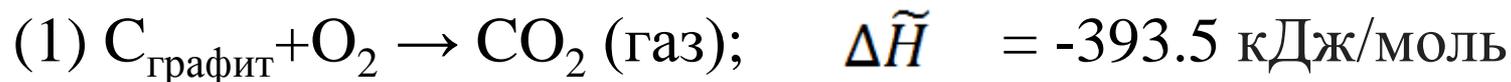
$$\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$$

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

Энтропийный и энтальпийный  
факторы

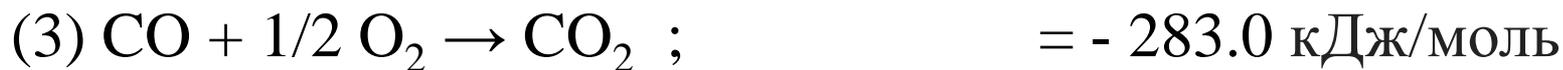
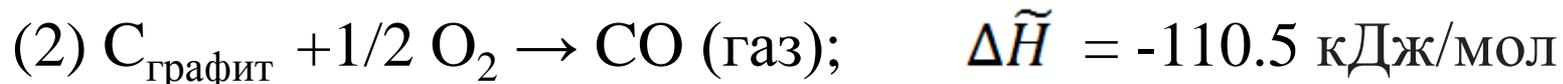
## Химические реакции и первое начало термодинамики, закон Гесса

Реакция сгорания графита, записанная в виде одной стадии:



(Изменение энтальпии отрицательно, так как тепло выделяется.)

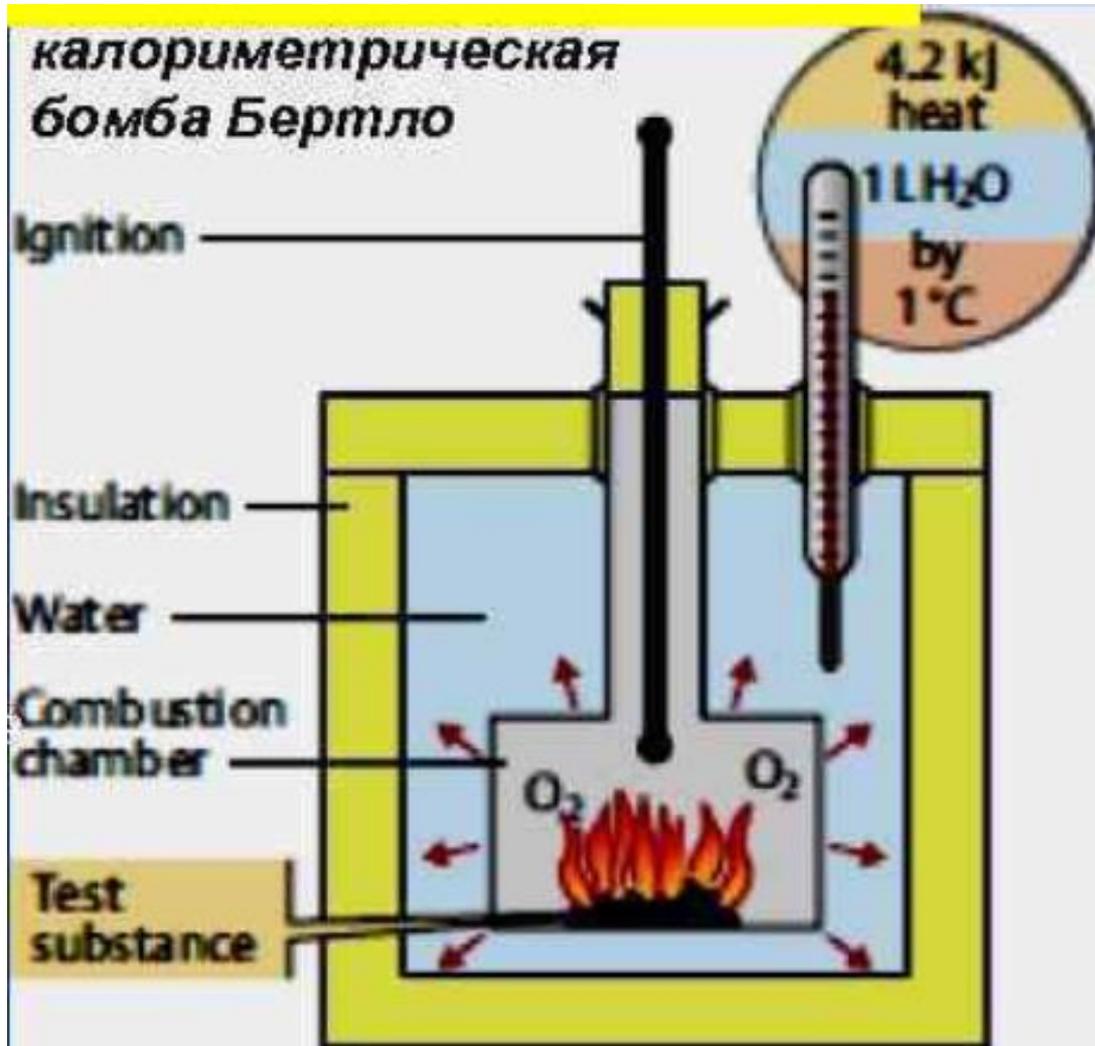
Но эта реакция может протекать и в 2 стадии:



В сумме  $\Delta \tilde{H}$  для реакций (2) и (3) соответствует  $\Delta \tilde{H}$  для одностадийной реакции (1). Это следствие первого начала.

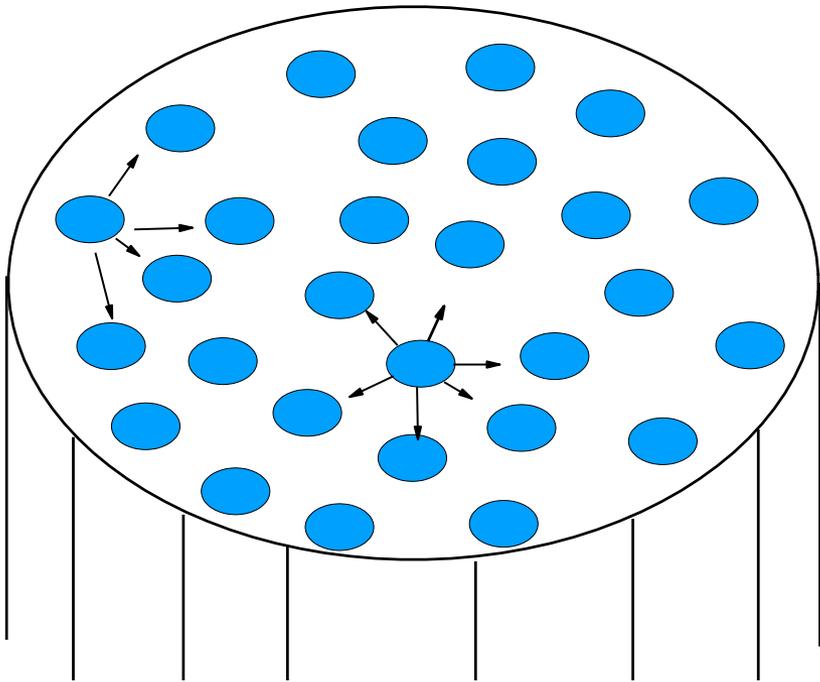
**Закон Гесса** –  $\Delta \tilde{H}$  определяется только исходными и конечными веществами, от промежуточных реакций не зависит.

Окисление пищи в организме приводит в конечном итоге к образованию  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Само же окисление протекает через множество промежуточных стадий, обычно неизвестных. Но количество теплоты будет таким же, как и при простом сжигании этих веществ.



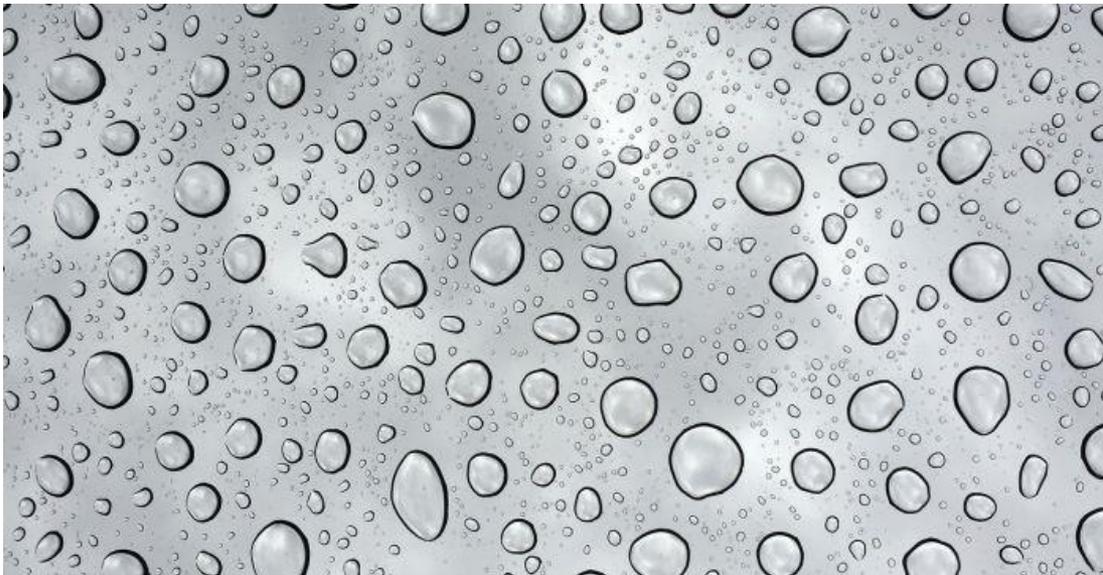
# Поверхностное натяжение

Поверхность жидкости  
или твердого тела

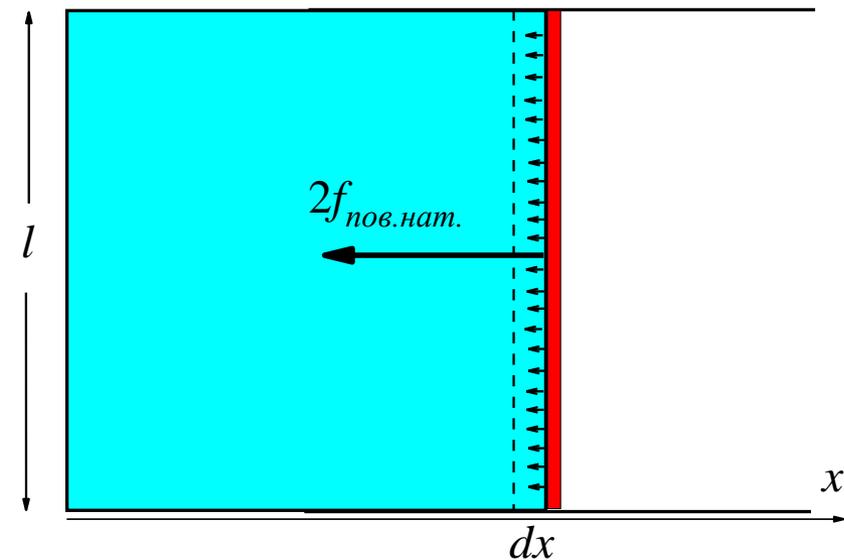


Силы притяжения со стороны молекул-соседей внутри поверхности в среднем уравниваются. Вблизи же ее границы появляется отличная от нуля сила. Она направлена внутрь и перпендикулярна границе.

Эти силы стремятся уменьшить площадь поверхности. Называются **силами поверхностного натяжения.**



Пленка жидкости, натянутая на прямоугольную рамку с подвижной планкой длины  $l$ .



Сила  $f_{\text{пов.нат.}}$  пропорциональна длине  $l$ :

$$f_{\text{пов.нат.}} = \sigma l,$$

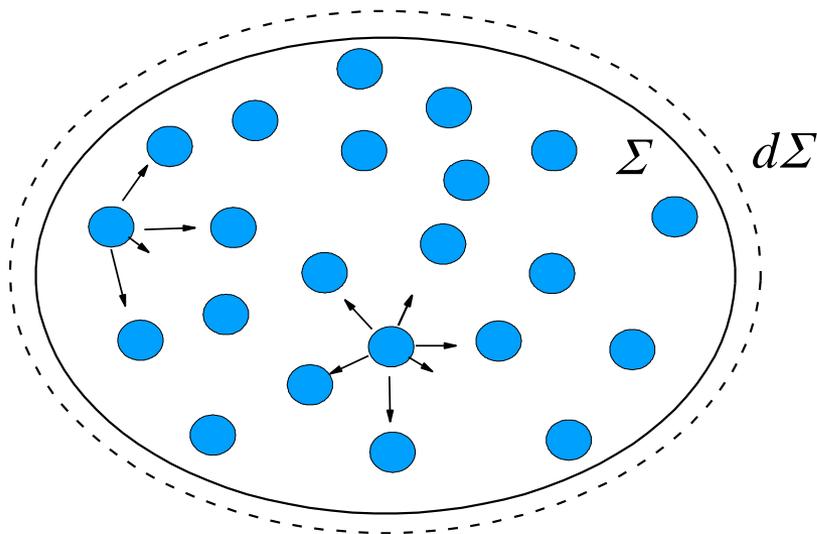
где  $\sigma$  есть коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом поверхностного натяжения.

Так как у пленки две стороны, общая сила есть  $2f_{\text{пов.нат.}}$ . Пусть планка переместится на  $dx$ . Тогда работа пленки

$$\delta A_{\text{пов.нат.}} = -2f_{\text{пов.нат.}} dx = -\sigma 2l dx = -\sigma d\Sigma,$$

где за  $\Sigma$  обозначена площадь пленки (обеих ее сторон).

$$\delta A_{\text{пов.нат.}} = -\sigma d\Sigma$$



Эта формула справедлива для поверхности произвольной формы. Действительно, поверхность вблизи границы можно разбить на множество малых прямоугольных фрагментов, с подвижной планкой как раз на границе. Для каждого из фрагментов формула справедлива; тогда она справедлива и для суммы.

Аналог формулы  $\delta A = pdV$ .

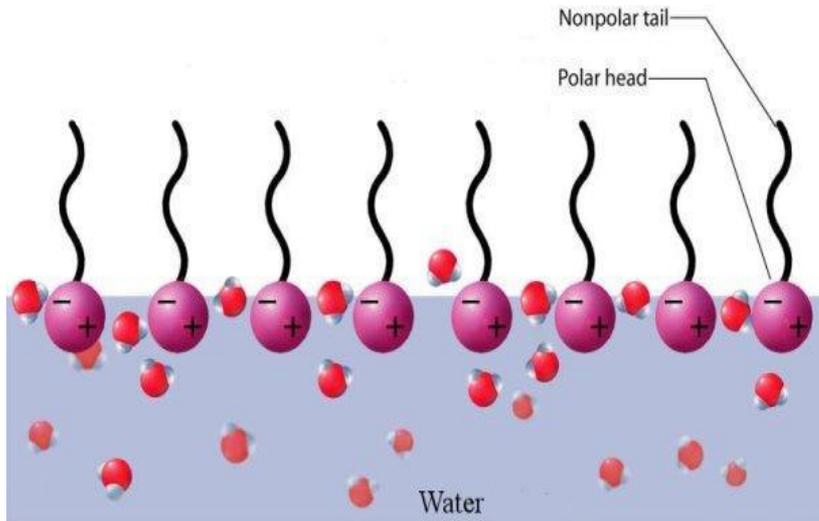
Коэффициент  $\sigma$  есть как бы «двумерное давление», которое однако, в отличие от давления газа в сосуде, стремится не увеличить размер системы (объем сосуда), а наоборот, уменьшить его (площадь пленки).

Размерность  $\sigma$  в СГС в эрг/см<sup>2</sup> или в дин/см, в системе СИ – в Н/м.

Для границы раздела вода-воздух при нормальных условиях  $\sigma = 73$  дин/см, для границы раздела ртуть-воздух  $\sigma = 480$  дин/см.

Поверхностным натяжением обладают и твердые тела.

# Поверхностно-активные вещества



Вещества, уменьшающие величину  $\sigma$ , называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Их молекулы состоят из полярных головок и неполярных хвостов. Примером является  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$  (обыкновенное мыло). Может понизить  $\sigma$  почти в 20 раз.

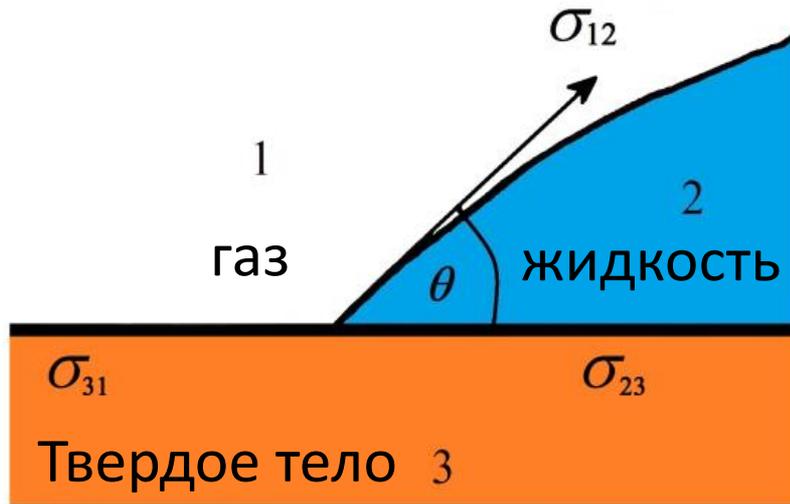
ПАВ в воде не растворяются, они адсорбируются на ее поверхности своими полярными головками.

Аналогия с газом:

$$p = NkT / V$$

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{NkT}{\Sigma}$$

## Краевой угол



Пусть соприкасаются жидкость, твердое тело и газ. Соприкосновение происходит вдоль прямой линии, перпендикулярной плоскости рисунка. Угол  $\theta$  называется краевым углом.

Вдоль поверхности и перпендикулярно линии раздела действуют силы:

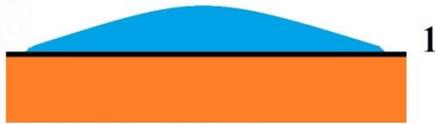
$$l\sigma_{31} = l\sigma_{23} + l\sigma_{12}\cos\theta.$$

Отсюда :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$$

Возможны 4 ситуации.

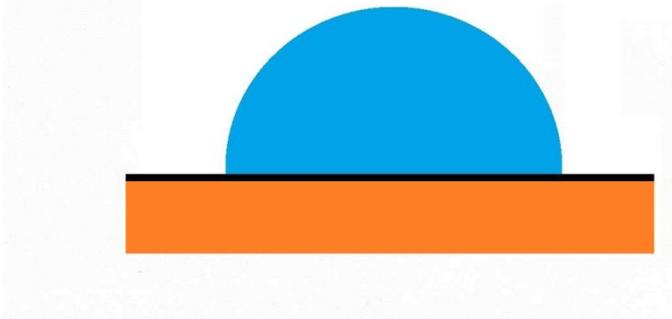


1.  $\sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$  и  $\sigma_{31} - \sigma_{23} < \sigma_{12}$ . Тогда  $0 < \cos \theta < 1$ . В этом случае  $\theta < \pi/2$ , то есть угол  $\theta$  острый. Говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность.

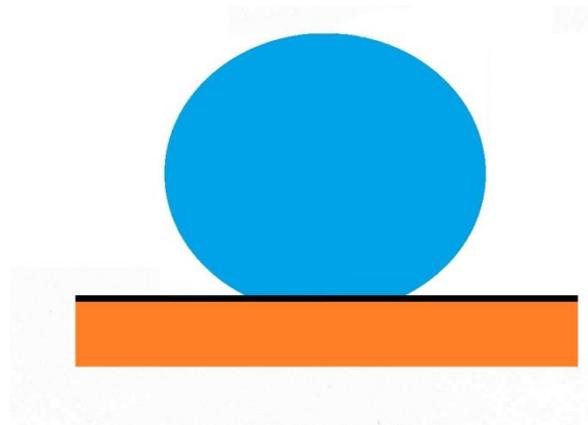


2.  $\sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$  и  $\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$ . Тогда это условие не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть больше единицы. В этом случае жидкость растекается по поверхности (керосин или бензин на поверхности жести, стекла) – то есть жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$$



3.  $\sigma_{31} - \sigma_{23} < 0$  и  $\sigma_{23} - \sigma_{31} < \sigma_{12}$ . Тогда  $-1 < \cos \theta < 0$ . При этом  $\theta > \pi/2$ , то есть угол  $\theta$  тупой. В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность.



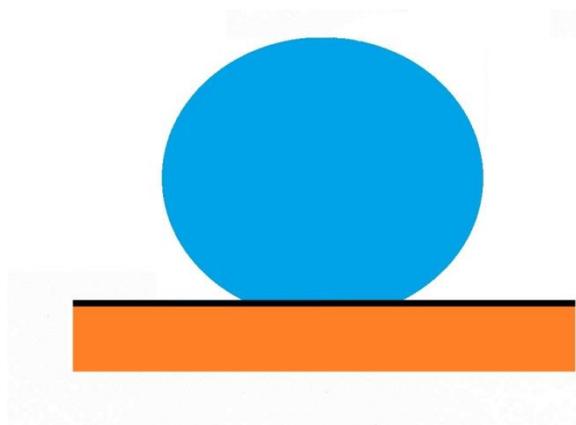
4.  $\sigma_{31} - \sigma_{23} < 0$  и  $\sigma_{23} - \sigma_{31} > \sigma_{12}$ . Тогда опять угла  $\theta$  не существует. В этом случае капля жидкости на поверхности твердого тела стягивается в шарик (ртуть на стекле, вода на парафине), то есть жидкость совершенно не смачивает твердое тело.

# Полное смачивание



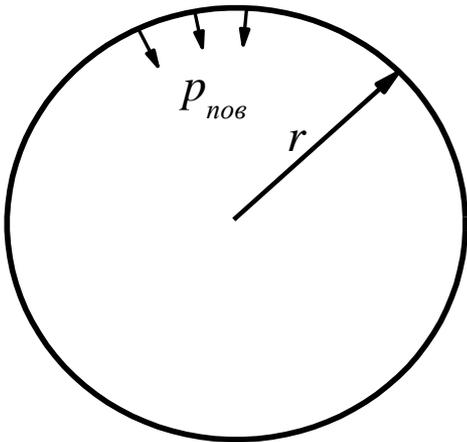
Б. Франклин в 1774 г. нашел, что чайная ложка ( $1 \text{ см}^3$ ) оливкового масла успокаивает волнение в пруду на площади  $1000 \text{ м}^2$ . Из условия неразрывности слоя масла получаем отсюда его толщину как  $1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$  (Рэлей, 1890). Потом стало понятно, что это фактически был первый эксперимент по определению размера молекул (оливкового масла в данном случае).

# Полное несмачивание



## Поверхностное давление

Жидкая сферическая капля из-за поверхностного натяжения стремится уменьшить свою поверхность. Возникают силы сжатия, которые приводят к появлению внутреннего давления, которое называется поверхностным давлением,  $p_{нов}$ .



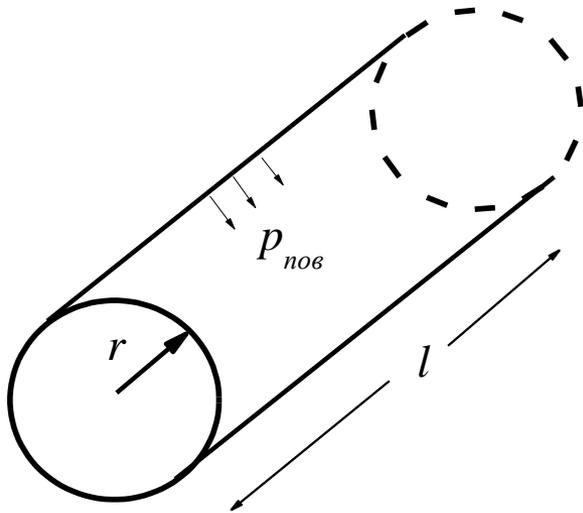
Работа  $\delta A$  при изменении площади сферической поверхности на  $d\Sigma$  есть  $-\sigma d\Sigma$ .

С другой стороны,  $\delta A = -p_{нов} dV = p_{нов} \Sigma dr$ .

Так как  $\Sigma = 4\pi r^2$ ,  $d\Sigma = 8\pi r dr$ , то

$$p_{нов} = \frac{2\sigma}{r}$$

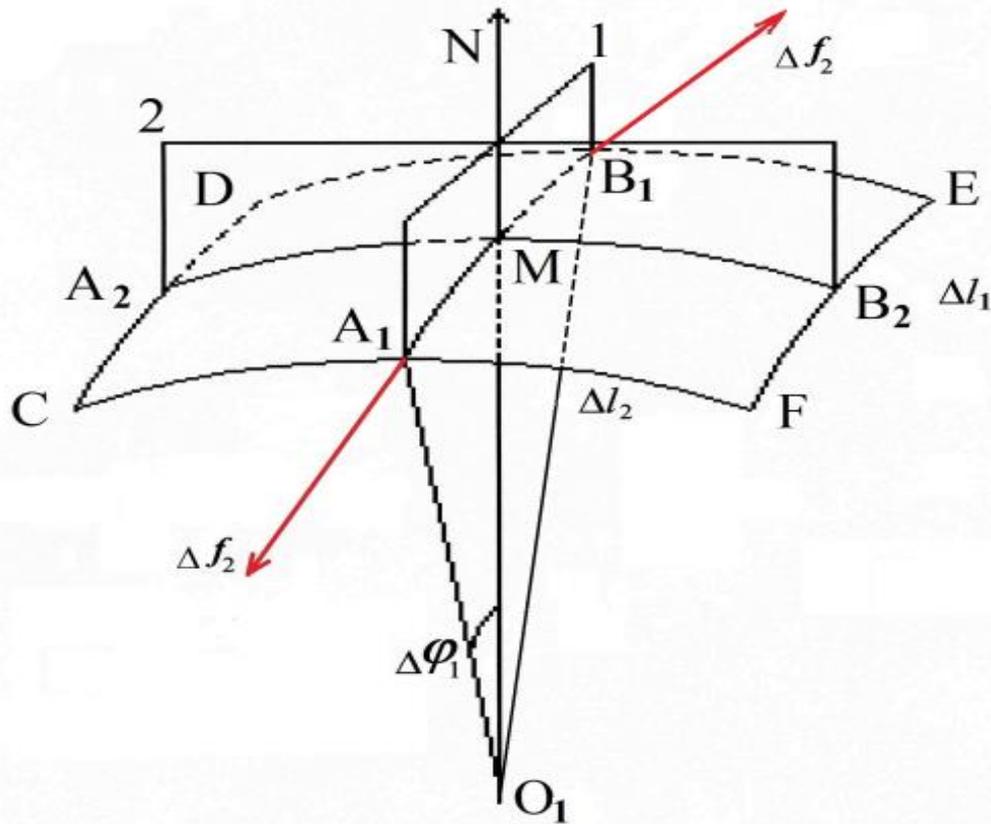
## Цилиндрический объем жидкости



Здесь  $\Sigma = 2\pi rl$  ( $r$  – радиус,  $l$  – длина цилиндра). Аналогично получаем, что

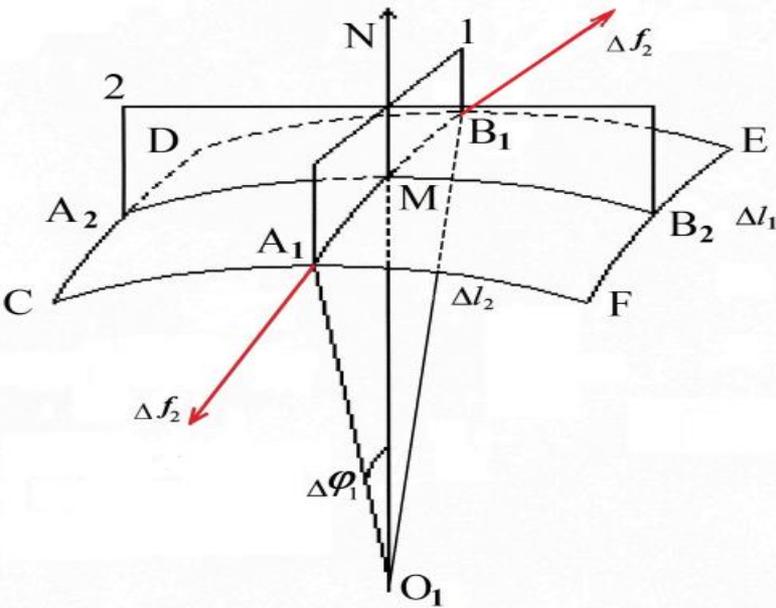
$$p_{нов} = \frac{\sigma}{r}$$

## Формула Лапласа



Поверхность произвольной формы. Выделим на ней некую точку  $O$ ,  $ON$  – нормаль к поверхности. Любая проходящая через эту нормаль плоскость пересекает поверхность по дуге, которую можно приблизить в малой окрестности точки  $O$  окружностью).

Из дифференциальной геометрии известно, что существуют содержащие эту нормаль две взаимно перпендикулярные плоскости, которые пересекаются с поверхностью раздела по кривым с максимальным и минимальным радиусами – так называемыми главными радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$ .



Обозначим  $O_1$  центр лежащей в плоскости 1 и содержащей  $\cup A_1 B_1$  окружности. Через  $\Delta\varphi_1$  обозначим угол между отрезками  $O_1 M$  и  $O_1 A_1$ , причем  $\sin\Delta\varphi_1 \approx \Delta l_2 / 2r_1$ . Силы поверхностного натяжения направлены касательно к поверхности. Сила, приложенная к краю  $CF$  равна  $\Delta f_1 = \sigma \Delta l_2$ . Ее проекция на направление  $MO_1$  есть

$$F = \sigma \Delta l_2 \sin \Delta \varphi_1 \approx \sigma \Delta l_2 \frac{\Delta l_1}{2r_1} = \sigma \frac{\Delta \Sigma}{2r_1}$$

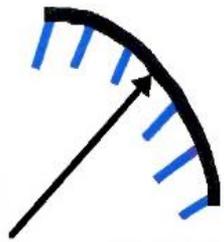
Давление

$$p_{нов} = F / \Delta \Sigma = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

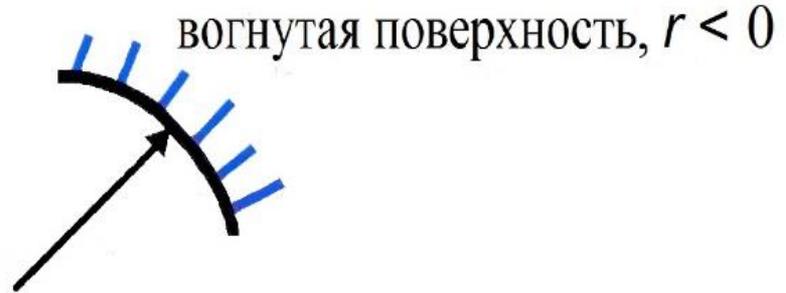
Формула Лапласа

$$p_{нов} = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$p_{нов} = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$



выпуклая поверхность,  $r > 0$



вогнутая поверхность,  $r < 0$

## Частные случаи

Сфера:

$$r_1 = r_2 = r \quad p_{нов} = \frac{2\sigma}{r}$$

Цилиндр:

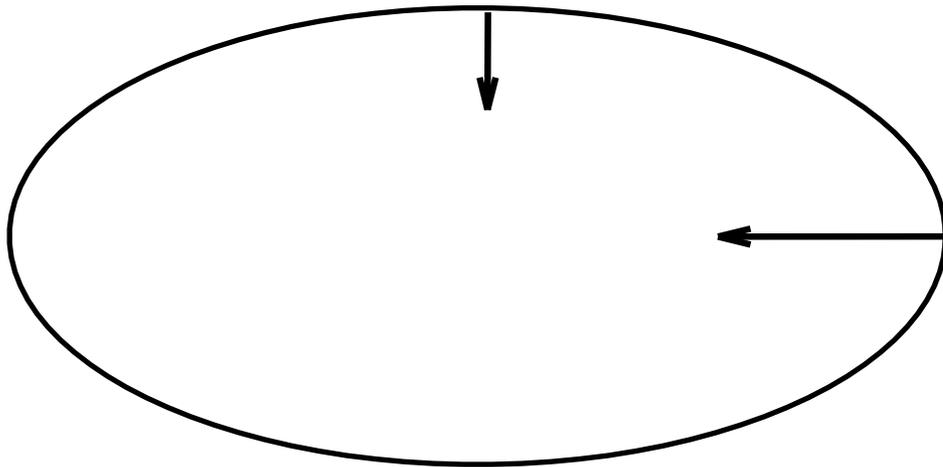
$$r_1 = r, \quad r_2 = \infty \quad p_{нов} = \frac{\sigma}{r}$$

Плоская поверхность:

$$r_1 = \infty, \quad r_2 = \infty \quad p_{нов} = 0$$

Внутреннее давление приводит к тому, что капли стремятся приобрести сферическую форму.

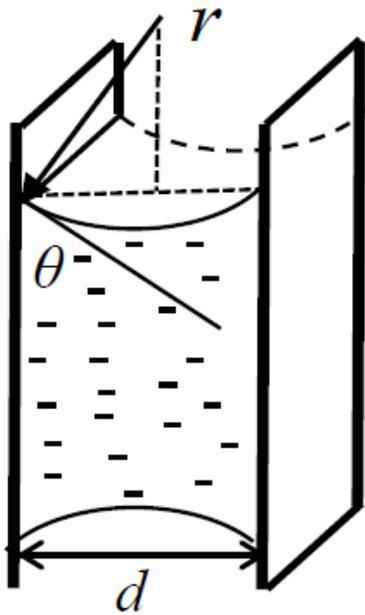
Поверхностные силы внутри капли  
в форме эллипсоида



В области малого радиуса закругления давление будет больше, чем в случае большого, соответственно больше и нормальная сила, действующая на данный участок поверхности. (Такой же результат можно получить при решении математической задачи минимизации площади поверхности при заданном объеме.)

# Капиллярные силы: Слипание плоских пластинок

Краевой угол острый, мениск вогнут.  
При малом расстоянии между  
пластинками мениск жидкости имеет  
цилиндрическую поверхность.  
Причем



а

$$p_{\text{пов}} < 0$$

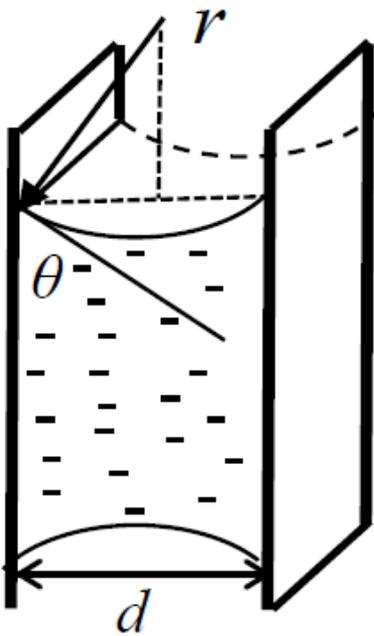
$$|r| \cos \theta = d / 2$$

$$p_{\text{пов}} = -\frac{\sigma}{|r|} = -\frac{2\sigma \cos \theta}{d}$$

Возникает сила притяжения пластин

$$F = \frac{2\sigma S \cos \theta}{d}$$

«Пирожки» из  
влажного песка  
из-за слипания  
песчинок



Водно-песчаная смесь при добавлении цементного порошка становится строительным раствором



Цемент – мелкодисперсное неорганическое вещество  
примерного состава 67 % CaO, 22 % SiO<sub>2</sub>, есть также  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> и др.

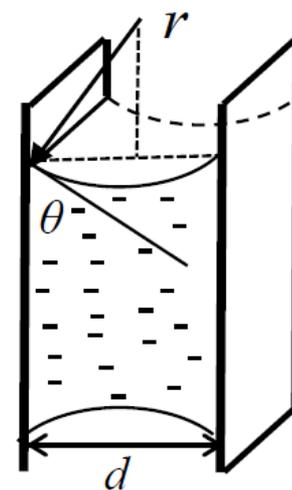
Строительные растворы могут быть не только на основе цемента, но (до изобретения цемента) также известняка, гипса, растертой рисовой каши с примесью  $\text{CaO}$  (Великая китайская стена), и др.

Действующие между твердыми частицами в строительном растворе капиллярные силы придают необходимые для его технологического применения адгезивные и реологические свойства

- Адгезия – сцепление поверхностей разнородных твердых между собой или с жидкостью
- Реология – деформационные свойства и текучесть

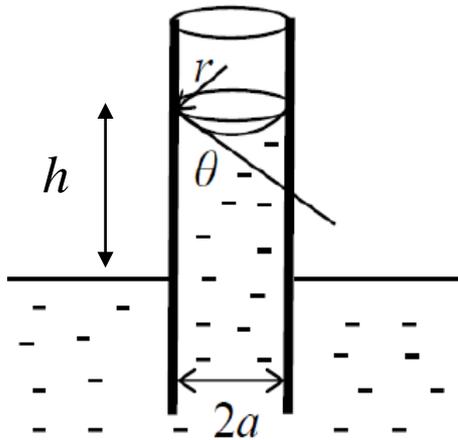


Все кирпичные и бетонные здания построены благодаря эффекту капиллярного слипания

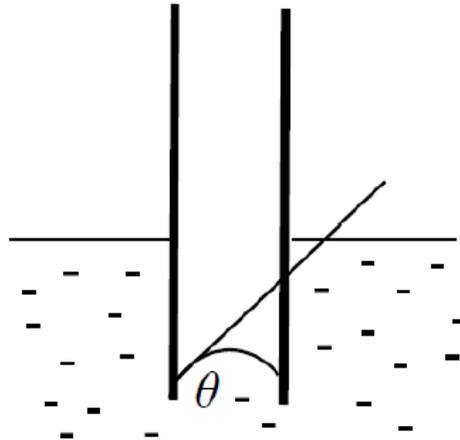


# Капиллярные силы: Поднятие (опускание) жидкости

$$p_{нов} < 0$$



$$p_{нов} > 0$$



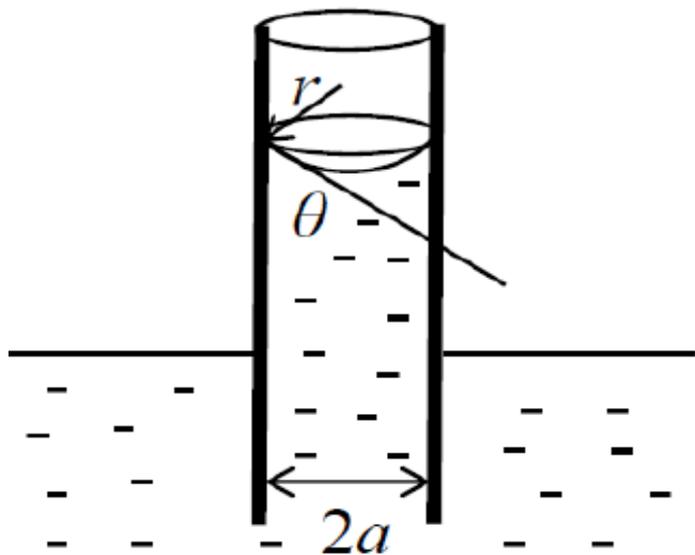
$$a = |r| \cos \theta$$

$$p_{нов} = -\frac{2\sigma}{|r|} = -\frac{2\sigma \cos \theta}{a}$$

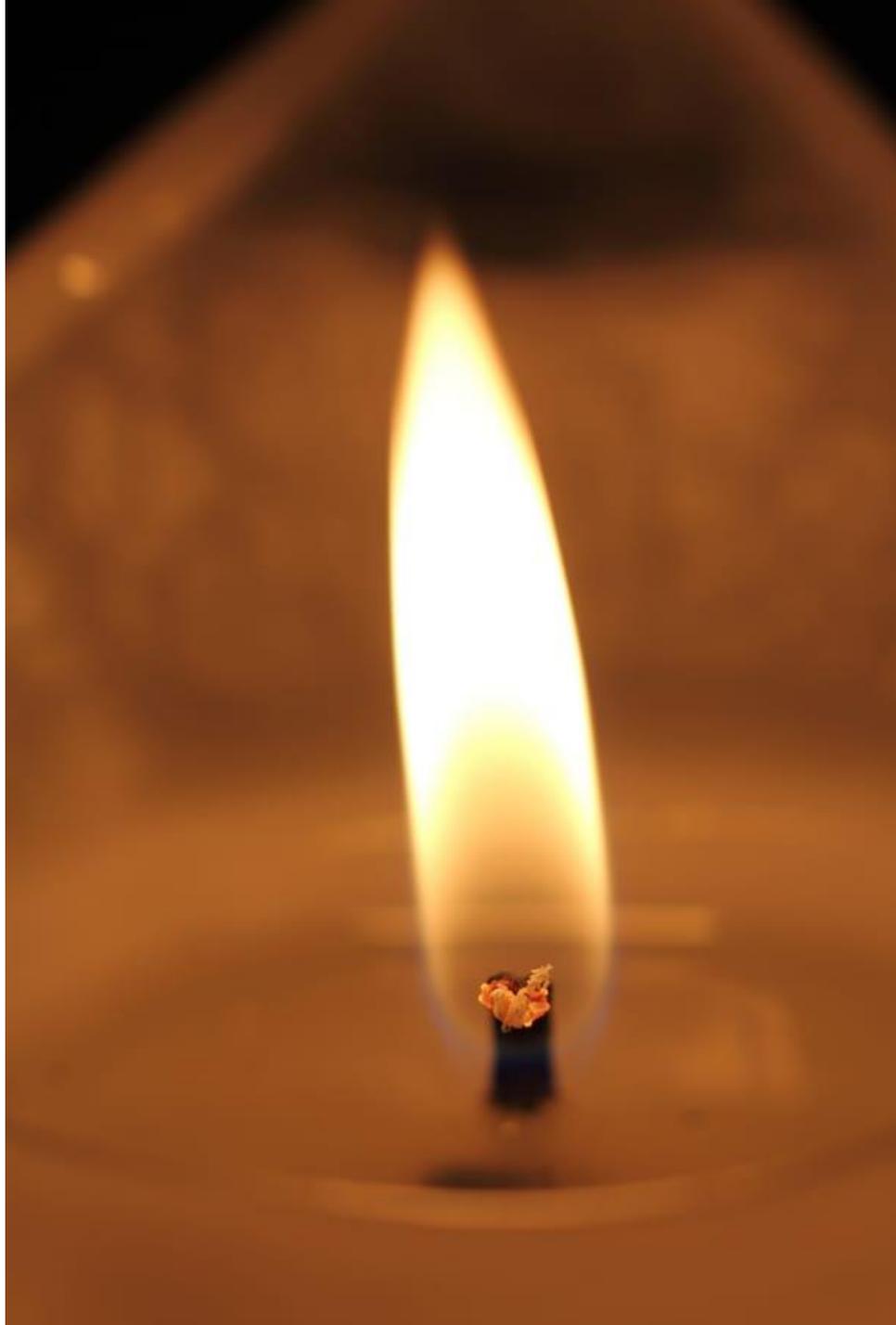
$$-p_{нов} = \rho g h$$

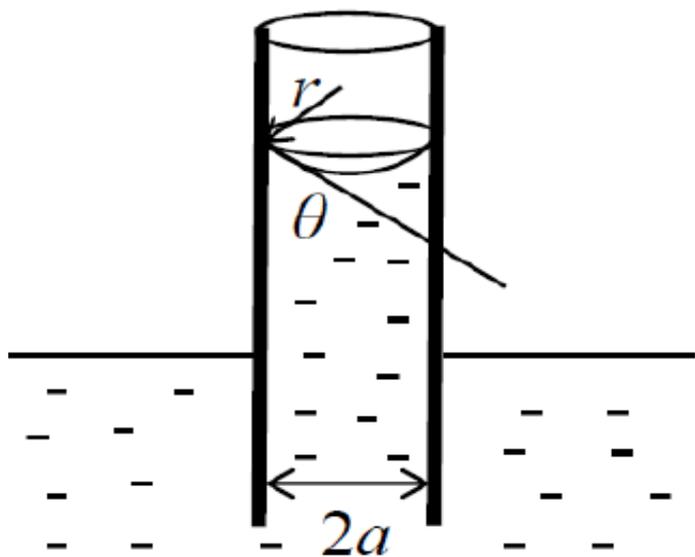
$$h = \frac{2\sigma}{g\rho |r|} = \frac{2\sigma \cos \theta}{g\rho a}$$

Пусть мениск вогнут (острый краевой угол). Тогда давление жидкости в трубочке ниже давления соприкасающегося с ней воздуха и под действием атмосферного давления уровень жидкости в трубочке поднимется.



Фитиль свечи представляет собой совокупность капилляров (из ткани), по которым вверх поднимается расплавленный парафин. Само пламя – это горение испаряющегося парафина

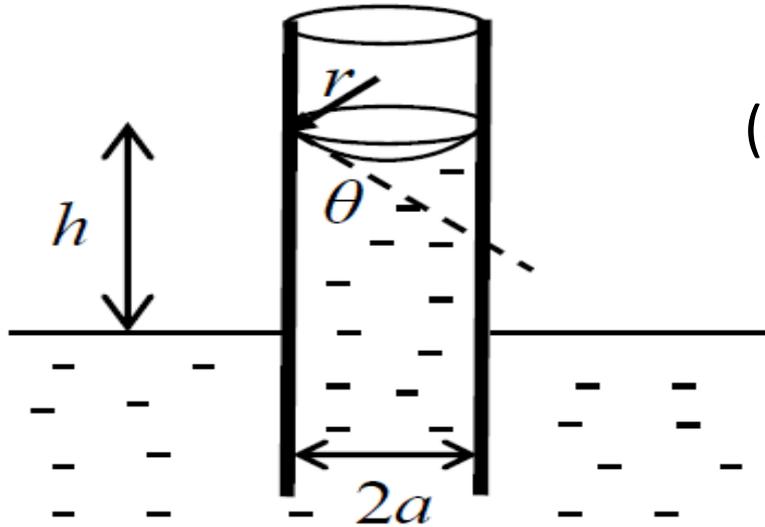




Тканевое (или бумажное) полотенце – тоже набор капилляров. Капиллярное поднятие в них как раз и удаляет влагу при вытирании

## Давление пара над искривленной поверхностью

$$h = \frac{2\sigma}{g\rho_{\text{жидк}}a}$$



(считаем угол  $\theta$  малым,  $\cos \theta = 1$ )

На высоте  $h$  давление насыщенного пара уменьшается:

$$\Delta p_{\text{пар}} = -\rho_{\text{пар}}gh$$

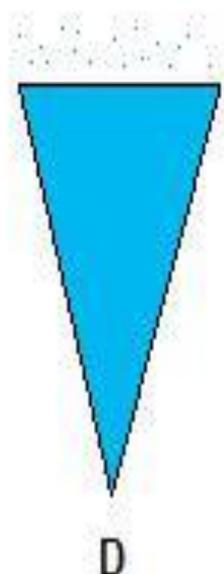
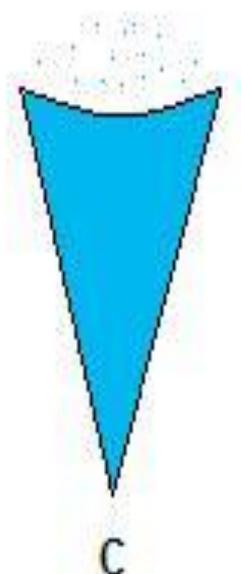
$$\Delta p_{\text{пар}} = -\frac{2\sigma}{a} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{жидк}}} \left( = p_{\text{пов}} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж}}} < 0 \right) \quad \left( p_{\text{пов}} = -\frac{2\sigma}{a} \right)$$

Давление насыщенного пара понижается

Ускорение свободного падения  $g$  в ответ не входит. Это означает, что изменение давления пара определяется только межмолекулярными взаимодействиями в жидкости. Из-за понижения внутреннего давления в жидкости происходит некоторое ослабление этих взаимодействий, и молекулам легче перейти из жидкости в пар.

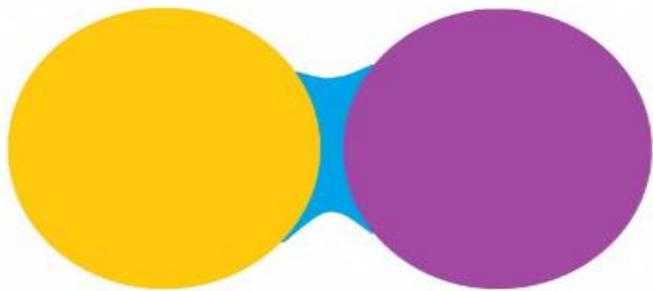
## Капиллярная конденсация

Если жидкость смачивает пористое тело, в его порах образуются вогнутые мениски жидкости. Так как давление насыщенного пара здесь понижается, то пар, который в обычных условиях не является насыщенным, может теперь оказаться пересыщенным. Начнется осаждение пара на стенки пор.



В природе это явление обеспечивает удержание влаги в почве – почва является смачиваемой мелкопористой структурой.

Капиллярная конденсация является причиной прилипания частиц пыли к твердым поверхностям. к поверхности. Этот эффект называется **капиллярной адгезией**.



Слипание мелких частиц из-за капиллярной конденсации.