

Уравнение идеального газа

$$p = \frac{RT}{V}$$

Не описывает переход в жидкость при низких температурах и/или высоком давлении – так как не учитывает взаимодействие молекул между собой

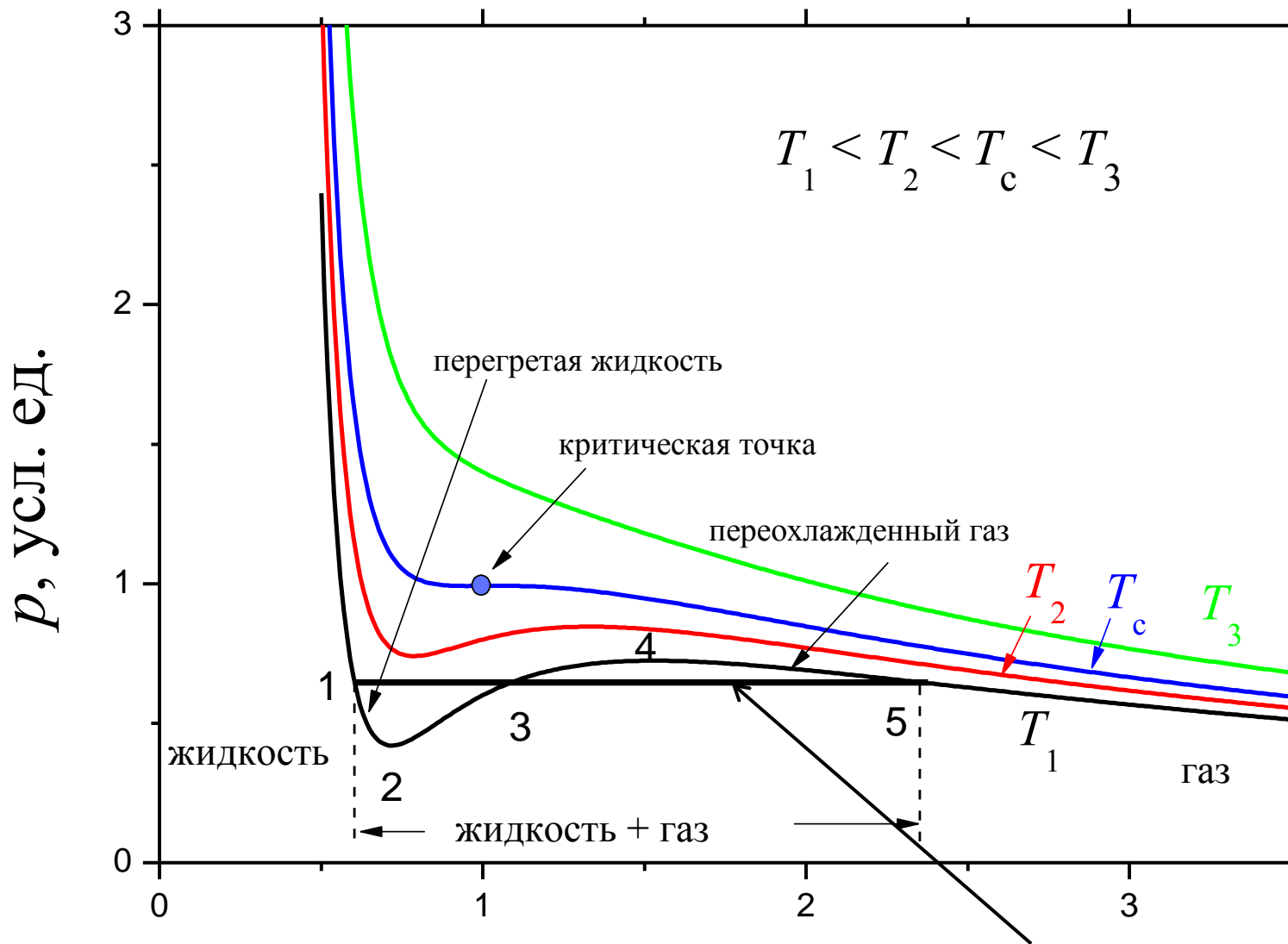
Уравнение газа Ван-дер-Ваальса

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

Взаимодействие молекул между собой учитывается на основе простой модели

Газ Ван-дер-Ваальса

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



V , усл. ед.

Правило Максвелла

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
- Хотя для конкретного реального газа это уравнение и неприменимо, полученное из него 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 (расширение газа в пустоту). Так как работы не производится, сохраняется внутренняя энергия U .

Вводится понятие коэффициента охлаждения $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (= 0)$$

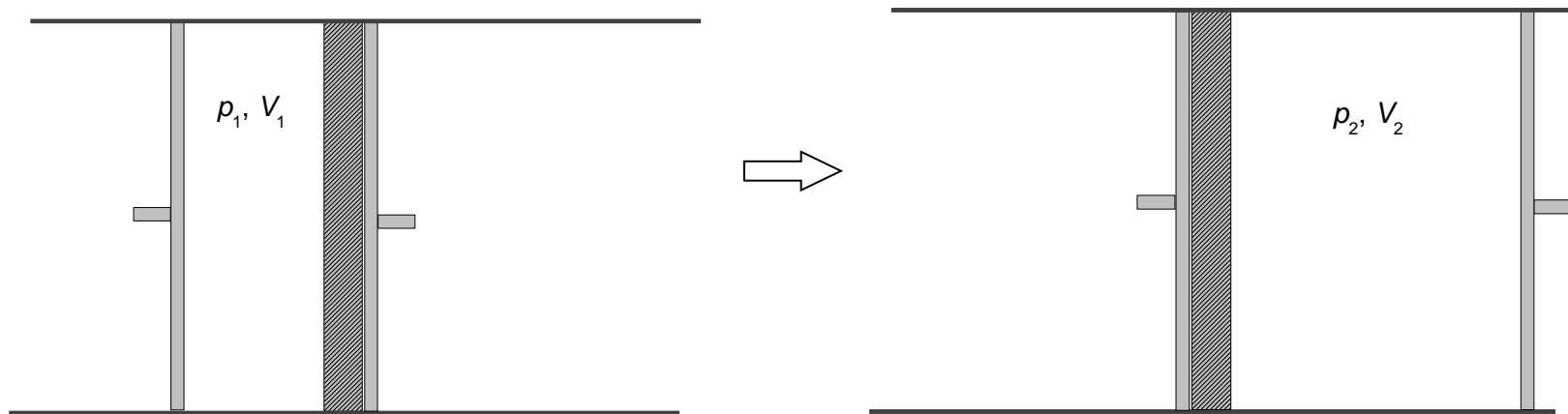
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{c_V} \left(p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$$

Газ Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 c_V} < 0$$

Способ 3. Процесс Джоуля–Томсона

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



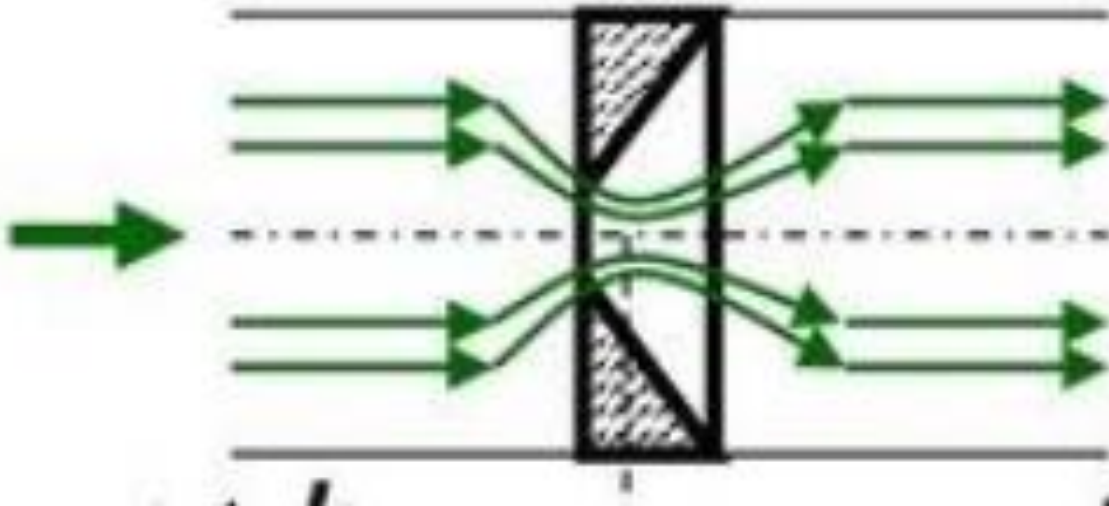
$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad H_1 = H_2$$

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

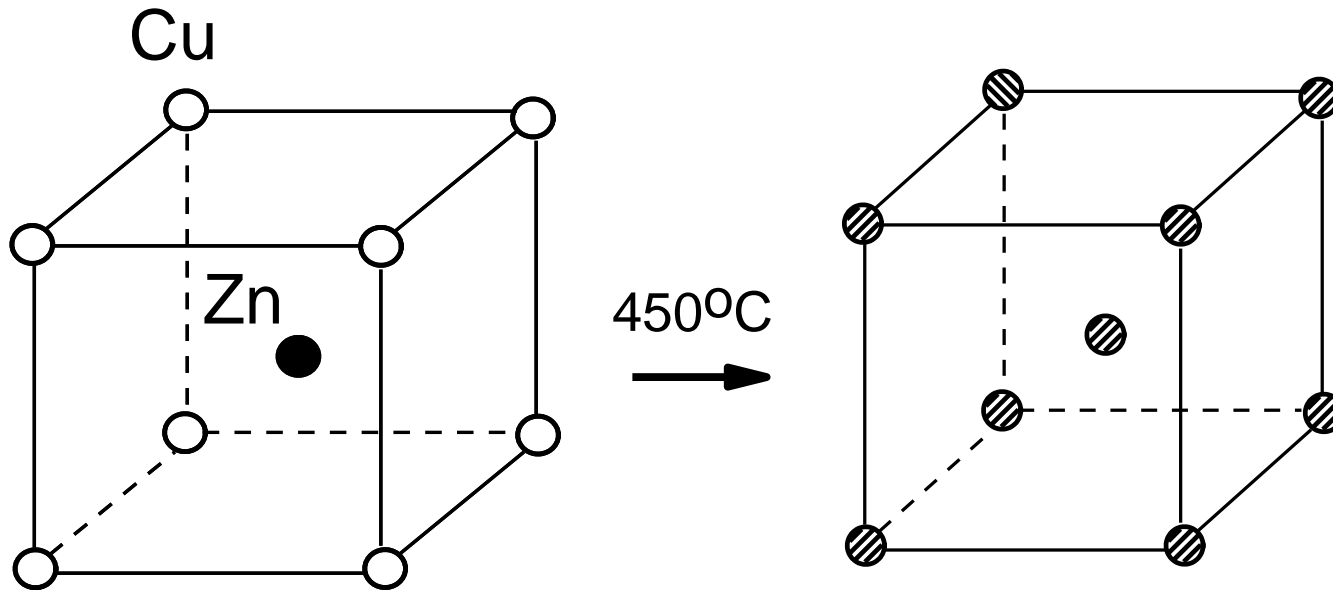
Фазовый переход **первого рода** – когда происходит поглощение или выделение теплоты (скрытой теплоты перехода).

Плавление-замерзание, испарение-конденсация



Алексей Саврасов. Грачи прилетели. 1871.
Третьяковская галерея

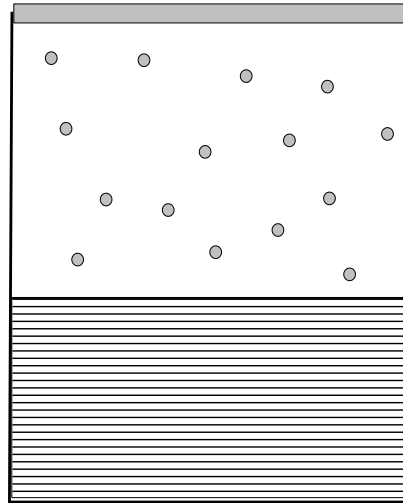
Структурный переход в латуни при 450°C –
фазовый переход **второго рода**



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

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

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

$$= n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) = n_0 \frac{\bar{v}}{4} \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right)$$

Обратный процесс

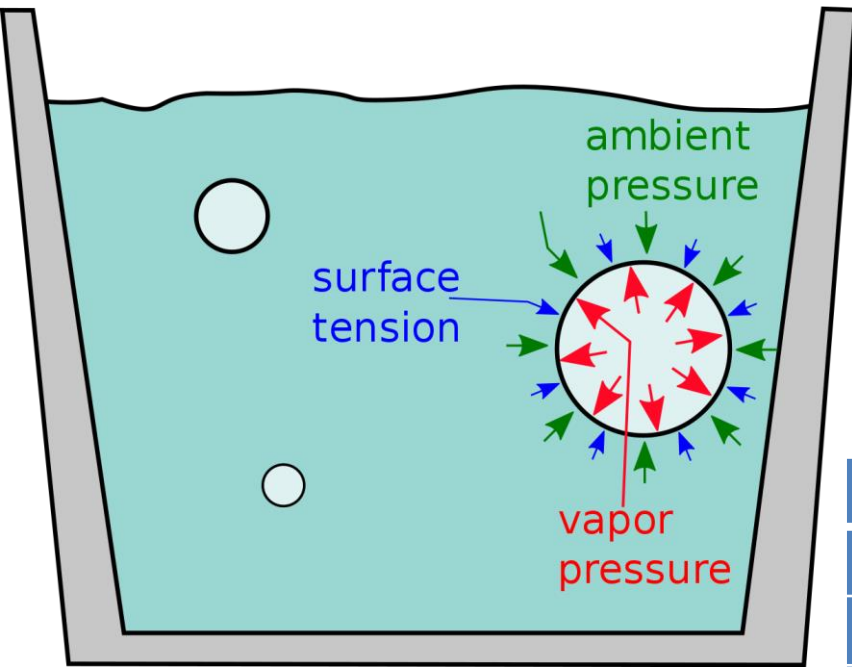
$$J_{\text{пар-жидк}} = n_{\text{нас. пар}}(T) \frac{\bar{v}}{4}$$

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 $p_{нас.пар}$ растет. Кипение при

$$p_{нас.пар} = p_0$$

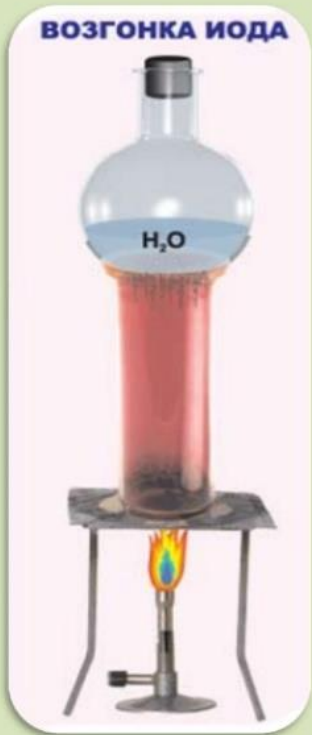
Давление воздуха, кг/см ²	Температура, °C
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0
1.0333	100
2	119,6
10	179,0

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
водяного пара

Десублимация водяного пара

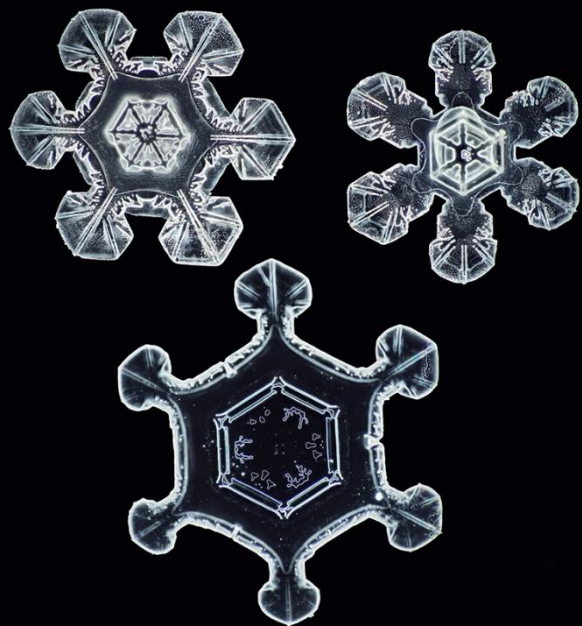
Морозные узоры на окне



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 г. Саппоро (Япония)



Вальс снежинок. Балет Чайковского «Щелкунчик»

Искусственная десублимация (осаждение)

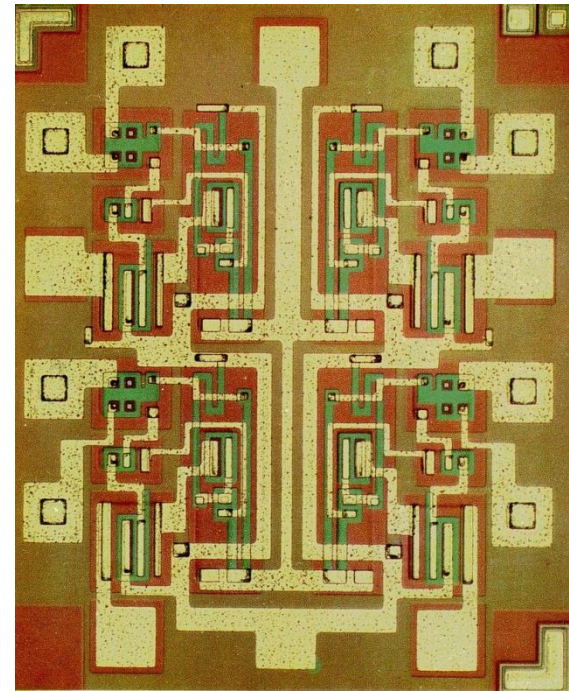
Вакуумное напыление покрытий путём прямой конденсации пара наносимого материала на обрабатываемый материал (подложку).



Детали с покрытием из нитрида титана, полученным вакуумным напылением

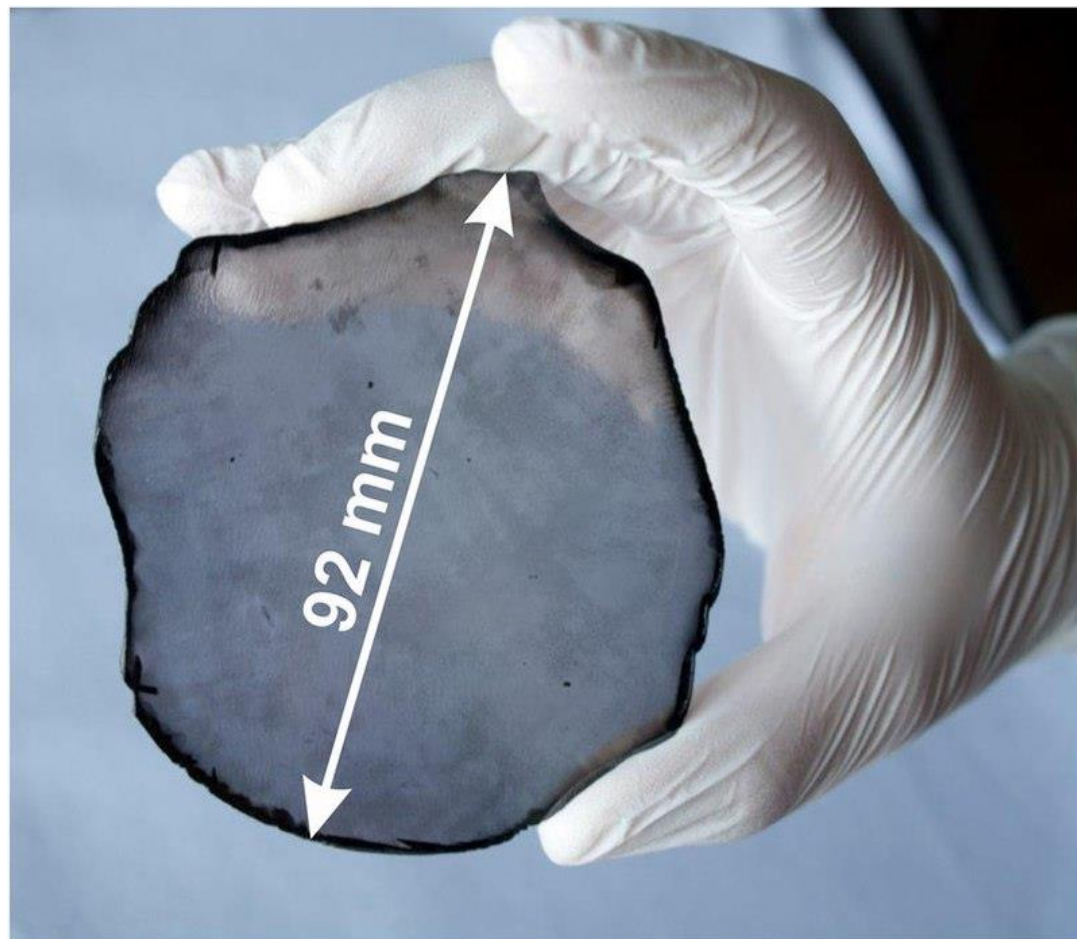
Искусственная десублимация – получение полупроводников

Эпитаксия — упорядоченное нарастание одного кристаллического материала на другом при более низких температурах (от греч. $\epsilon\pi\iota$ — *на* и $\tau\alpha\chi\iota\sigma$ — *упорядоченность*), то есть ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки)



Искусственная десублимация с химической реакцией на поверхности – получение новых веществ

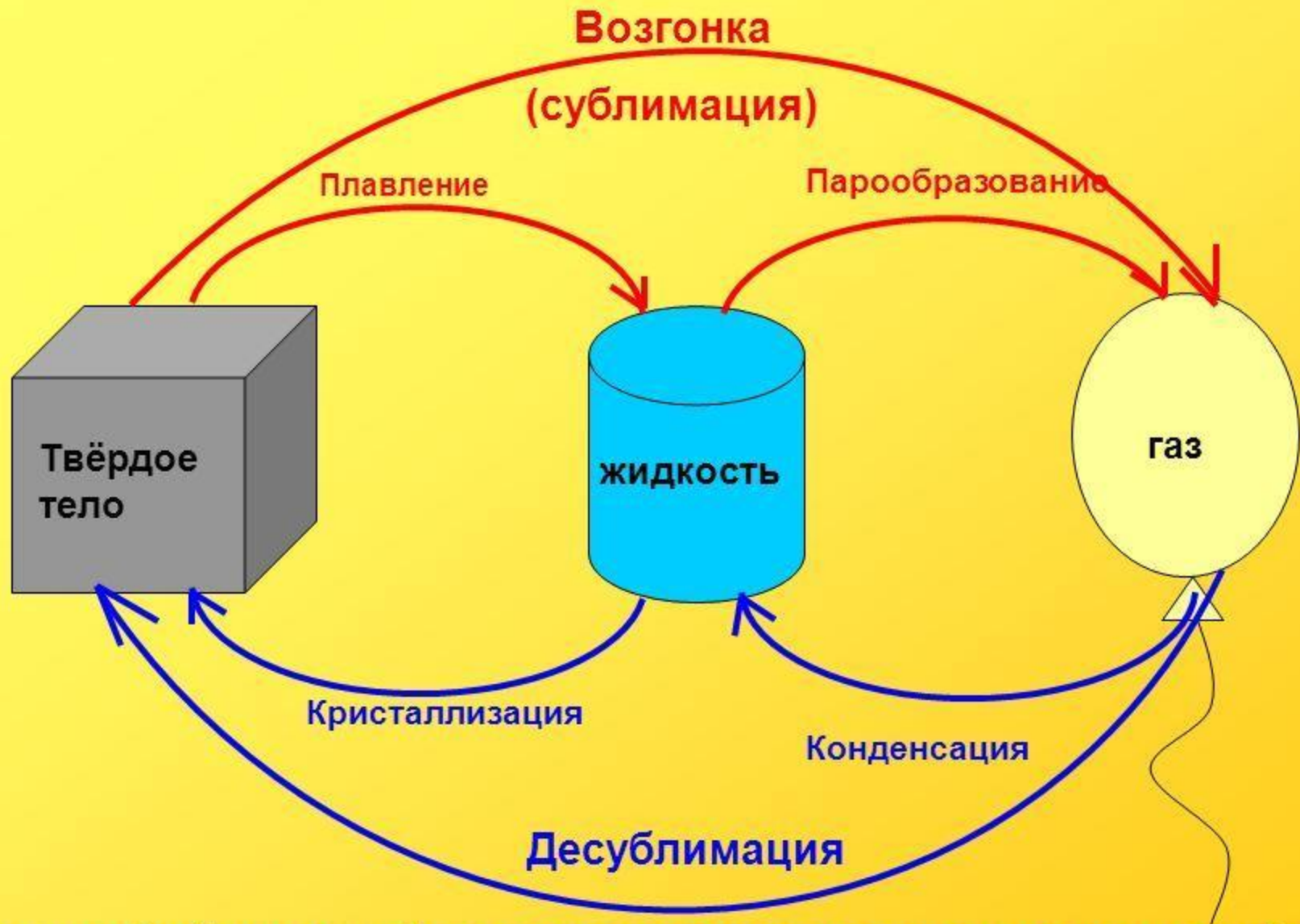
Синтетический алмаз, полученный осаждением углерода из газовой фазы метана и водорода на твердую плоскую подложку при 800°C. (Метан – источник углерода, водород селективно травит углерод в неалмазном состоянии).



Лиофилизация - низкотемпературная сушка биологических объектов путем возгонки воды. Свойства объектов хорошо сохраняются



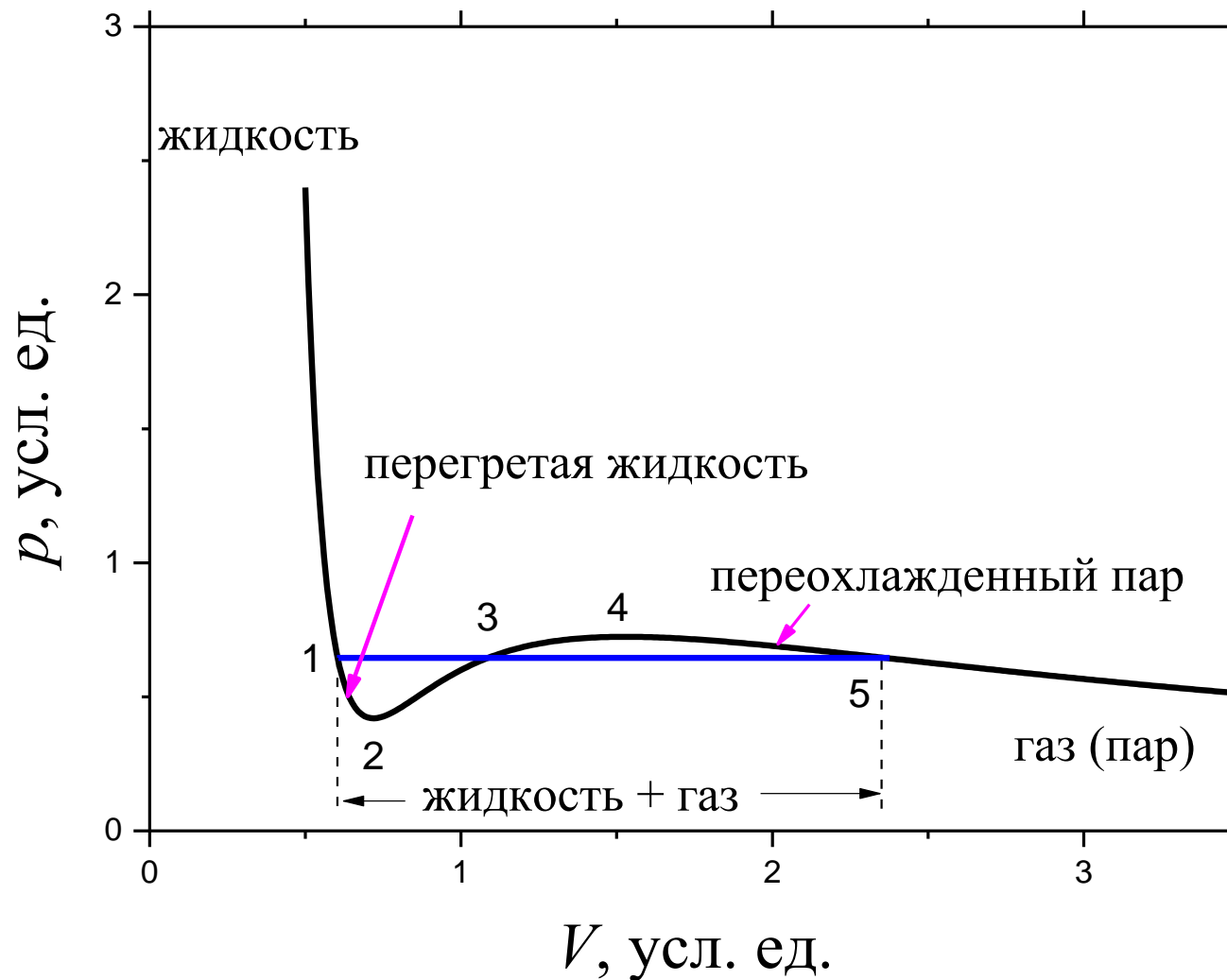
Растворимый (сублимированный) кофе



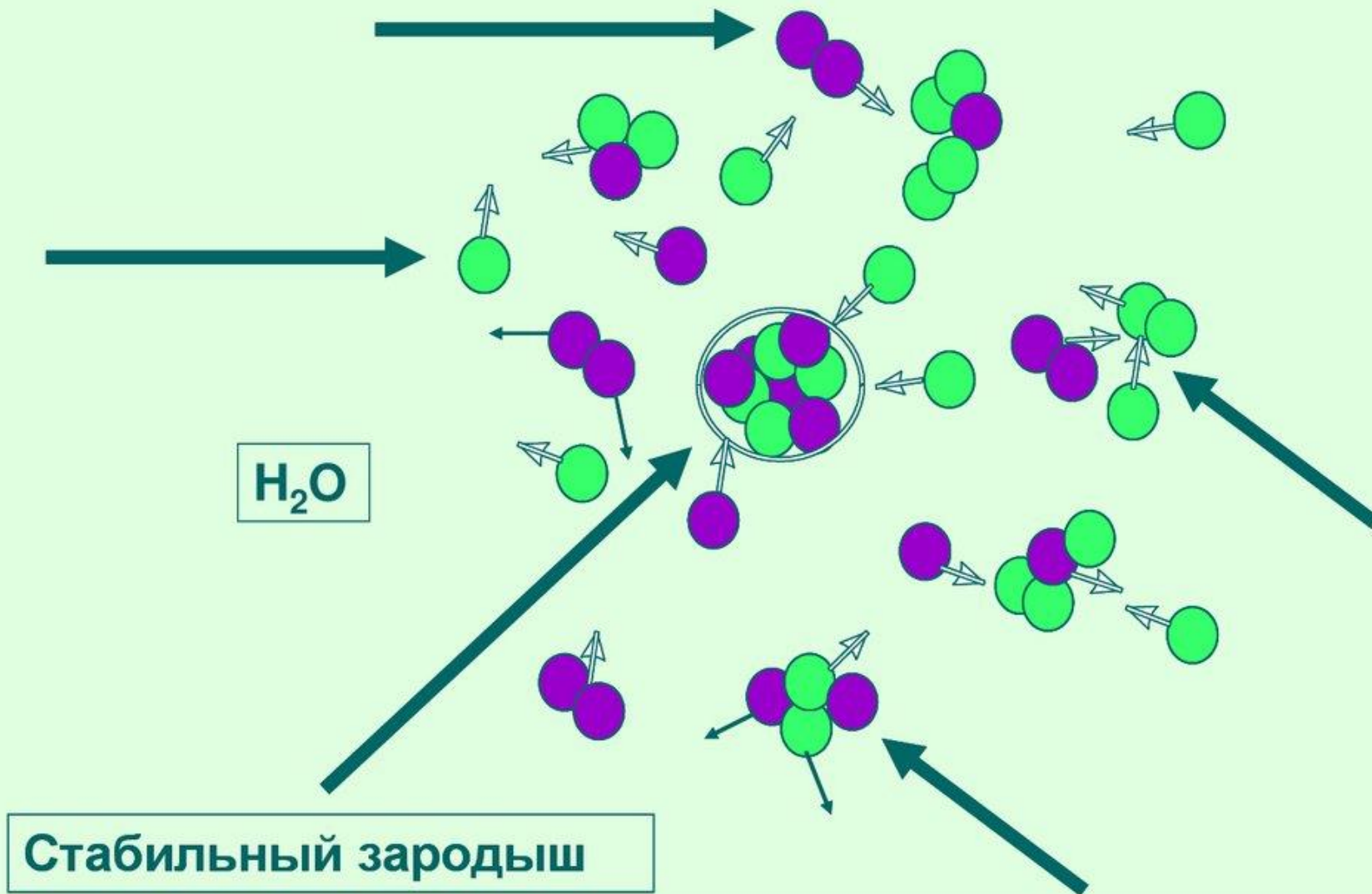
Возгонка (сублимация) – это процесс перехода вещества из твёрдого состояния в газообразное минуя жидкое

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

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

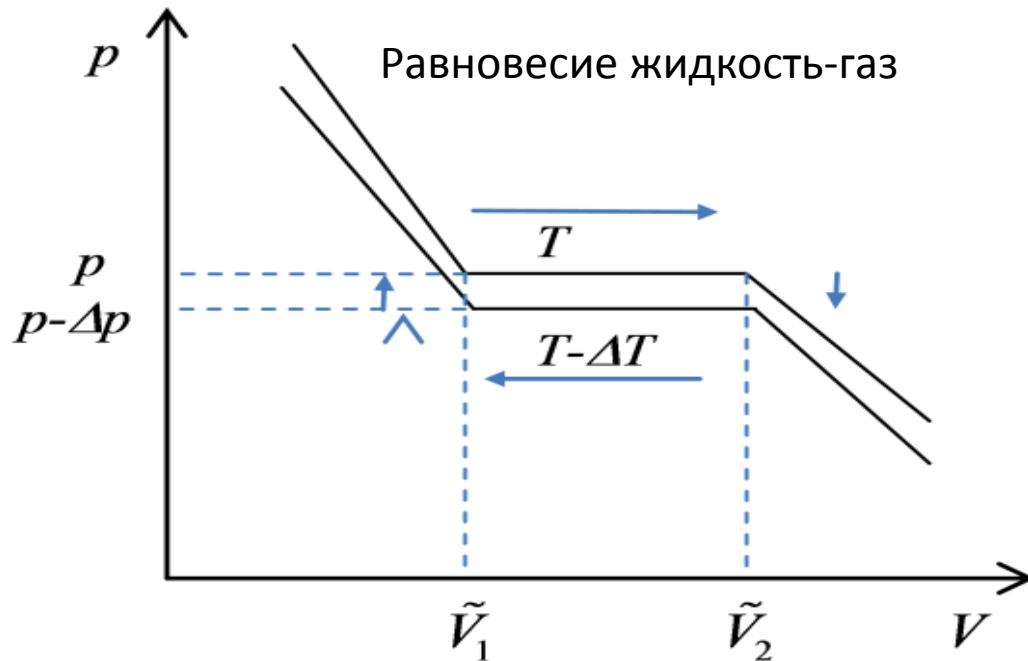
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \longrightarrow \quad \tilde{S} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad \tilde{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

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

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

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

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

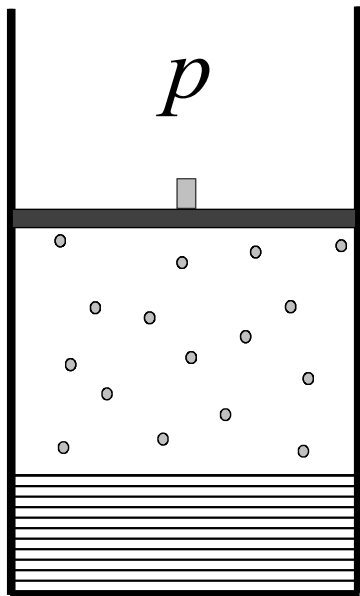
$$\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1 \quad \longrightarrow$$

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

$$\tilde{V}_{\text{пар}} = RT / p$$

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

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



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:

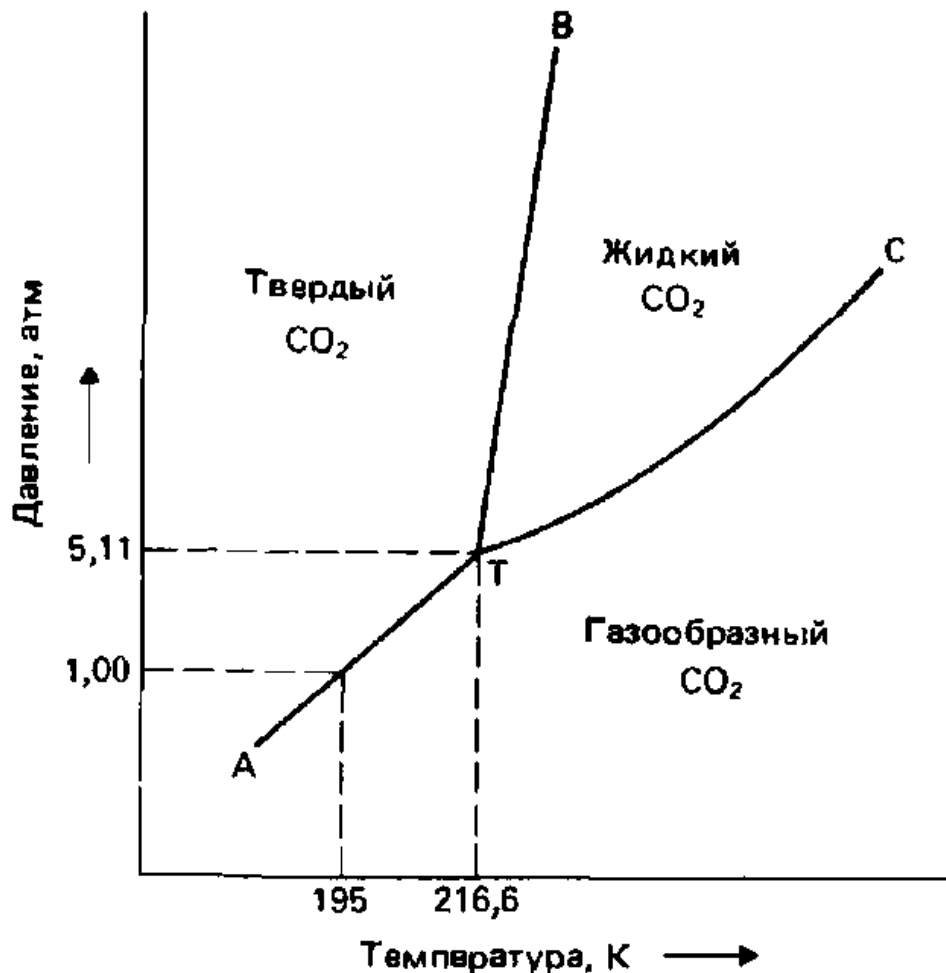
$$\begin{aligned}\mu_1(p, T) &= \mu_2(p, T), \\ \mu_2(p, T) &= \mu_3(p, T), \\ \mu_3(p, T) &= \mu_1(p, T).\end{aligned}$$



Два уравнения для двух неизвестных определяют p и T сосуществования трех фаз. Это **тройная точка**.
Отрицательный наклон для вода-лед:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\text{лед} \rightarrow \text{вода}} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_{\text{вода}} - \tilde{V}_{\text{лед}})}$$

Диоксид углерода CO_2 .

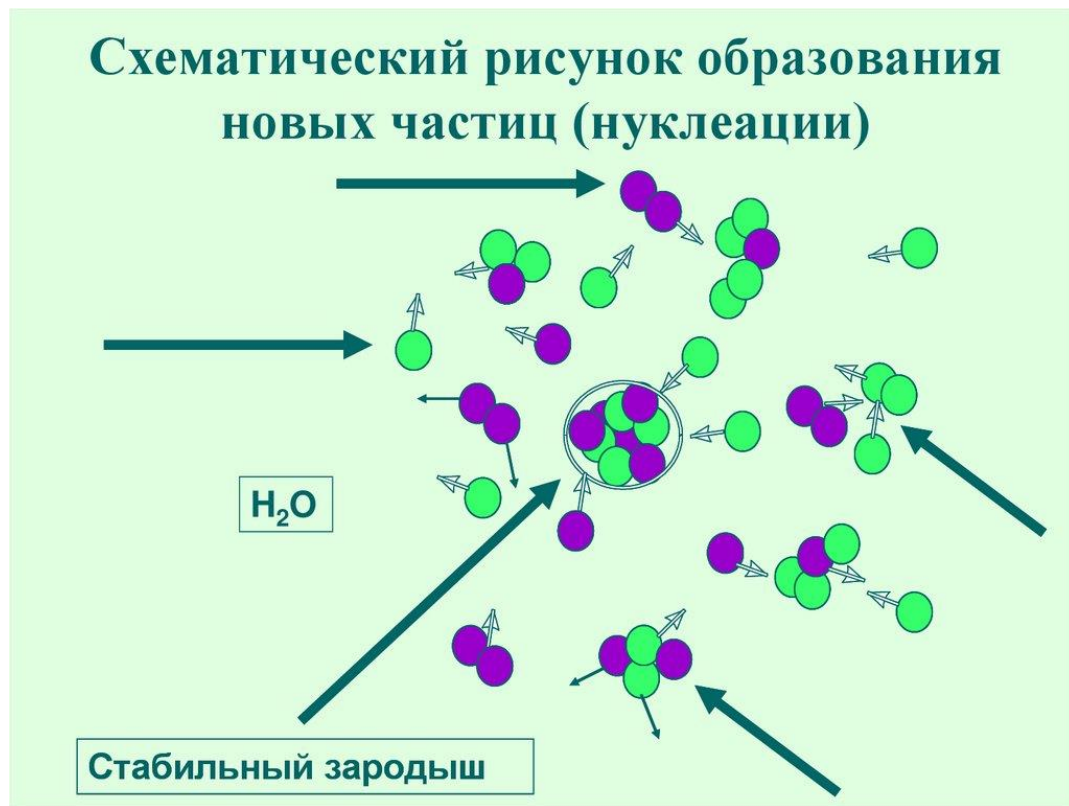
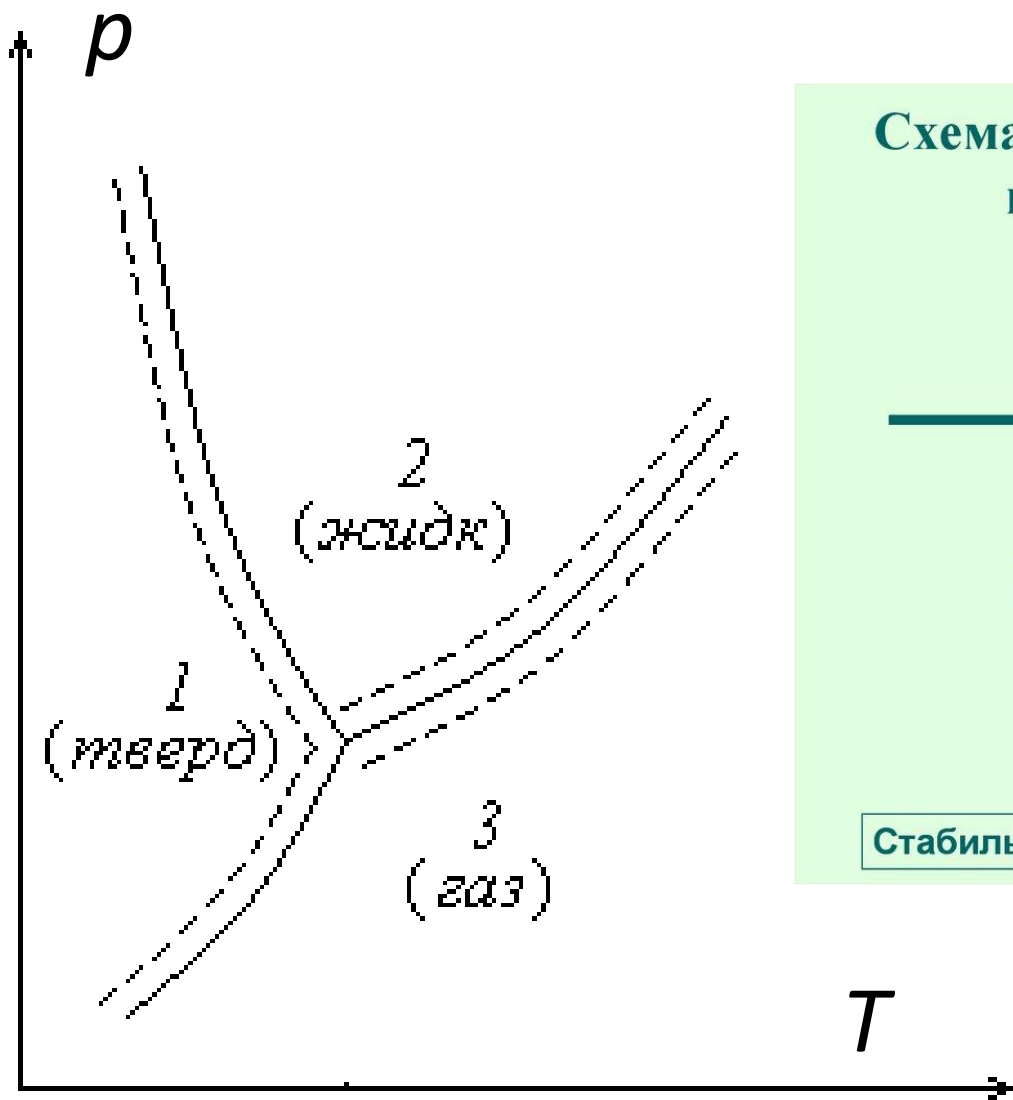


В обычных условиях охлажденный до твердого состояния CO_2 при нагреве сразу переходит в газ, минуя жидкое состояние.

Поэтому его называют сухим льдом.

Рис. 6.6. Фазовая диаграмма диоксида углерода.

Метастабильные состояния на p - T диаграмме



Термодинамика химических реакций

Условие химического равновесия



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

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

Бимолекулярная обратимая реакция:



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



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