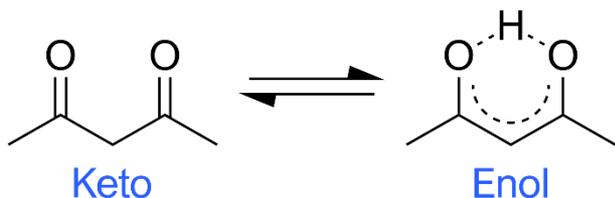


Термодинамика химических реакций

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)

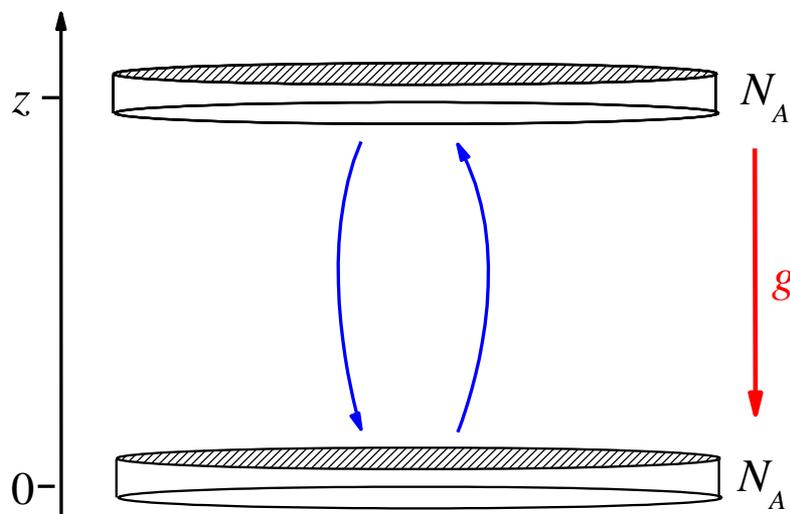
$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$$

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

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

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

Химический потенциал и барометрическая формула

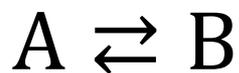


Два моля газа в объемах малой толщины на разной высоте

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



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



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



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

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

Константа
равновесия

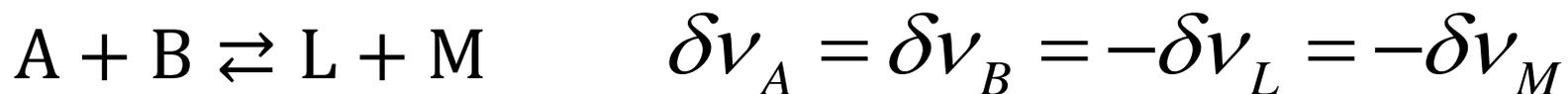
$$\mu = \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$$

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

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

Энтропийный и энтальпийный
факторы

Равновесие в обратимой бимолекулярной реакции:



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



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

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

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



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

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

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

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

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

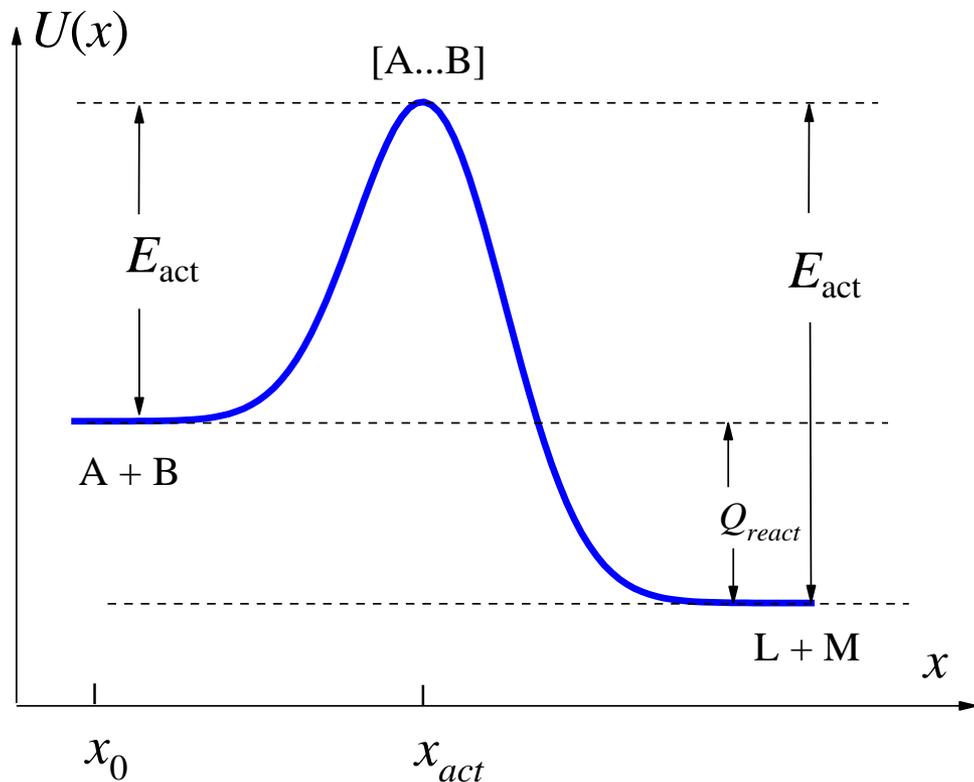
Энтروпийный и энтальпийный
факторы

Сравнение с теорией столкновений



$$F_{AB} = n_A n_B K_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)$$

$$F_{LM} = n_L n_M K_0' \exp\left(-\frac{E'_{act}}{RT}\right)$$



В равновесии $F_{AB} = F_{LM}$

$$E_{act} - E'_{act} = -\tilde{Q}_{react}$$

Формально положим:

$$\frac{K_0'}{K_0} \equiv \exp\left(-\frac{-RT \ln(K_0 / K_0')}{RT}\right)$$

$$\frac{n_L n_M}{n_A n_B} = \frac{K_0}{K_0'} \exp\left(-\frac{-\tilde{Q}_{react}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-\tilde{Q}_{react} - RT \ln(K_0 / K_0')}{RT}\right)$$

Термодинамика $\frac{p_L p_M}{p_A p_B} = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}}{RT}\right)$

Теория столкновений $\frac{n_L n_M}{n_A n_B} = \exp\left(-\frac{-\tilde{Q}_{react} - RT \ln(K_0/K'_0)}{RT}\right)$

Соответствие, если

$$\Delta\tilde{H} = -\tilde{Q}_{react}, \quad T\Delta\tilde{S} = RT \ln(K_0/K'_0)$$

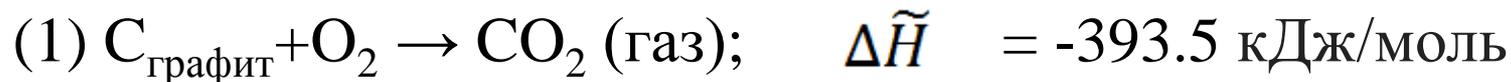
$$\tilde{Q}_{react} = -\Delta\tilde{H} \quad \text{Тепловой эффект реакции}$$

$$\Delta\tilde{S} = R \ln(K_0/K'_0). \quad K_0 = \chi\sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad \Delta\tilde{S} \approx R \ln(\chi/\chi').$$

Энтропийный фактор определяется отношением стерических факторов прямой и обратной реакций

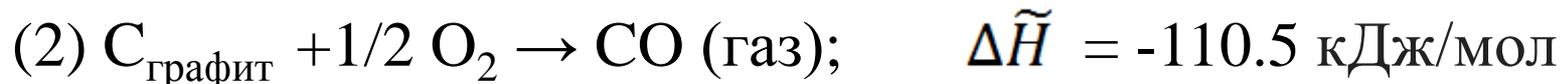
Химические реакции и первое начало термодинамики, закон Гесса

Реакция сгорания графита, записанная в виде одной стадии:



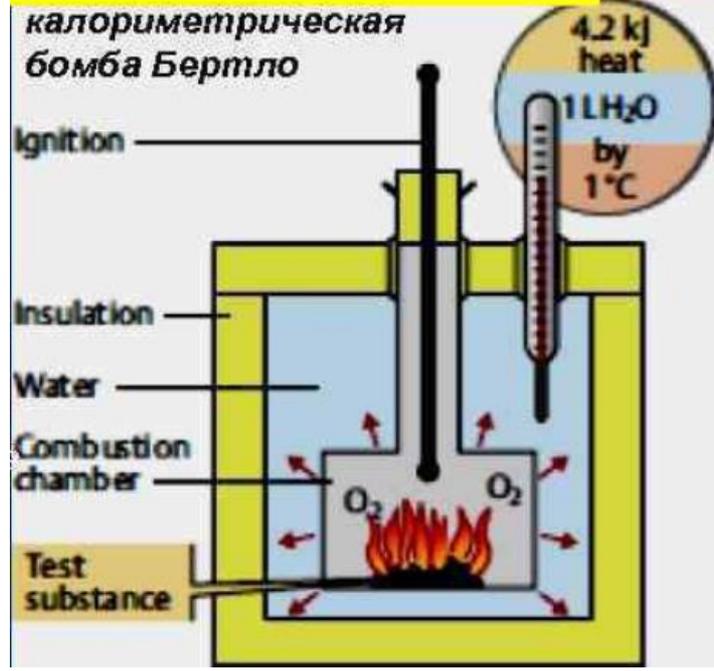
(Изменение энтальпии отрицательно, так как тепло выделяется.)

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.

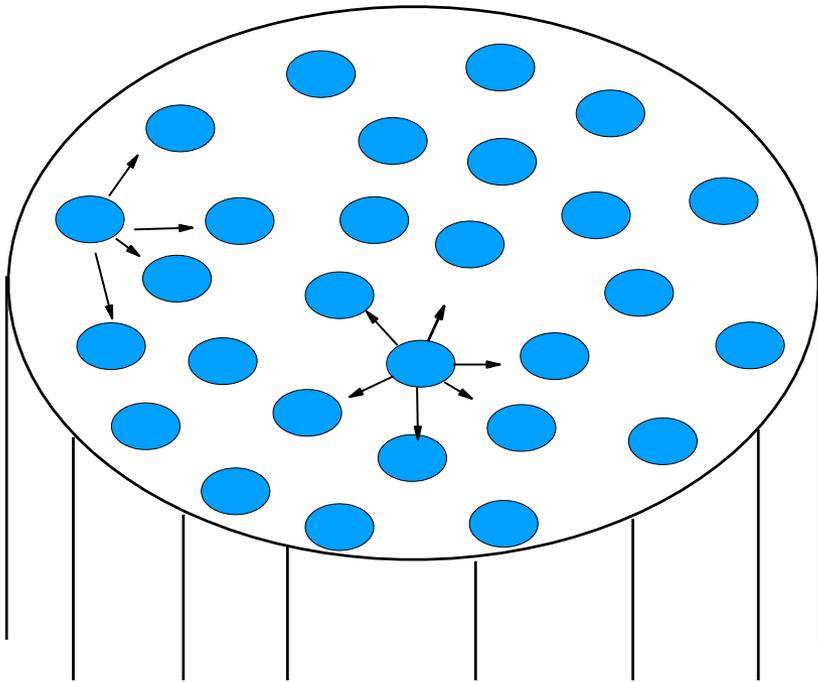
Закон Гесса – $\Delta \tilde{H}$ определяется только исходными и конечными веществами, от промежуточных реакций не зависит.



Окисление пищи в организме в конечном итоге приводит к образованию H_2O и 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.

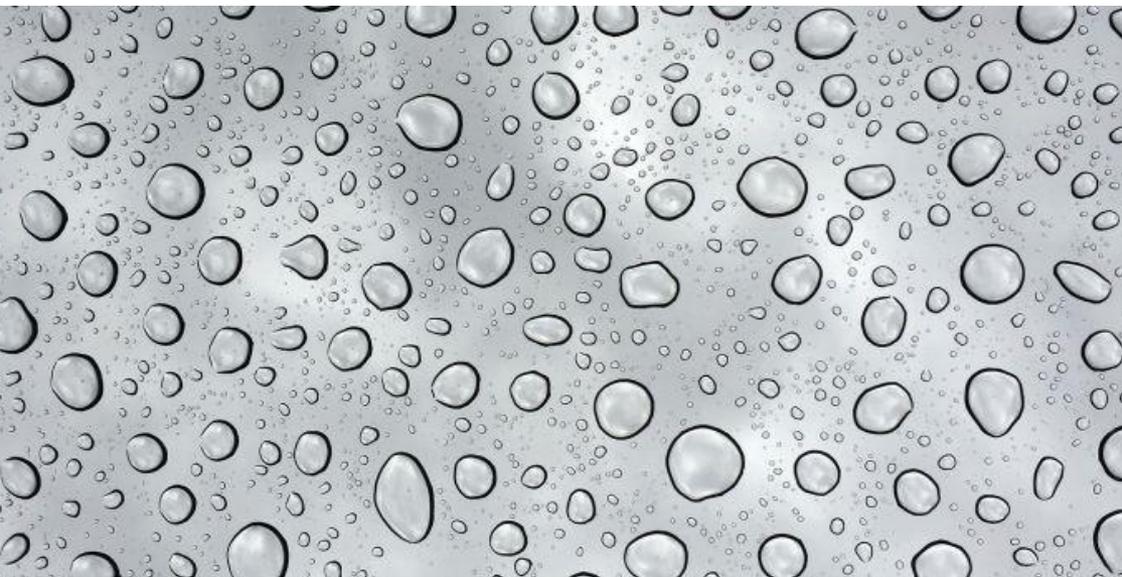
Поверхностное натяжение

Поверхность жидкости
или твердого тела

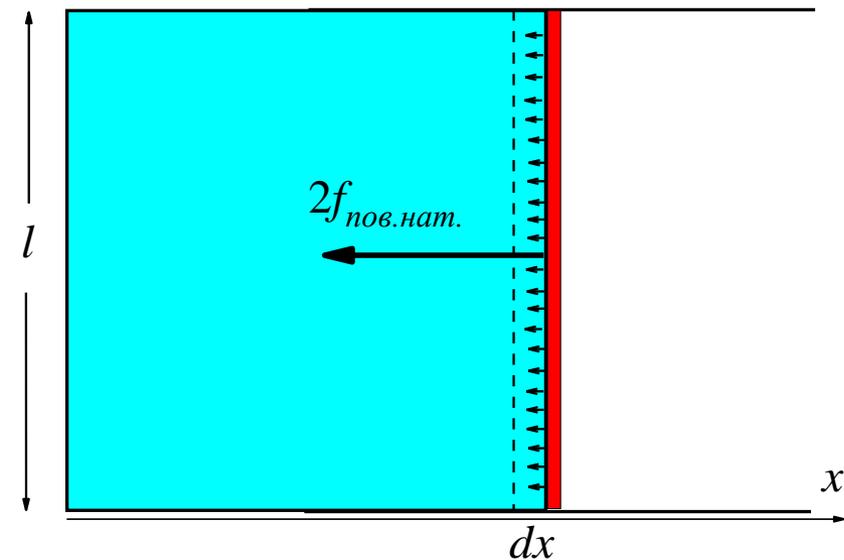


Силы притяжения со стороны молекул-соседей внутри поверхности в среднем уравниваются. Вблизи же ее границы появляется отличная от нуля сила. Они направлены внутрь и перпендикулярны границе.

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 :

$$f_{\text{пов.нат.}} = \sigma l,$$

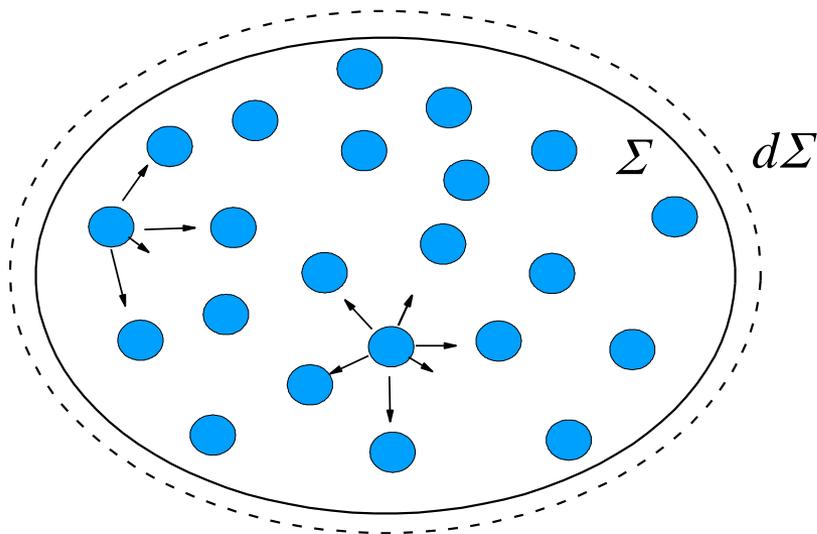
где σ есть коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом поверхностного натяжения.

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 Σ 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 $\delta A = p dV$.

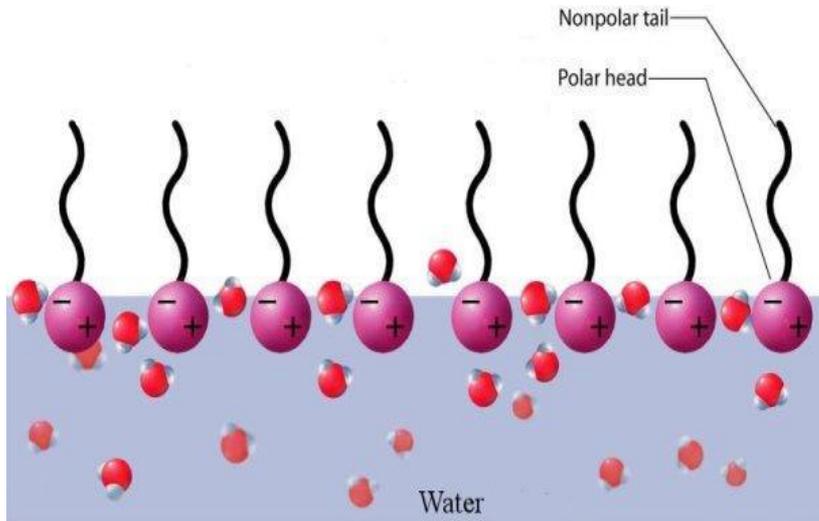
Коэффициент σ есть как бы «двумерное давление», которое однако, в отличие от давления газа в сосуде, стремится не увеличить размер системы (объем сосуда), а наоборот, уменьшить его (площадь пленки).

Размерность σ в СГС в эрг/см² 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 σ , 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 σ почти в 20 раз.

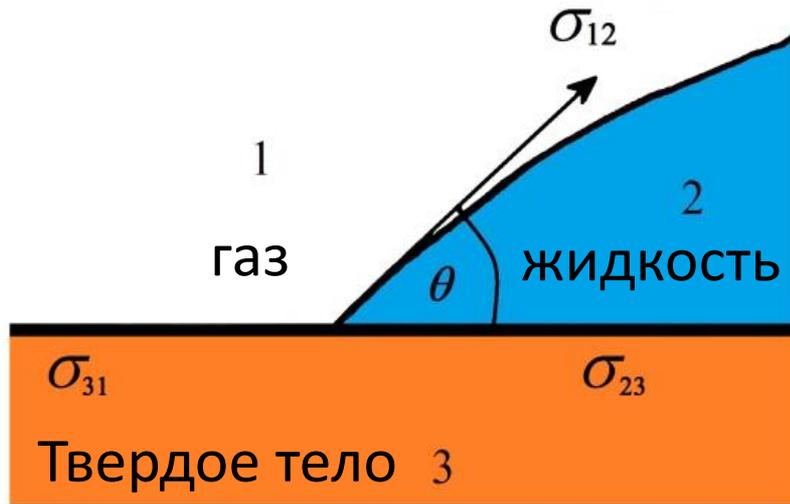
ПАВ в воде не растворяются, они адсорбируются на ее поверхности своими полярными головками.

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 θ называется краевым углом.

Вдоль поверхности и перпендикулярно линии раздела действуют силы:

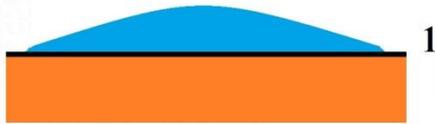
$$l\sigma_{31} = l\sigma_{23} + l\sigma_{12}\cos\theta.$$

Отсюда :

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

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

Возможны 4 ситуации.

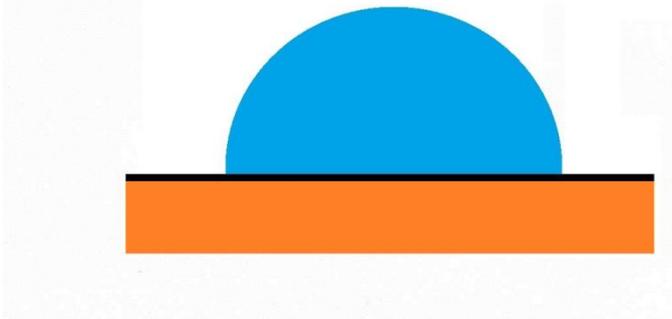


1. $\sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$ и $\sigma_{31} - \sigma_{23} < \sigma_{12}$. Тогда $0 < \cos \theta < 1$. В этом случае $\theta < \pi/2$, то есть угол θ острый. Говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность.

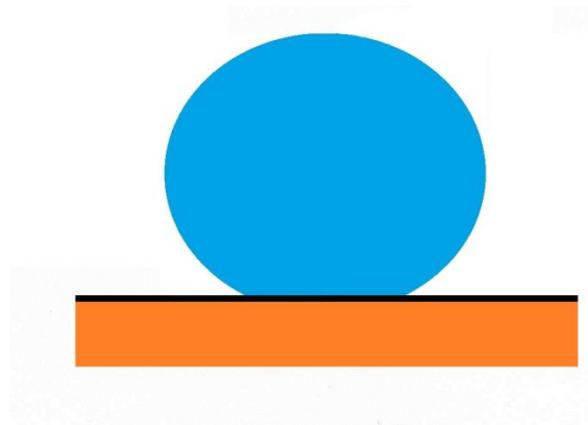


2. $\sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$ и $\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$. Тогда это условие не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть больше единицы. В этом случае жидкость растекается по поверхности (керосин или бензин на поверхности жести, стекла) – то есть жидкость полностью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



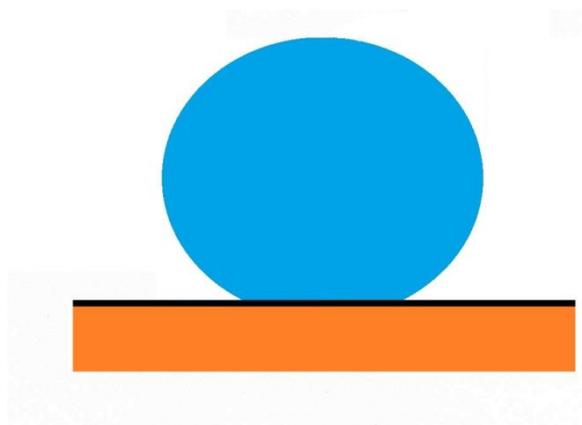
4. $\sigma_{31} - \sigma_{23} < 0$ и $\sigma_{23} - \sigma_{31} > \sigma_{12}$. Тогда опять угла θ не существует. В этом случае капля жидкости на поверхности твердого тела стягивается в шарик (ртуть на стекле, вода на парафине), то есть жидкость совершенно не смачивает твердое тело.

Пример полного смачивания

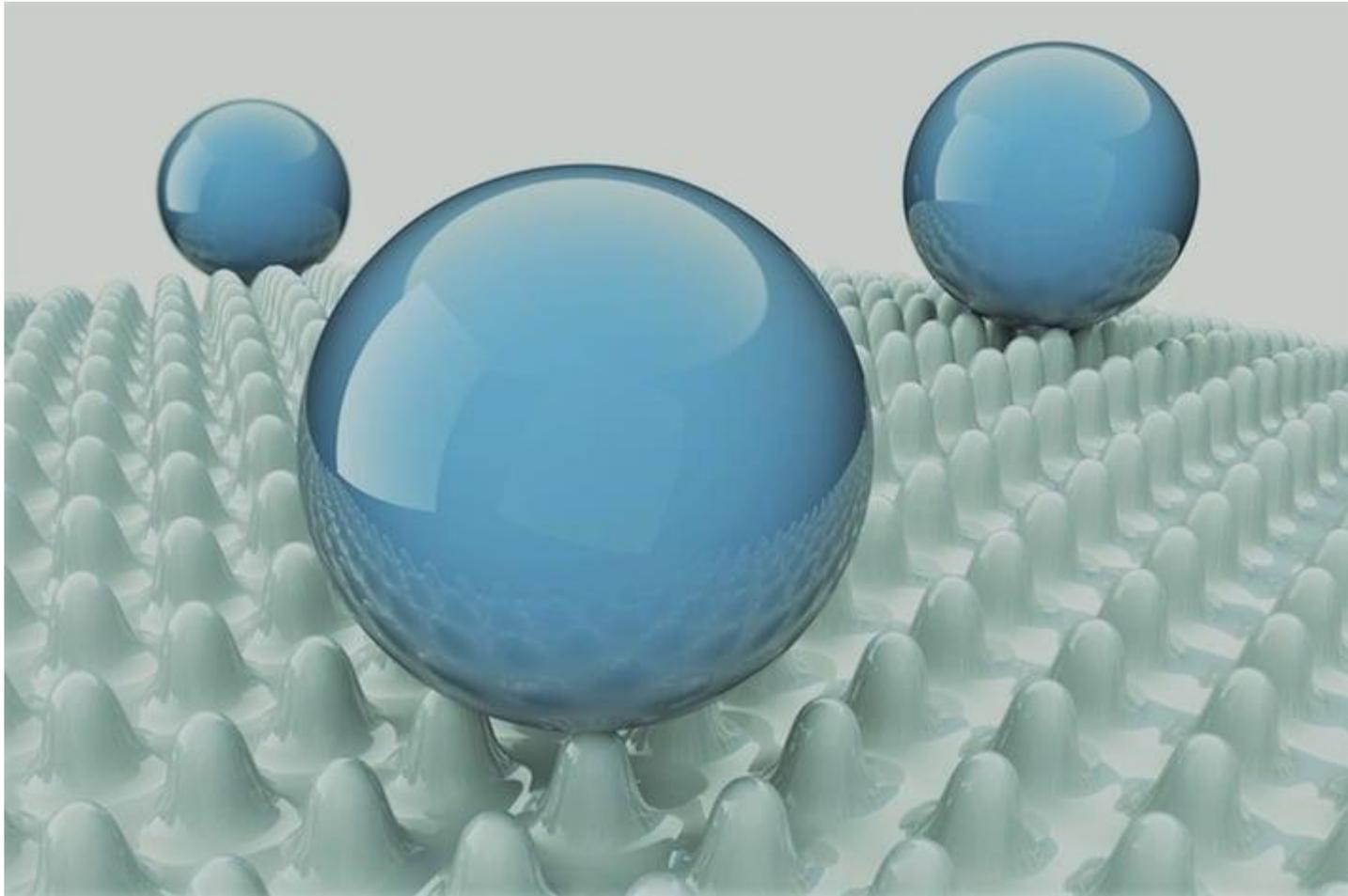


Б. Франклин в 1774 г. нашел, что чайная ложка (1 см^3) оливкового масла успокаивает волнение в пруду на площади 1000 м^2 . Отсюда получаем толщину слоя $1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$ (Рэлей, 1890).

Полное несмачивание



Нанотехнологии супергидрофобных поверхностей

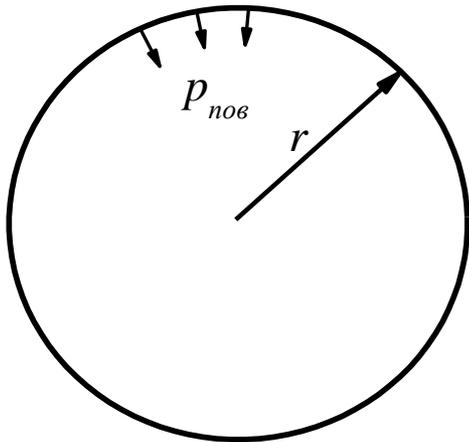


<https://www.youtube.com/watch?v=BvTkefJHfC0&t=46s>

4,5 мин

Поверхностное давление

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



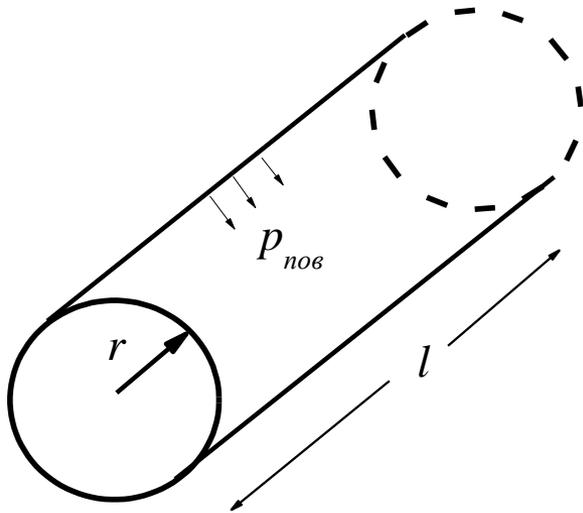
Работа δA при изменении площади поверхности на $d\Sigma$ есть $-\sigma d\Sigma$.

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

$$p_{нов} = \frac{2\sigma}{r}$$

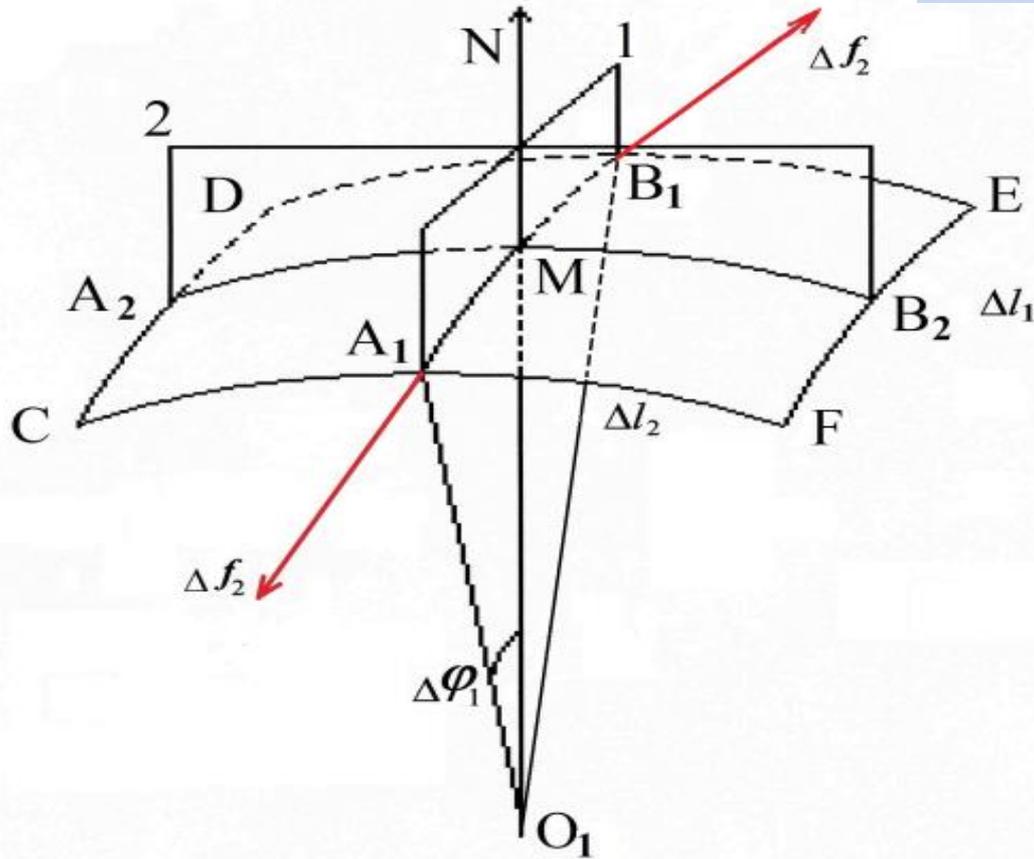
Цилиндрический объем жидкости



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

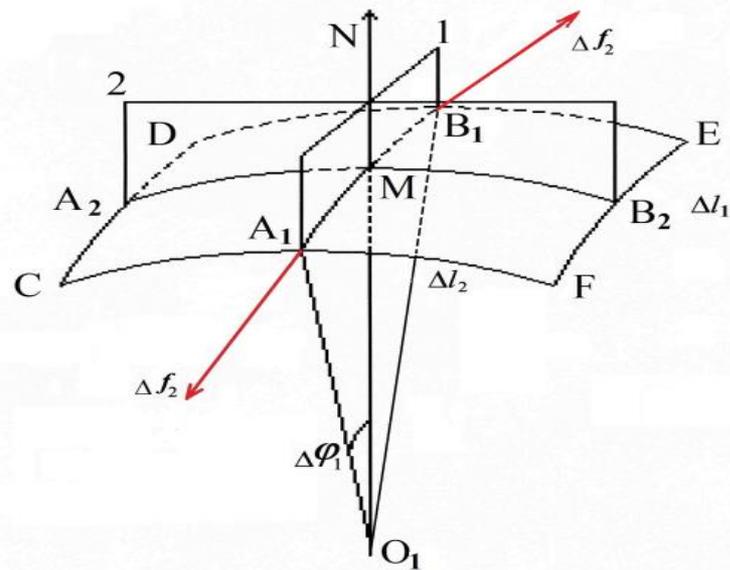
$$p_{нов} = \frac{\sigma}{r}$$

Формула Лапласа



Поверхность произвольной формы. Выделим на ней произвольную 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 $\cup A_1B_1$ окружности. Через $\Delta\varphi_1$ обозначим угол между отрезками O_1M и O_1A_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

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

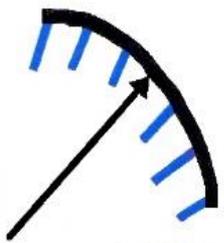
$$p_{нов} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Частные случаи

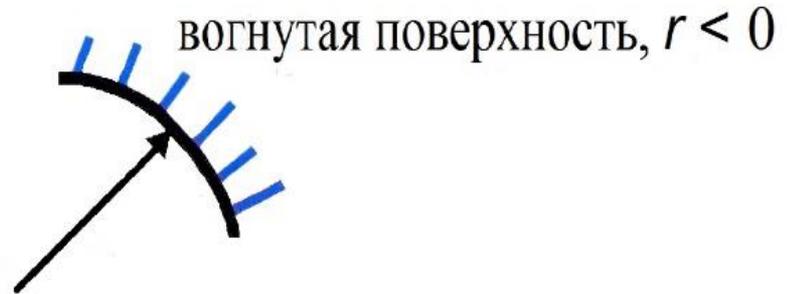
Сфера: $r_1 = r_2 = r$ $p_{нов} = \frac{2\sigma}{r}$

Цилиндр: $r_1 = r, r_2 = \infty$

Плоская поверхность: $r_1 = r_2 = \infty$



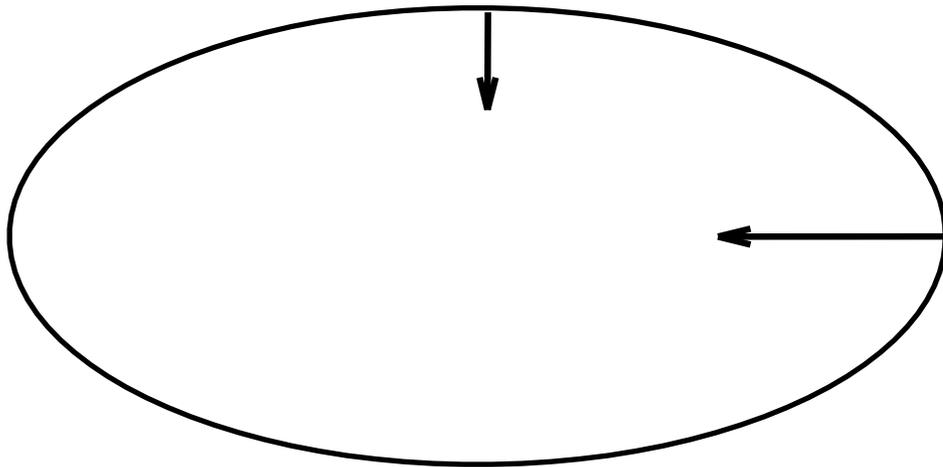
выпуклая поверхность, $r > 0$



вогнутая поверхность, $r < 0$

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.)