

Лекция 3

Испарение (фазовый переход 1 рода)

Теплота испарения – перехода жидкой фазы в газообразную, так же как и теплота плавления, положительна. В этом случае всегда объем (удельный, мольный) газа больше соответствующего объема жидкости, т.е. в уравнении

$$\lambda = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1)$$

всегда $v_2 > v_1$. Поэтому dp/dT , а значит и dT/dp также всегда положительны. Следовательно, температура испарения всегда повышается с ростом давления.

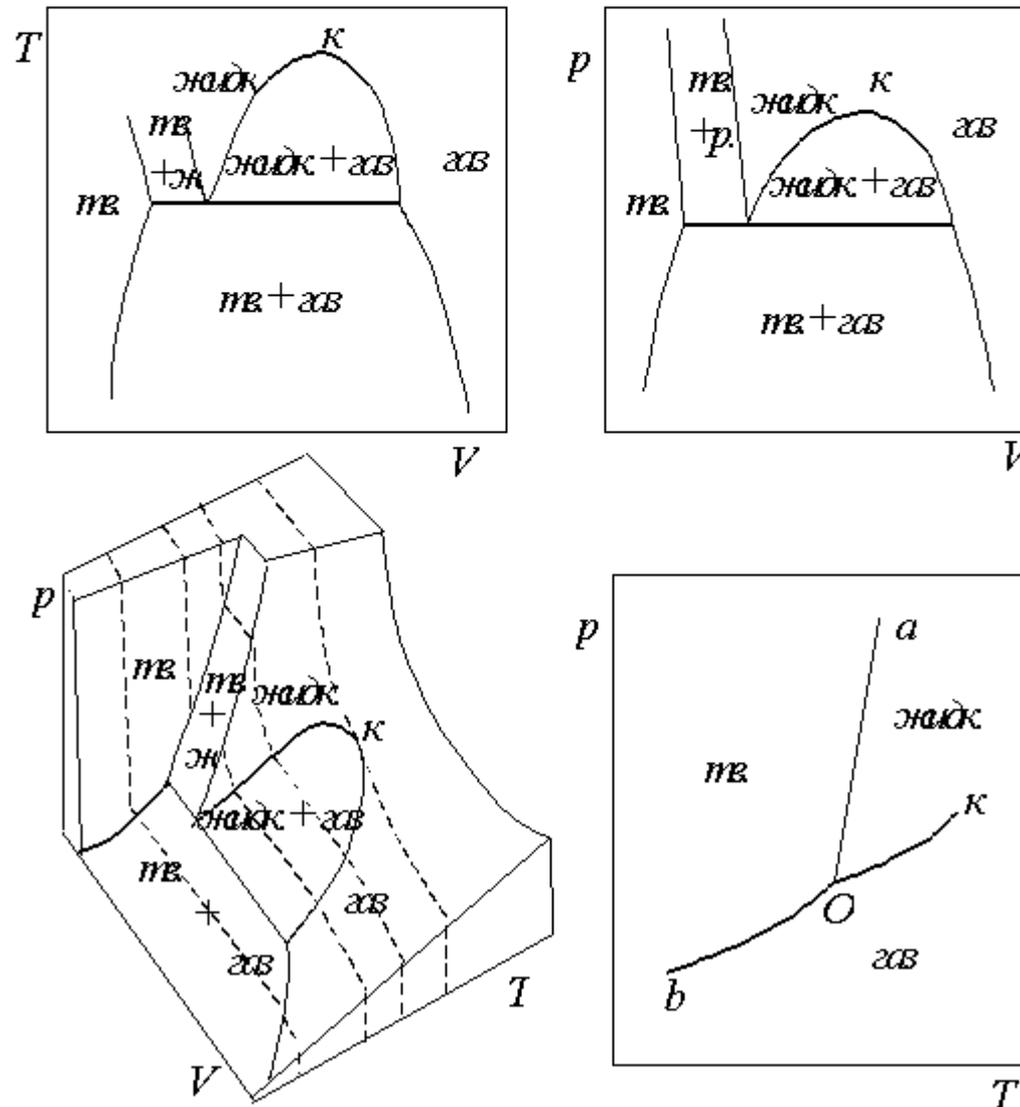
Фазовые переходы второго рода

Для них характерно не только равенство изобарных потенциалов, но и равенство энтропий и объемов сосуществующих в равновесии фаз, т.е. отсутствие теплового эффекта процесса и изменения объема при температуре превращения:

$$\Delta G = 0; \Delta V = 0; \Delta S = 0$$

- превращения ферромагнитных тел при температуре, называемой точкой Кюри, выше которой тела теряют ферромагнитные свойства;
- превращение обычных металлов и сверхпроводников при низких температурах;
- процессы распада и образования интерметаллических соединений в твердых металлических растворах и др.

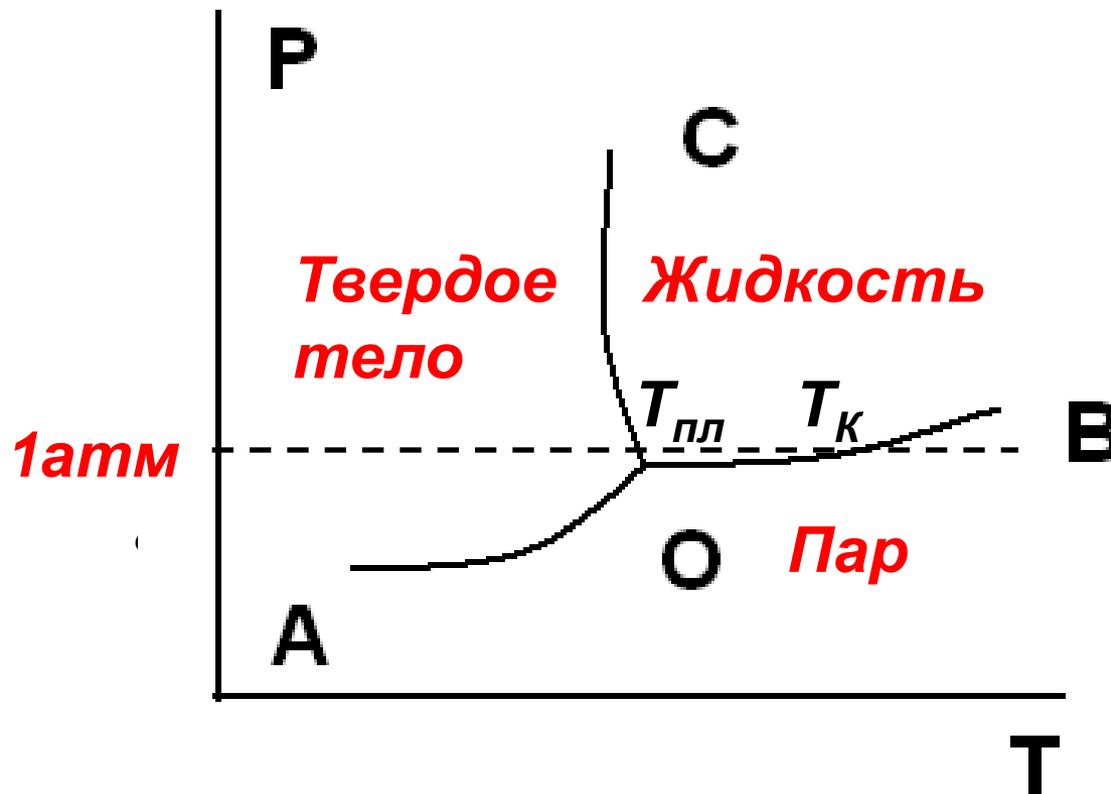
Диаграммы состояния однокомпонентной системы



Схематическое изображение объемной диаграммы состояния однокомпонентной системы и ее проекций на плоскости

Диаграмма состояния воды при средних P

$$C = 3 - \phi$$



AO, CO, BO – две фазы

O – тройная точка (три фазы одновременно)

$p = 6,1 \text{ гПа}$ и $T = 273,1576 \text{ К}$ ($0,0076^\circ \text{ C}$)

Диаграмма состояния воды при выраженных давлениях

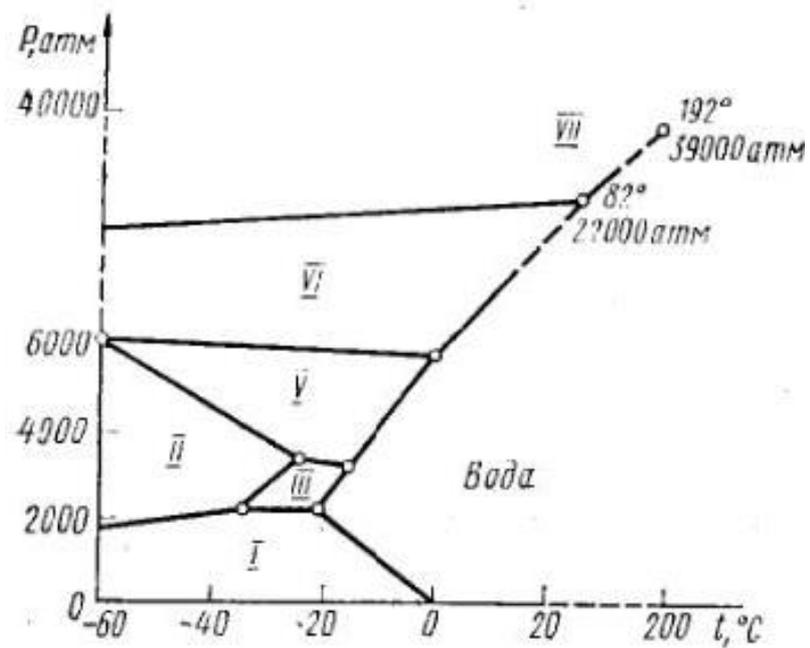
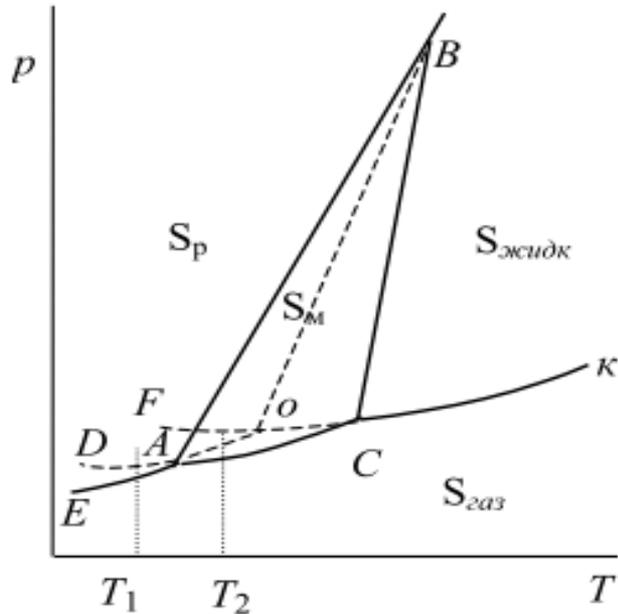


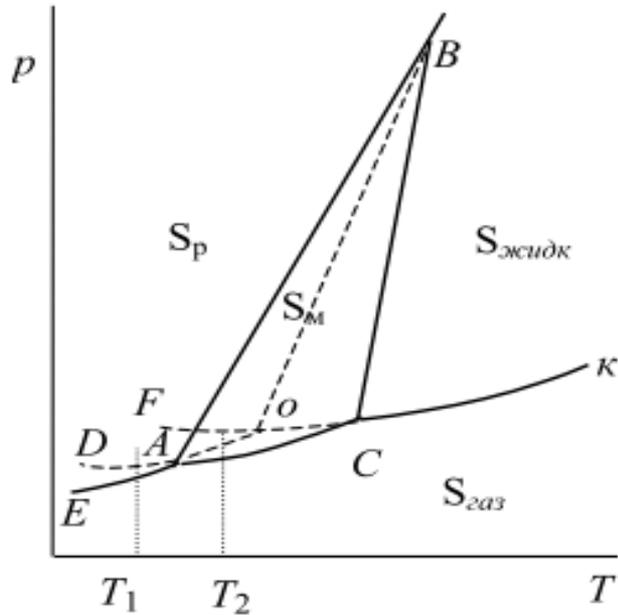
Диаграмма состояния серы



Сплошные линии делят диаграмму на четыре области, которые отвечают условиям равновесного существования пара, жидкости и двух кристаллических модификаций – серы ромбической и серы моноклинной.

Линии отвечают условиям, при которых возможно равновесное сосуществование двух соответствующих фаз. В точках A, B и C в термодинамическом равновесии находятся три фазы. Кроме того, существует еще одна тройная точка o, в которой могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинной серой.

Диаграмма состояния серы



Химические потенциалы трех фаз при температуре и давлении, отвечающие точке o , одинаковы. Благодаря этому три термодинамические неустойчивые фазы образуют **метастабильную систему**, т.е. систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости. **Метастабильность** заключается в том, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую, но при длительной выдержке или внесении кристаллов моноклинной серы все три фазы переходят в моноклинную серу, которая является *единственной термодинамически устойчивой фазой* в этих условиях.

Метастабильные тройные точки могут давать только те вещества, которые образуют несколько кристаллических модификаций. Метастабильными являются также равновесия между двумя фазами, которым соответствуют кривые OA , OB и OC .

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются: **гетерогенность** (многофазность) – качественная характеристика дисперсных систем и **дисперсность** (раздробленность) – количественная характеристика дисперсных систем.

Мерой раздробленности дисперсной системы может служить:

- **поперечный размер частицы** (a) – диаметр (d) для сферических частиц, длина ребра (l) для кубических частиц, m ;
- **дисперсность** (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы (m^{-1}):

$$D = \frac{1}{a}$$

- **удельная поверхность ($S_{уд}$)** – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы ($\text{м}^2/\text{г}$):

$$S_{уд} = \frac{\sum S_{д.ф.}}{\sum V_{д.ф.}}$$

$V_{д.ф.}$ часто не известен, вместо него используют $m_{д.ф.}$:

$$S_{уд} = \frac{\sum S_{д.ф.}}{m_{д.ф.}}$$

$S_{уд}$ — усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы.

Удельную поверхность дисперсной фазы не трудно вычислить, если известны размер и форма частиц :

Чаще всего частицы сферические, $S_{шара} = 4\pi r^2$, $V_{шара} = 4/3\pi r^3$:

$$S_{уд} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

- **Число сферических частиц (n) в 1 м^3** дисперсной системы равно отношению объема (1 м^3) системы к объему одной сферической частицы:

$$n = \frac{V_{\text{общ.}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{1}{4/3\pi r^3}$$

Площадь удельной поверхности сферических частиц в 1 м^3 дисперсной системы будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n * S_{\text{шара}} = \frac{1}{4/3\pi r^3} * 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

- **Число сферических частиц (n) в 1 кг** дисперсной системы равно отношению массы (1 кг) к массе одной частицы. Масса одного шарика золя равна произведению объема шарика на плотность (ρ , кг/м³)

$$m_{\text{шара}} = V_{\text{шара}} * \rho = \frac{4}{3}\pi r^3 * \rho$$

Тогда площадь удельной поверхности в 1 кг золя будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n * S_{\text{шара}} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} * 4\pi r^2 = \frac{3}{r * \rho} = \frac{6}{d * \rho} = \frac{6D}{\rho}$$

Две фазы существуют в равновесии при наличии устойчивой границы раздела между ними. С поверхностью связана энергия:

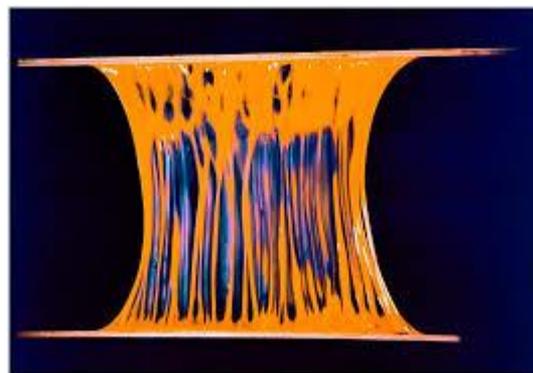
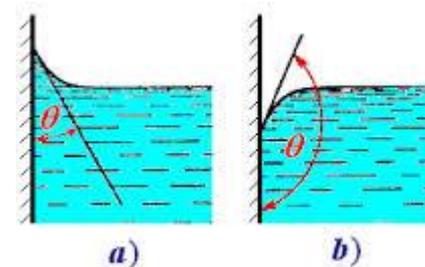
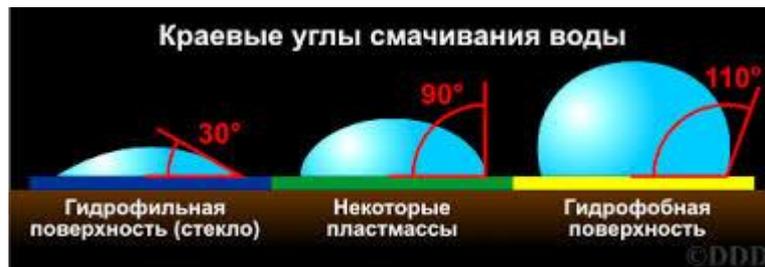
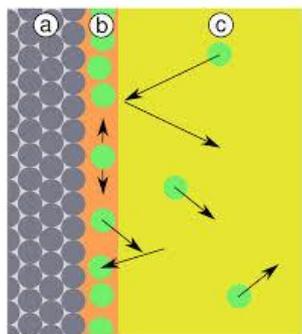
$$G_s = \sigma * S$$

Т.е. при образовании новой поверхности требуется совершить работу (против сил поверхностного натяжения).

По Гиббсу: **межфазная поверхность** (физическая поверхность раздела) – конечный по толщине слой, в котором происходит переход от свойств одной фазы к свойствам другой.

На межфазной поверхности возникают поверхностные явления

Поверхностные явления — это процессы, происходящие на границах раздела фаз, составляющих физико-химические системы, и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного слоя (адсорбция, смачивание, растекание, адгезия, капиллярные явления и др.)



Поверхностная энергия

Поверхность раздела фаз характеризуется определенным видом энергии — поверхностной энергией Гиббса G_s (Дж/м²)

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают избыточной поверхностной энергией, которая является мерой гетерогенности дисперсной системы.

Удельная поверхностная энергия называется *поверхностным натяжением* σ :

$$\sigma = G_s/S$$

(энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади поверхностного слоя)

Отсюда:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

! Чем больше площадь поверхности раздела, тем больше в системе свободная поверхностная энергия.



Площадь поверхности раздела **S** при данной массе возрастает с уменьшением размера частей, на которые разделяется система (дисперсности).

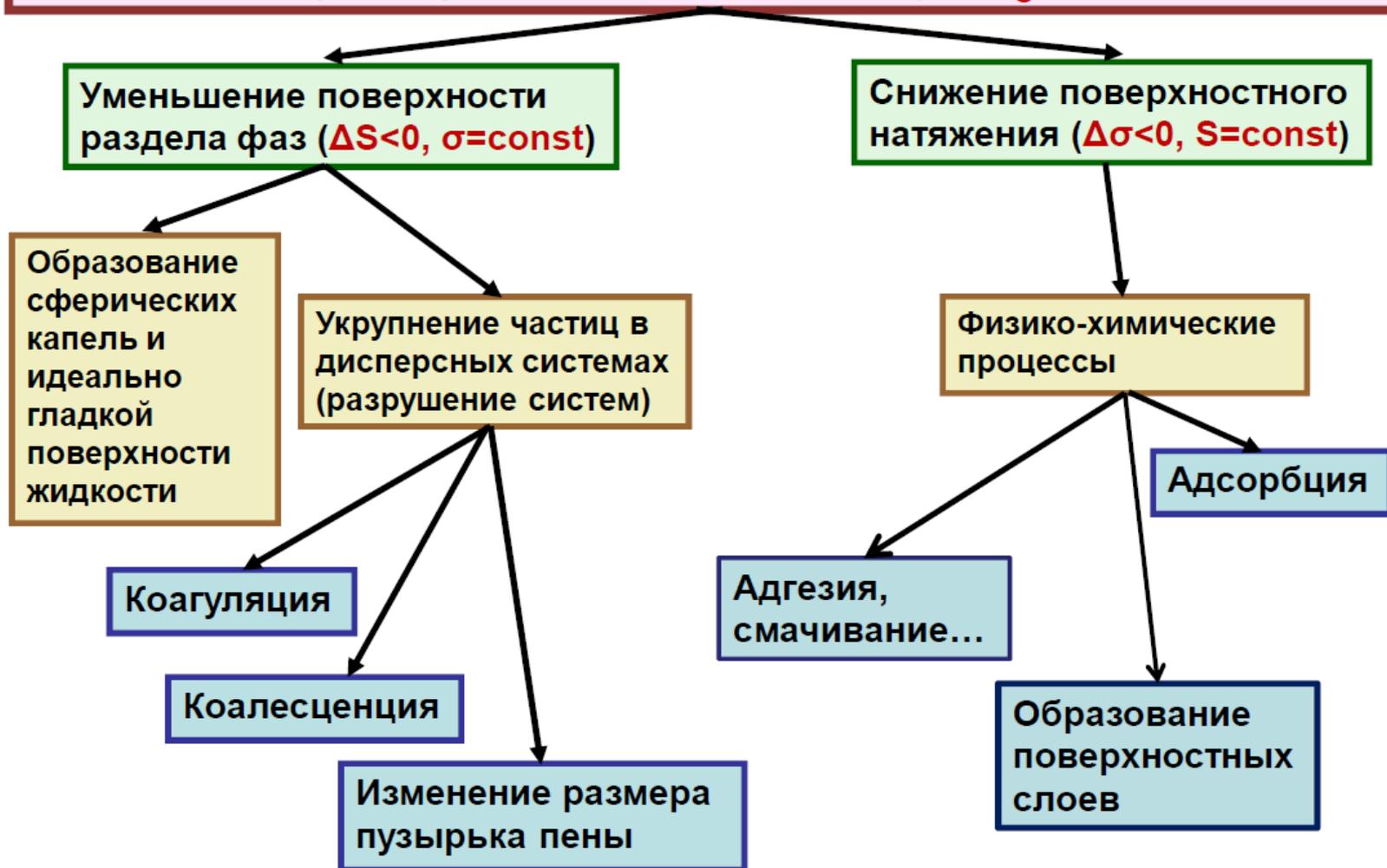
Поверхностные явления сильнее всего проявляются в системах с очень большой поверхностью раздела фаз.

К таким системам относятся поверхностные слои, пленки, нити, капилляры, мелкие частицы, наноструктурированные материалы.

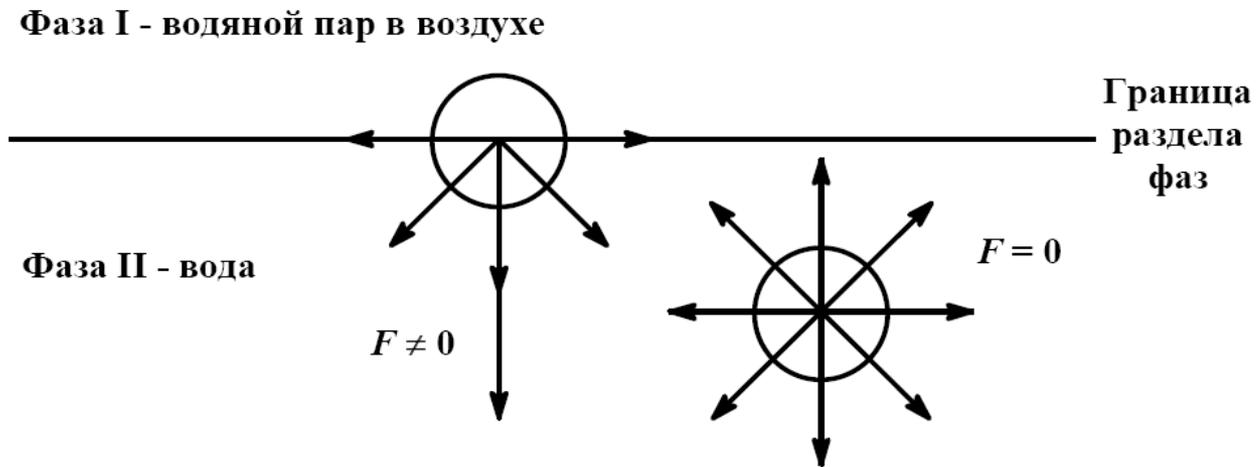
Их совокупность вместе со средой, в которой они находятся, образует **дисперсную коллоидную систему**.

- ✓ **Большой запас энергии определяет характерную особенность дисперсных коллоидных систем — их неустойчивость!**

Самопроизвольные процессы в гетерогенных системах (поверхностные явления) $\Delta G_s < 0$



Поверхностное натяжение σ - состояние молекул или атомов, находящихся в поверхностном слое, иное, чем у молекул или атомов, находящихся в объеме фазы.



Поверхностное натяжение σ

Поверхностное натяжение (σ) — избыток энергии частиц в поверхностном слое на единицу площади поверхности [$\text{Дж}/\text{м}^2 = \text{Н}/\text{м}$].

Поверхностное натяжение (σ) — это работа, которую требуется совершить для образования единицы поверхности.

Силовое определение поверхностного натяжения: σ - это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить поверхность тела [$\text{Н}/\text{м}$].



Поверхностное натяжение зависит от природы и агрегатного состояния контактирующих фаз.

Поверхностное натяжение некоторых жидких веществ на границе с воздухом при температуре 293 К

Вещество	$\sigma \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²
Гексан	18.4
Этанол	22.8
Ацетон	23.8
Фенол	42.3
Анилин	43.9
Сыворотка крови человека	46 ÷ 47
Вода	72.7

С увеличением полярности жидкости поверхностное натяжение возрастает!

$$\sigma = G_s/S$$

Поверхностное натяжение жидкостей на границе с воздухом

Вещество	Т, °С	Поверхностное натяжение, 10 ⁻³ Н/м
Хлорид натрия 6.0М водный раствор	20	82,55
Хлорид натрия	801	115
Глицерин	30	64,7
Олово	400	518
Азотная кислота 70 %	20	59,4
Анилин	20	42,9
Ацетон	20	23,7
Бензол	20	29,0
Вода	20	72,86
Глицерин	20	59,4
Нефть	20	26
Ртуть	20	486,5
Серная кислота 85 %	20	57,4
Спирт этиловый	20	22,8
Уксусная кислота	20	27,8
Эфир этиловый	20	16,9
Раствор мыла	20	43
Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора		0,04

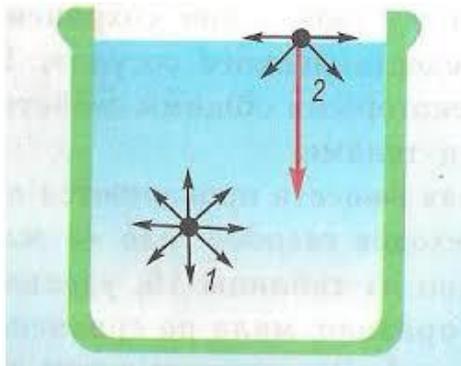
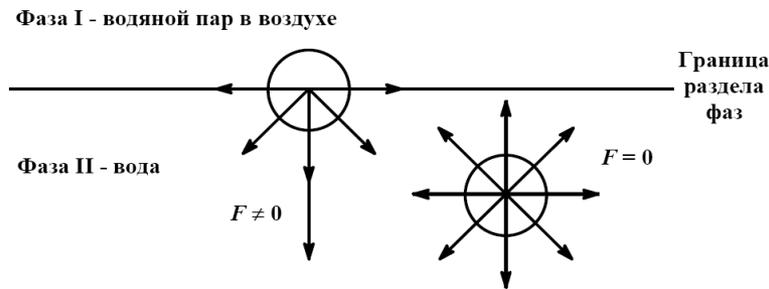
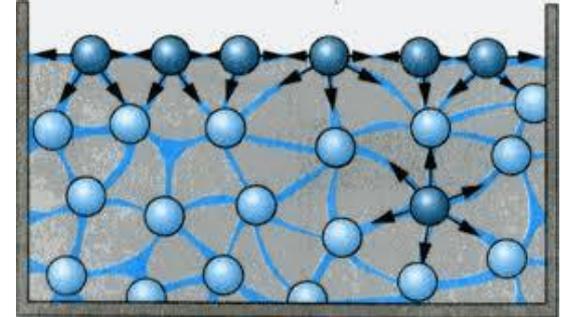
Поверхностное натяжение жидкостей на границе с воздухом



Поверхностное натяжение и межмолекулярные взаимодействия

На поверхности раздела фаз молекулы испытывают сильное притяжение со стороны жидкой фазы и почти никакого притяжения со стороны паровой фазы:

Равнодействующая сил F направлена в сторону жидкости и стремится втянуть молекулы внутрь жидкой фазы. Эта равнодействующая сила называется внутренним молекулярным давлением.



Его причиной является межмолекулярное взаимодействие, и чем оно больше, тем больше внутреннее давление.

для воды = $15 \cdot 10^8$ Па,

для бензола = $3,8 \cdot 10^5$ Па.

Именно поэтому жидкости малосжимаемы!

Реальная межфазная граница имеет **поверхностный слой конечной толщины**, в пределах которого термодинамические параметры (С, Р, Т и др.) испытывают резкие изменения.

ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ- неоднородный тонкий слой определенной толщины и объема, который располагается по обе стороны поверхности, разделяющей две соприкасающиеся объемные фазы (Т/Ж, Ж/Ж, Т/Г и Т/Т).

В поверхностном слое действуют только **межмолекулярные силы!**

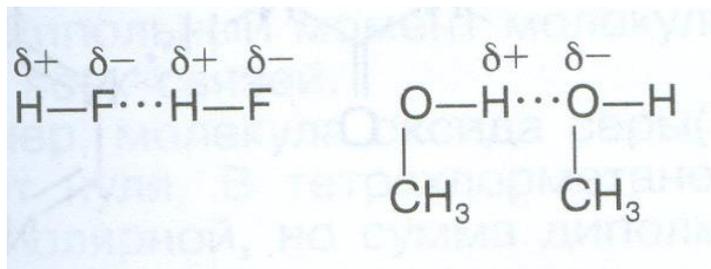
Аналогию поверхностного слоя с эластичной пленкой нельзя признать полной, так как при растяжении такой пленки сила возрастает пропорционально деформации (по закону Гука), в то время как для однофазной границы Ж/Г независимо от величины площади пленки **$\sigma = \text{const}$** .

Межмолекулярные силы

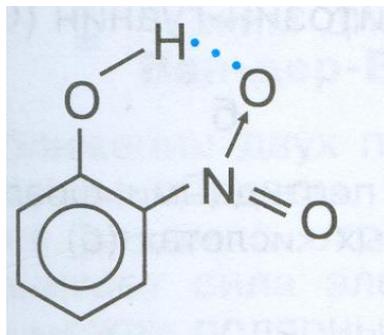
Водородная связь (Н-связь)

Н-связь возникает в молекулах или между молекулами, в состав которых входит **атом водорода** и наиболее электроотрицательный атом (**F,O,N**).

Межмолекулярная
Н-связь

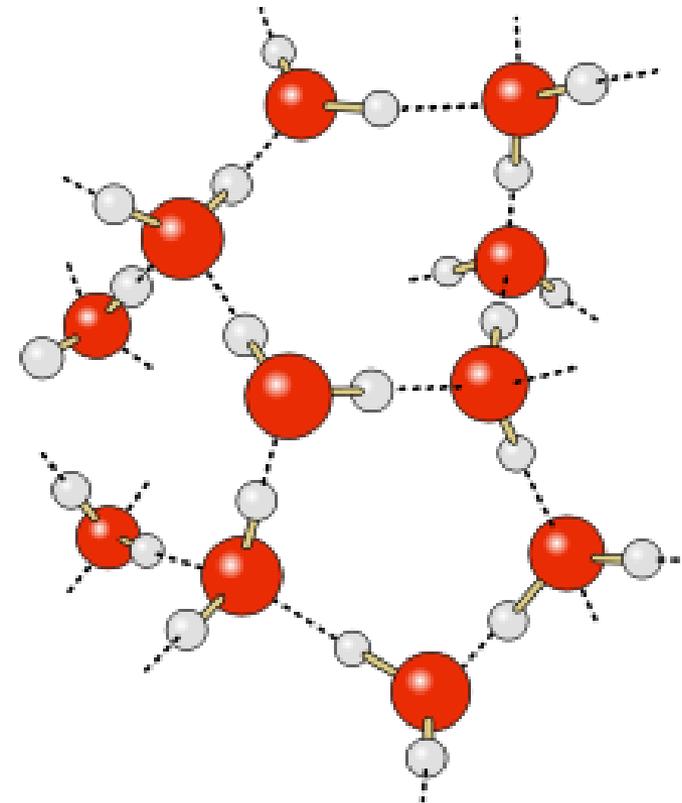
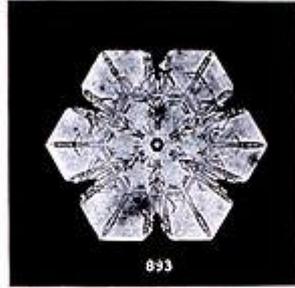
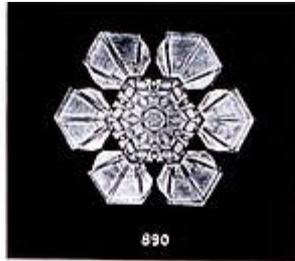
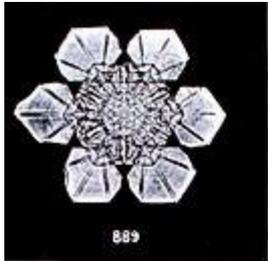


Внутримолекулярная
Н-связь



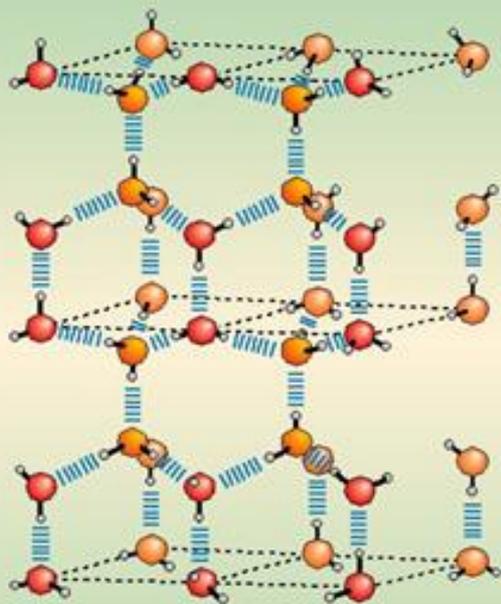
Энергия водородной связи в среднем 20 кДж/моль.

Водородная связь между молекулами ВОДЫ



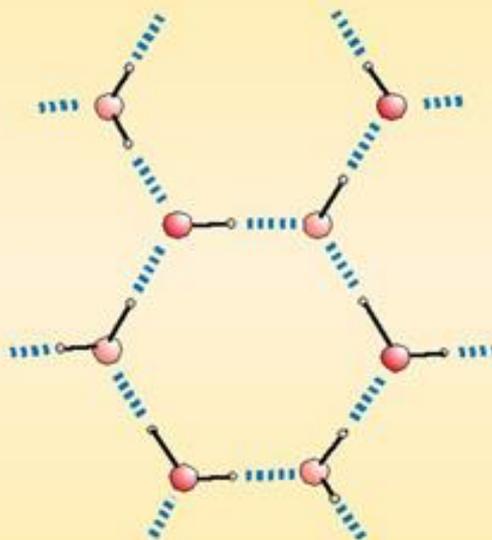
Плотность твердой воды (льда) меньше плотности жидкой воды!

H₂O (s)



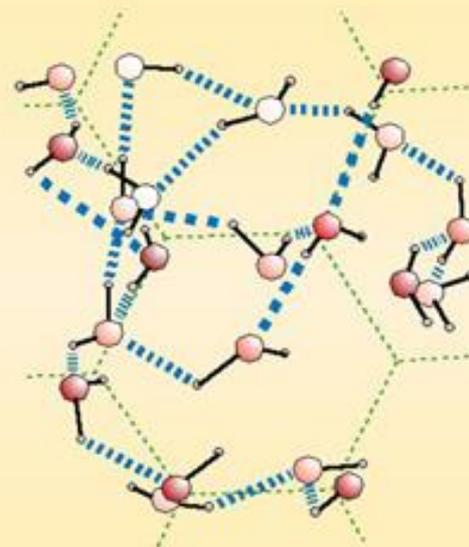
$r(\text{O} - \text{O}) = 0.276 \text{ nm}$

H₂O (s)



$r(\text{O} - \text{O}) = 0.276 \text{ nm}$

H₂O (l)



$r(\text{O} - \text{O}) = 0.23 \rightarrow 0.32 \text{ nm}$

CB 07

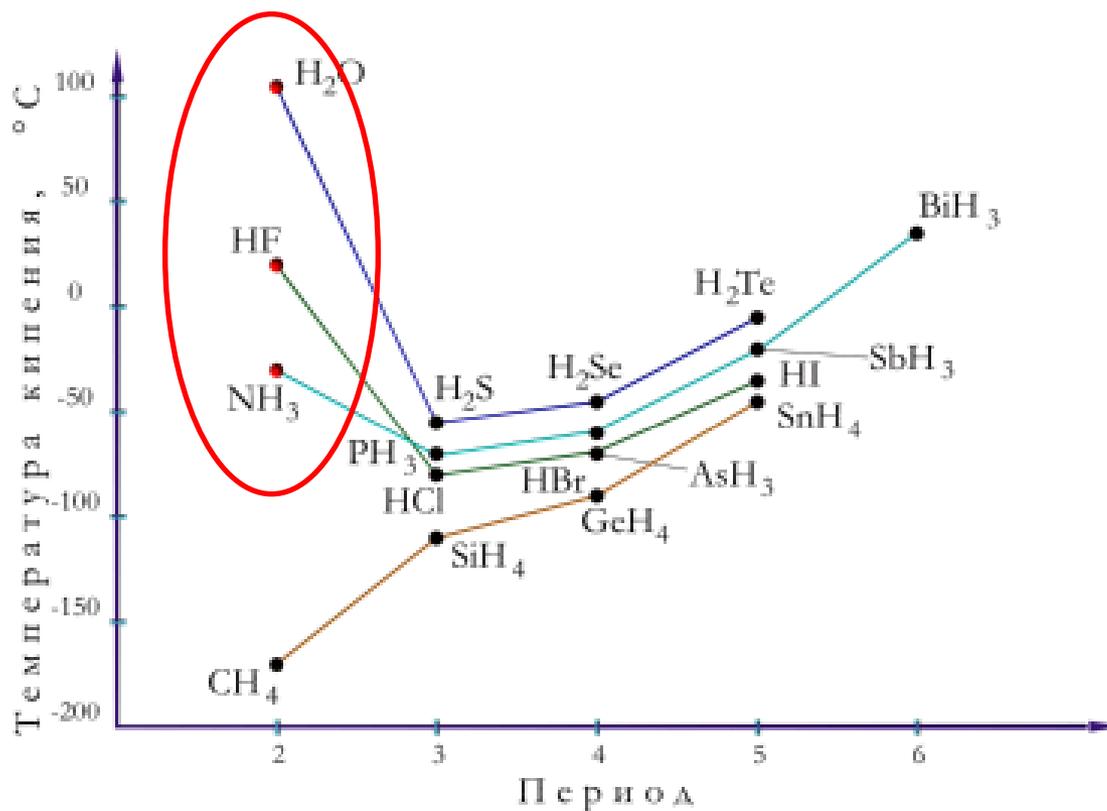
AGFA 

Лед (в 3D)

Лед (в 2D)

Жидкая вода

Вещества за счет Н-связи обладают **более высокими температурами кипения и плавления.**



Межмолекулярные силы взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)

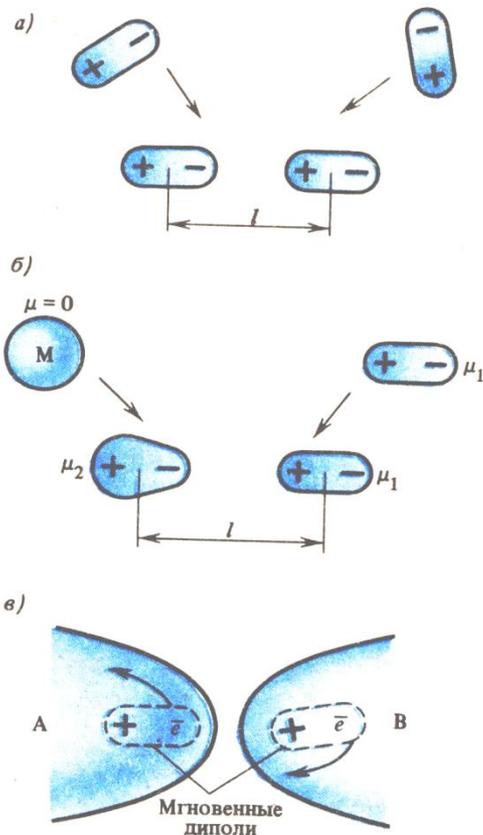
Связи между молекулами, обусловленные электростатическим взаимодействием, называются силами В-д-Ваальса.

Различают 3 типа сил:

- **Ориентационное** взаимодействие возникает между полярными молекулами (а).

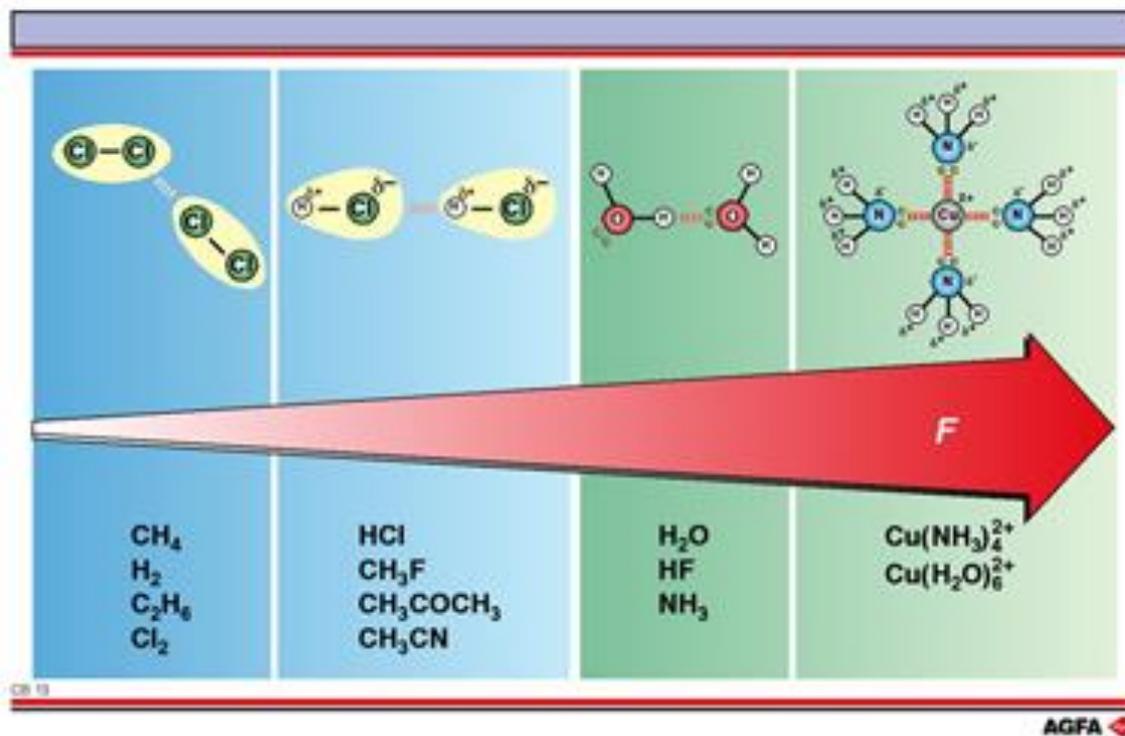
- **Индукционное** взаимодействие возникает между полярными и неполярными молекулами (б).

- **Дисперсионное** взаимодействие возникает между неполярными молекулами (в).



Уменьшение энергии





Дисперсионный эффект Ориентационный эффект Н-связь Ион-ионное взаимодействие

Влияние межмолекулярных сил на свойства веществ (фазовые переходы!)

- Вызывают способность всех газов при соответствующих условиях **конденсироваться**.

Определяют существование конденсированных сред

- Вызывают закономерное изменение **t кипения** газообразных однотипных веществ:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
°C, T _{кип}	-269	-246	-186	-153	-108	-62

- Вызываю усиление **агрегации** веществ:

F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
газ	газ	жид.	тв.

Поверхностное натяжение σ

Зависимость поверхностного натяжения от Т:

при повышении Т силы межмолекулярных взаимодействий ослабевают и σ уменьшается.

Или:

С увеличением Т величина σ уменьшается и равна нулю при критической температуре.

Наиболее известная эмпирическая зависимость поверхностного натяжения от температуры - правило Этвёша:

Формулу для определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости σ можно записать через удельную теплоту парообразования r как:

$$\sigma = \left(r - \frac{R_u T}{M} \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho} \right) \right) \cdot \frac{M^{1/3} \rho^{2/3}}{6N^{1/3}}$$

или через внутреннюю энергию U:

$$\sigma = U \left(\frac{M^{1/3} \rho^{2/3}}{6N^{1/3}} \right)$$

где r – теплота парообразования, Дж/кг;

ρ – плотность жидкости, кг/м³; ρ_v – плотность пара, кг/м³;

R_u – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль * К);

T – температура, К;

U – внутренняя энергия жидкости, Дж/кг;

M – молекулярная масса, кг/кмоль;

N – число Авогадро, кмоль⁻¹;

$m_1 = M/N$ – масса одной молекулы жидкости, кг;

Поверхностное натяжение σ

Зависимость поверхностного натяжения от введения различных веществ (на примере водных растворов ПАВ и ПИВ).

ПАВ (поверхностно-активные вещества) — вещества, понижающие поверхностное натяжение водных растворов.

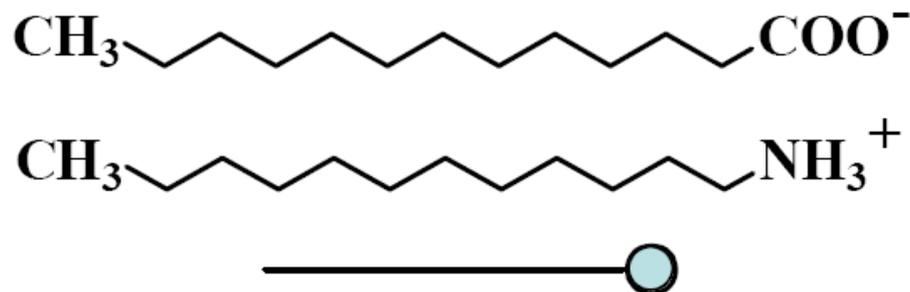
Это органические соединения, обладающие амфифильной природой — их молекулы одновременно содержат неполярные гидрофобные участки (слабо взаимодействующие с молекулами воды) и полярные гидрофильные группы (сильно взаимодействующие с молекулами воды).

Амфифильное строение молекул ПАВ!

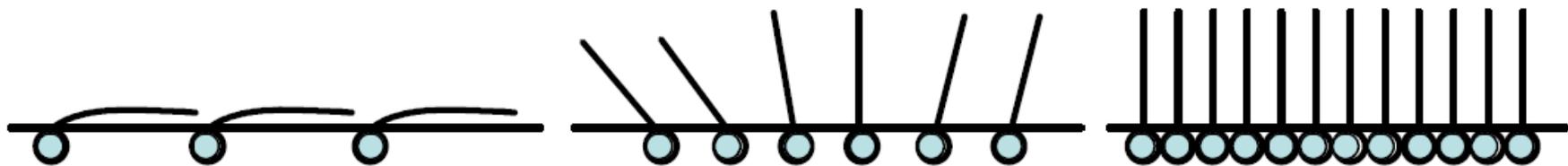
Неионогенные ПАВ — спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры.

Поверхностное натяжение σ

Ионогенные ПАВ — органические кислоты, амины и их соли.



Молекулы ПАВ накапливаются на поверхности раздела фаз, понижая поверхностное натяжение.



Образование "частотола Ленгмюра" из молекул ПАВ на границе раздела раствор-воздух.