

Часть IV. Фазовые и химические равновесия

Глава 23. Реальные газы. Межмолекулярные взаимодействия. Зависимость притяжения от расстояния. Газ Ван-дер-Ваальса. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критическая точка. Приведенное уравнение состояния. Сжижение газов. Процесс Джоуля–Томсона.

Глава 24. Фазовые переходы. Фазовые переходы первого и второго рода. Равновесие между паром и конденсированной фазой. Испарение и кипение. Возгонка (сублимация) и осаждение (десублимация). Метастабильные состояния. Камера Вильсона и пузырьковая камера.

Глава 25. Термодинамика фазовых переходов. pT -Диаграмма фазового равновесия. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Вывод уравнения Клапейрона–Клаузиуса методом циклов. Термодинамика равновесия между паром и конденсированной фазой. Равновесие трех фаз, тройная точка.

Глава 26. Термодинамика химических реакций. Химический потенциал идеального газа. Химический потенциал и барометрическая формула. Химическое равновесие в идеальном газе: мономолекулярные реакции. Бимолекулярные реакции. Сравнение с теорией столкновений. Закон действующих масс, принцип Ле Шателье. Химические реакции и первое начало термодинамики: закон Гесса.

Часть IV. Фазовые и химические равновесия

Глава 23. Реальные газы

23.1. Межмолекулярные взаимодействия

Модель идеального газа является лишь приближением к реальной ситуации, она хорошо описывает свойства газа только при низких давлениях и высоких температурах. Увеличение давления или понижение температуры для любого реального газа приводит ко все большему отклонению его уравнения состояния от уравнения состояния идеального газа. В конце концов происходит конденсация газа в жидкость – то, что уравнением состояния идеального газа вообще никак не описывается.

Основным недостатком модели идеального газа является пренебрежение межмолекулярными взаимодействиями. Хотя эти взаимодействия значительно более слабые, чем приводящие к образованию химических связей между атомами внутримолекулярные взаимодействия, на свойства вещества в целом они оказывают значительное влияние.

На малых расстояниях между молекулами межмолекулярные взаимодействия приводят к отталкиванию молекул друг от друга. Отталкивание обусловлено наличием собственного объема молекул и квантовомеханическим принципом Паули, который препятствует формированию новых внутримолекулярных химических связей.

На расстояниях, больших размера молекул, между молекулами существуют всегда силы притяжения. Именно притяжение молекул приводит к конденсации газа в жидкость при понижении температуры. Это притяжение описывается несколько по-разному в зависимости от того, являются ли молекулы заряженными (то есть ионами), полярными или неполярными. В дальнейшем здесь будем рассматривать только электронейтральные молекулы, которые могут быть либо полярными или неполярными.

Полярные молекулы (такие как HCl , HBr , CH_3Cl , H_2O) обладают дипольным моментом (см. п. 4.5) и поэтому взаимодействуют между собой путем электростатического притяжения и отталкивания. На рис. 23.1 схематически показаны две ситуации: с противоположно направленными (антипараллельными) диполями, и с одинаково направленными (параллельными) диполями. В первом случае имеет место отталкивание двух молекул, так как положительные заряды в двух молекулах находятся ближе друг к другу, чем положительный и отрицательный, во втором – притяжение, так как здесь все наоборот. В газе из-за движения молекул будут встречаться обе ситуации. Однако в случае притяжения энергия взаимодействия меньше, чем в случае отталкивания, и тогда в условиях термического равновесия из закона распределения Больцмана ситуация с притяжением становится более вероятной. То есть в среднем молекулы будут действительно притягиваться.

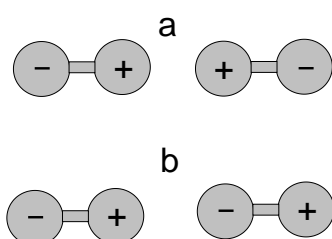


Рис. 23.1. Взаимодействие полярных молекул, с антипараллельным (а) и параллельным (b) расположением диполей.

Можно рассуждать и несколько иначе – не с точки зрения энергий, а с точки зрения сил, действующих, например, со стороны левого диполя на правый. В антипараллельном случае (а) расположение диполей неустойчиво, и малейшее отклонение правого диполя от оси приведет к его развороту в параллельное положение. То есть в результате молекулы будут опять-таки притягиваться.

Этот механизм взаимодействия двух дипольных молекул называется диполь-дипольным (иногда дипольно-ориентационным) механизмом.

По схожему механизму взаимодействуют полярные и неполярные молекулы, а также неполярные молекулы между собой. При взаимодействии полярных молекул с неполярными – см. рис. 23.2 – в неполярных молекулах появляется наведенный «мгновенный» дипольный момент, который обусловлен наличием рядом полярной дипольной молекулы. Показанная на рис. 23.2b конфигурация соответствует притяжению молекул, ее энергия взаимодействия меньше, чем соответствующей отталкиванию конфигурации рис. 23a, и поэтому она является более вероятной. То есть и здесь молекулы притягиваются.

Такое взаимодействие между полярными и неполярными молекулами называется индукционным или поляризационным взаимодействием, иногда оно называется также дебаевским (в честь П. Дебая).

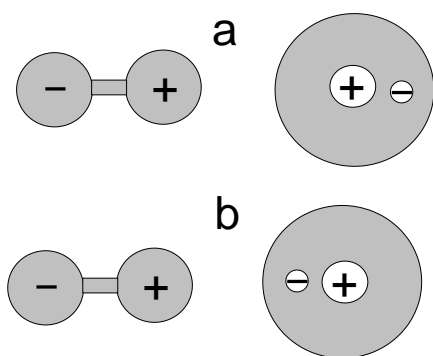


Рис. 23.2. Взаимодействие полярных молекул с неполярными, случаи (а) и (b) показывают две крайние ситуации для электрона в неполярной молекуле.

Взаимодействие двух неполярных молекул показано схематически на рис. 23.3. Здесь наведенный дипольный момент в молекулах обусловлен просто наличием в соседних молекулах разделенных в пространстве отрицательного электрона и положительного ядра. Так как параллельная ориентация «диполей» (рис. 23.3b) соответствует более низкому значению энергии электростатического взаимодействия по сравнению с ситуацией противоположной ориентации на рис. 23.3a, то параллельная ориентация опять является более вероятной. Здесь также возникает притяжение.

Это взаимодействие между неполярными молекулами называется дисперсионным взаимодействием Лондона, или просто дисперсионным взаимодействием.

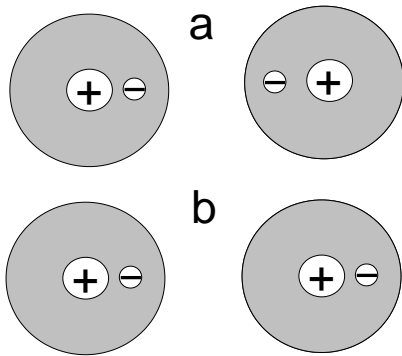


Рис. 23.3. Взаимодействие неполярных молекул, случаи (а) и (б) показывают две крайние ситуации для электронов в этих молекулах.

Все эти три типа приводящих к притяжению между молекулами взаимодействия называются вместе ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями. К этим взаимодействиям относят также и приводящее к отталкиванию взаимодействие молекул при их близком сближении.

23.2. Зависимость притяжения от расстояния

Можно найти, как энергия притяжения между молекулами спадает с расстоянием. Электрическое поле, создаваемое диполем в точке, определяемой радиус-вектором $\mathbf{r} = (x, y, z)$ – см. рис. 23.4 – является суммой полей от двух зарядов, $+e$ и $-e$, которые расположены на расстоянии d и соединены с точкой наблюдения \mathbf{r} векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Ось z на рисунке направлена вдоль направления диполя (то есть в направлении от отрицательного заряда к положительному).

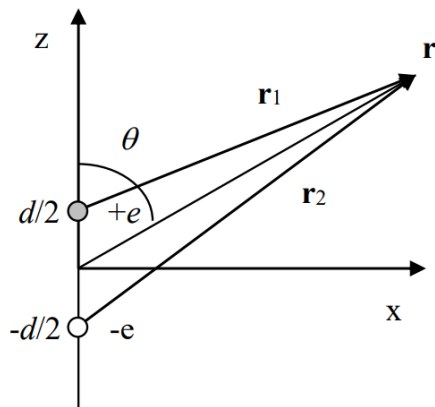


Рис. 23.4. К расчету электрического поля диполя в точке \mathbf{r} .

Потенциал электрического поля диполя $\varphi(\mathbf{r})$ определяется выражением:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2}.$$

Вектора \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 в системе координат рис. 23.4 (вектор \mathbf{r} лежит в плоскости xz) задаются формулами:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &= (r \sin\theta, 0, r \cos\theta - d/2) \\ \mathbf{r}_2 &= (r \sin\theta, 0, r \cos\theta + d/2)\end{aligned}$$

Рассчитаем потенциал на большом расстоянии, $r \gg d$. Сохранив только первый член разложения по параметру малости d/r , получим

$$\varphi(\mathbf{r}) \approx \frac{q \cos\theta}{r^2} = \frac{qz}{r^3},$$

где $q = ed$ есть дипольный момент. Для электрического поля диполя тогда имеем

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}) &= -\text{grad}\varphi(\mathbf{r}) \approx \frac{q}{r^5} (3zx, 3zy, 3z^2 - r^2) \\ &= \frac{q}{r^3} (3\sin\theta \cos\theta \cos\phi, 3\sin\theta \cos\theta \sin\phi, 3\cos^2\theta - 1)\end{aligned},$$

где введен также азимутальный угол ϕ сферической системы координат.

Таким образом, электрическое поле диполя спадает обратно пропорционально кубу расстояния. (В отличие от одиночного заряда, для которого электрическое поле спадает обратно пропорционально квадрату расстояния).

Электрическое поле какого-нибудь выбранного диполя \mathbf{E}_1 взаимодействует с каким-нибудь другим диполем \mathbf{q}_2 с энергией взаимодействия U_{12} согласно (4.8) равной $\mathbf{q}_2 \mathbf{E}_1$. В газе необходимо учитывать тепловое движение молекул и распределение Больцмана для доли молекул с той или иной ориентацией. Согласно изложенному в п. 4.5 это распределение и в условиях теплового движения приводит к ненулевому среднему значению дипольного момента $\langle \mathbf{q}_2 \rangle$, которое для взаимодействия с полем диполя 1 пропорционально E_1 – см. (4.12). Тогда $U_{12} = \langle \mathbf{q}_2 \rangle E_1$, пропорционально $(E_1)^2$, и, соответственно, пропорционально r^{-6} . Такая оценка характера зависимости от расстояния справедлива для всех трех случаев межмолекулярного взаимодействия – диполь-дипольного, индукционного и дисперсионного.

В связи с этим отметим, что в качестве модели межмолекулярного потенциала в теоретических расчетах часто используется потенциал Леннарда-Джонса (см. рис. 23.5), зависящий от расстояния между двумя частицами как

$$U(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6},$$

где α и β – некоторые константы. Эти две константы находятся обычно эмпирически. Первый член справа здесь приводит к отталкиванию молекул (сила взаимодействия есть $F = -dU(r)/dr$), второй член – к притяжению, причем его пропорциональность r^{-6} следует из рассмотренных здесь механизмов.

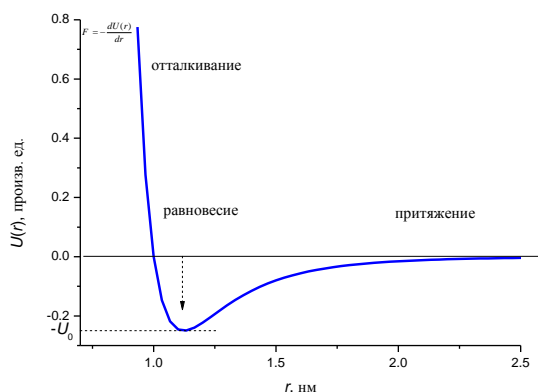


Рис. 23.5. Потенциал Леннарда-Джонса для взаимодействия двух молекул.

Рис. 23.5 наглядно иллюстрирует также тот факт, что силы отталкивания имеют короткодействующий характер, в то время как силы притяжения – дальнедействующий.

Потенциал типа Леннарда-Джонса также в ряде случаев позволяет хорошо описывать и взаимодействие атомов в молекуле, – разумеется, со значительно большими константами α и β .

23.3. Газ Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния реального газа должно учитывать отталкивание молекул при их сближении и притяжение на более далеких расстояниях. В модели газа Ван-дер-Ваальса отталкивание учитывается введением величины собственного объема молекул. Обозначив этот объем в одном моле газа за b , в уравнении идеального газа для одного моля $p=RT/V$ объем V заменяем разностью $V - b$:

$$p = \frac{RT}{V - b}.$$

Это уравнение показывает, что при $V = b$ давление обращается в бесконечность. Это естественно, так как объем газа не может быть сделан меньшим, чем b .

Межмолекулярное притяжение для молекул в глубине сосуда при действии со стороны соседних молекул в среднем будет уравниваться. Для молекул же вблизи стенки сосуда возникает некоторая результирующая действующая со стороны остальных молекул сила, которая направлена внутрь сосуда. Эта сила должна приводить к уменьшению измеряемого на опыте давления газа на стенки. Действующая на одну молекулу такая сила пропорциональна числу близлежащих молекул, то есть плотности газа. С другой стороны, число молекул в пристеночном слое также пропорционально плотности. В результате получается, что общее уменьшение давления должно быть пропорционально квадрату плотности газа. Так как плотность обратно пропорциональна

объему, уменьшение давления для одного моля можно представить как a/V^2 , где a – некоторая постоянная. Таким образом, получим уравнение состояния для моля газа в виде

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (23.1)$$

или

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (23.2)$$

Это соотношение называется уравнением Ван-дер-Ваальса. При большом разрежении (т.е. когда $V \gg b, \sqrt{a}$) это уравнение редуцируется к уравнению состояния идеального газа.

Если у нас не один моль, а некое их число ν , то тогда внутренний объем увеличится в ν раз, соответственно в уравнении состояния (23.2) во столько же раз надо увеличить константу b . Плотность молекул увеличится в ν^2 раз, во столько же раз нужно увеличить и константу a . Тогда уравнение состояния вместо $p = \nu RT/V$ переписывается как

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT \quad (23.3)$$

23.4. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

На рис. 23.6 показаны графики в координатах объем – давление (pV -диаграмма), соответствующие уравнению (23.1) при $T = const$. Эти зависимости называются изотермами газа Ван-дер-Ваальса.

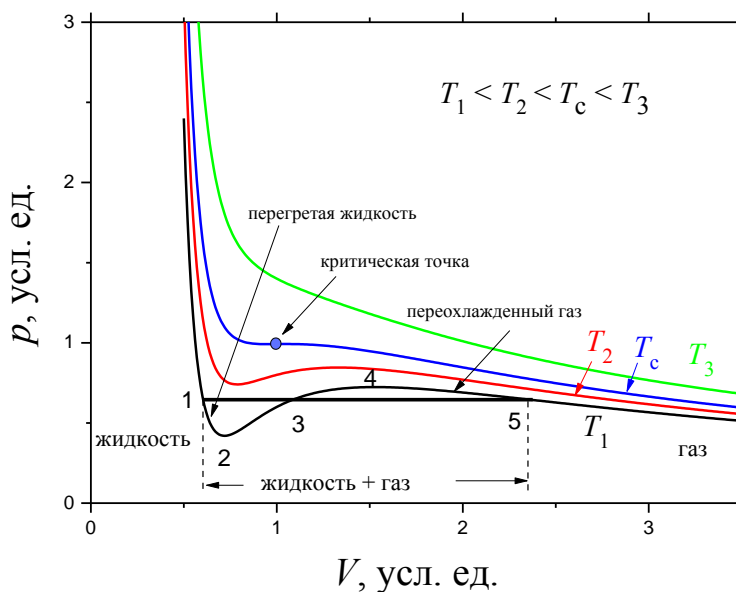


Рис. 23.6. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса на pV -диаграмме.

Левая круто падающая ветвь изотермы Ван-дер-Ваальса отвечает жидкому состоянию (так как малое изменение объема при большом изменении давления говорит о малой сжимаемости вещества), правая пологая ветвь – газообразному состоянию. При низких температурах изотермы имеют максимум и минимум. Участок 1–2 изотермы соответствует перегретой жидкости, а 4–5 – переохлажденному газу. Это метастабильные состояния. Участок же 2–3–4 кривой на рис. 23.6 никакому физическому состоянию не соответствует. Действительно, при увеличении объема давление увеличиваться не может. Появление этого нефизического участка обусловлено приблизительным характером модели газа Ван-дер-Ваальса.

Переход из жидкого состояния в газообразное состояние и наоборот происходит на самом деле по указанной на рисунке изотерме-изобаре 1–3–5 через последовательность двухфазных состояний жидкость-газ; при этом ближе к точке 1 больше жидкости, а ближе к точке 5 – газа. Схематически состояния жидкость – жидкость-газ – газ показаны на рис. 23.7.

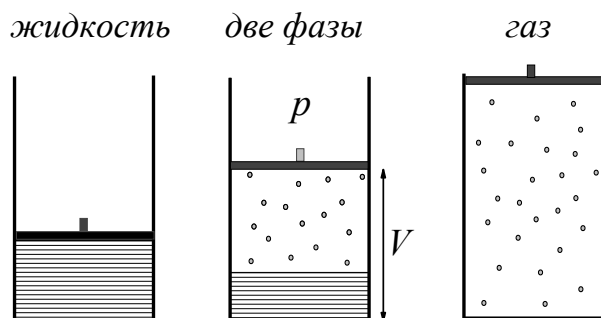


Рис. 23.7. Состояния жидкость – жидкость-газ – газ.

Положение по оси давлений изотермы-изобары 1–3–5 можно найти с помощью так называемого правила Максвелла, согласно которому равны площади фигур 1-2-3-1 и 3-4-5-3, образующиеся при пересечении этой изотермы-изобары с изотермой Ван-дер-Ваальса. Происхождение этого правила можно понять, если рассмотреть равновесный круговой изотермический процесс 1–2–3–4–5–3–1 и воспользоваться первым началом термодинамики:

$$T \oint dS = \oint dU + \oint pdV = 0 .$$

Равенство нулю здесь потому, что энтропия является функцией состояния. Далее, так как внутренняя энергия – тоже функция состояния, то тогда суммарная работа за цикл $\oint pdV = 0$. Ее можно разбить на два слагаемых: отрицательную работу $A_{1-2-3-1}$ и положительную работу $A_{3-4-5-3}$, откуда и следует указанное правило.

Таким образом, модель газа Ван-дер-Ваальса описывает как жидкое, так и газообразное состояния вещества. Небольшая же его модификация в виде добавления горизонтального участка в переходной области с применением при этом правила Максвелла позволяет описывать также и переход из одного состояния в другое.

Отметим, что уравнение Ван-дер-Ваальса так же, как и уравнение идеального газа, является некоторой идеализацией. В частности, в нем предполагается, что константы a и b от температуры не зависят, – в то время как выше мы видели, что взаимодействие дипольных молекул от температуры как раз зависит.

23.5. Критическая точка

При $p = const$ уравнение (23.1) представляет собой уравнение третьей степени относительно V :

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0 \quad (23.4)$$

Такое уравнение может иметь либо один, либо три вещественных корня. Наличие трех корней хорошо видно из рис. 23.6. При повышении температуры однако все три корня сближаются, а при некоторой критической температуре T_c вообще сливаются в одну точку, то есть корень становится один. Эта температурная точка называется критической. При температурах $T > T_c$ состояние вещества везде газообразное; чем выше еще температура, тем изотермы ближе к изотермам идеального газа $pV = const$. Давление в этой точке будем обозначать p_c , объем V_c .

Наличие критической точки для любого газа всегда наблюдается на эксперименте. То есть и в этом отношении уравнение Ван-дер-Ваальса является адекватной моделью системы.

В критической точке изотерма Ван-дер-Ваальса имеет нулевой наклон (см. рис. (23.6)), а сама точка является точкой перегиба, то есть можно написать:

$$(\partial p / \partial V)_T = 0 \text{ и } (\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0.$$

Используем уравнение (23.1) и вычисляем эти производные. Получаем:

$$-RT_c / (V_c - b)^2 + 2a / V_c^3 = 0 \quad (23.5)$$

$$2RT_c / (V_c - b)^3 - 6a / V_c^4 = 0. \quad (23.6)$$

Вместе с исходным уравнением (23.1) (или (23.4)), в которых вместо p , V и T подставлены p_c , V_c и T_c , получаем систему трех уравнений для трех критических параметров. Ее решение дает

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \quad (23.7)$$

Эти решения можно получить и другим путем. В критической точке все три корня уравнения (23.4) сближаются и вырождаются в один. Тогда многочлен (23.4) должен быть представим в виде

$$p_c(V - V_c)^3 = p_c(V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3) = 0$$

Сравнивая полученные коэффициенты при переменной V с коэффициентами при переменной V в (23.4), получим три уравнения:

$$\begin{aligned} p_c V_c^3 &= ab \\ 3p_c V_c^2 &= a \\ 3p_c V_c &= RT_c + p_c b \end{aligned}$$

Решая эту систему, опять получаем (23.7).

23.6. Приведенное уравнение состояния

Интересный результат получится, если объем, давление и температуру выразить в единицах экспериментально измеренных их критических значений:

$$V^* = V/V_c, \quad p^* = p/p_c, \quad T^* = T/T_c. \quad (23.8)$$

Эти безразмерные отношения называются приведенными объемом, давлением и температурой. Так как из (23.7) следует, что

$$R = \frac{8p_c V_c}{3T_c},$$

то нетрудно убедиться, что в новых переменных уравнение Ван-дер-Ваальса переписывается в виде:

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^* - 1) = 8T^*. \quad (23.9)$$

Здесь константы a и b исключаются, и уравнение состояния принимает универсальный вид для всех веществ. При этом критические параметры объема, давления и температуры у всех веществ естественно разные.

Уравнение (23.9) называется приведенным уравнением состояния, а сама возможность представления его в универсальном для всех газов виде называется законом соответственных состояний. Опыт показывает, что это уравнение позволяет делать вполне пригодные для практики оценки – и это несмотря на то, что оно получено с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса, которое является лишь приближенной теоретической моделью системы.

23.7. Сжижение газов

Сжиженные газы (азот, кислород, гелий, углеводороды) применяются во многих областях науки и техники. Для их получения могут быть использованы разные способы.

Можно применять квазистационарное адиабатическое расширение с совершением работы. Этот процесс был рассмотрен в п. 15.7. Согласно полученному соотношению (15.22)

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

при расширении температура газа падает. Практическая реализация этого процесса однако сталкивается с трудностями, обусловленными наличием движущихся частей (проблема с замерзанием смазки и др.).

Можно охлаждать газы с помощью нестационарного процесса Гей-Люссака (расширение газа в пустоту, см. п. 18.6). Этот процесс также происходит в адиабатических условиях, а также и с сохранением внутренней энергии U . Сразу однако понятно, что для идеального газа никакого охлаждения не произойдет – его внутренняя энергия от объема не зависит. Интерес представляет этот процесс только для реального газа.

Изменение термодинамических параметров газа в конце процесса Гей-Люссака можно определить, рассмотрев воображаемый равновесный процесс расширения, в котором также U сохраняется. Нас интересует изменение температуры в этом процессе,

поэтому введем понятие коэффициента охлаждения $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$. Так как

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

то для коэффициента охлаждения при $dU = 0$ имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{c_V} (p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V). \quad (23.10)$$

Здесь мы использовали формулу (21.5) для зависимости внутренней энергии от объема.

Легко убедиться, что для идеального газа правая часть (23.10), как и следовало ожидать, равна нулю. Для газа Ван-дер-Ваальса получаем, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right)\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 c_V} < 0,$$

и поэтому газ действительно охлаждается.

23.8. Процесс Джоуля-Гомсона

Рассмотрим метод охлаждения газов в процессе расширения реального газа при его медленном адиабатическом перетекании под действием постоянного перепада давлений

сквозь так называемый дроссель, которым называется сужение в канале, по которому течет газ, или проницаемая перегородка в нем. Это процесс называется процессом Джоуля-Томсона. Пример его реализации показан на рис. 23.8. Здесь в середине теплоизолированного цилиндра помещена пробка из проницаемого пористого материала (например, плотной ваты). Поршни слева и справа поддерживают постоянными давления p_1 и p_2 .

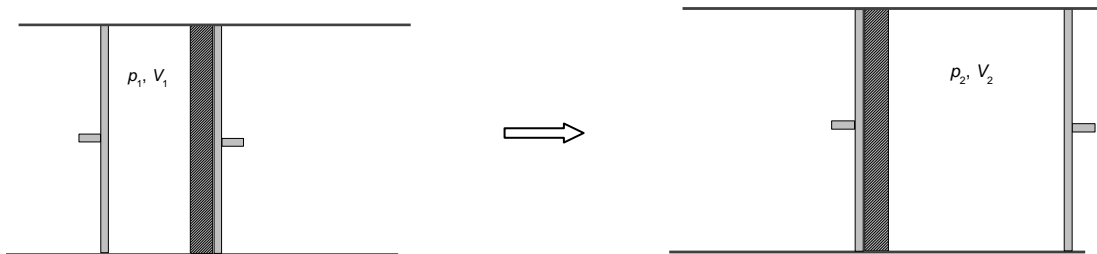


Рис. 23.8. Процесс Джоуля-Томсона: адиабатическое перетекание газа через пористую перегородку при постоянном перепаде давлений

Обозначим объем газа, перешедшего из левого отсека в правый за V_1 ; эта порция газа теперь занимает справа объем V_2 – см. рис. 23.8. Внутренняя энергия этого газа в начале процесса в левом отсеке пусть U_1 , после перехода в правый отсек энергия есть U_2 . Так как тепло извне в систему не поступает, изменение энергии $U_2 - U_1$ определяется только работой над рассматриваемым количеством газа, которая есть $p_1 V_1$, за вычетом работы $p_2 V_2$, которую совершает сам газ:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

откуда следует, что энтальпия в ходе данного процесса не изменилась:

$$H_1 = H_2.$$

Говорят, что процесс Джоуля-Томсона является изоэнтальпическим (в дополнение к тому, что он является адиабатическим).

Рассмотрим изменение температуры газа. Здесь коэффициентом охлаждения служит так называемый коэффициент Джоуля-Томпсона $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$, который соответствует изменению температуры в адиабатическом изоэнтальпическом процессе при малом изменении давления. Воспользовавшись равенством

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dP,$$

получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}.$$

Далее, так как из выражения для дифференциала энтальпии в естественных координатах $dH = TdS + Vdp$ следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p,$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V,$$

то, с использованием также соотношения Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, получаем, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p}(T(\partial V / \partial T)_p - V) \quad (23.11)$$

Из формулы (23.11) следует, что в случае идеального газа эффект Джоуля–Томсона отсутствует, т. е. $(\partial T / \partial p)_H = 0$. Для газа Ван-дер-Ваальса расчет по этой формуле в пренебрежении величинами второго порядка малости по a и b (расчет довольно громоздкий, мы его здесь не приводим) показывает, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{c_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

Видно, что в процессе Джоуля–Томсона газ нагревается или охлаждается, – в зависимости от параметров a и b и температуры. Изменение температуры при медленном перетекании газа в таком процессе называют эффектом Джоуля–Томсона.

Для большинства газов (азот, кислород и т. д.) процесс Джоуля–Томсона может использоваться для сжижения от комнатной температуры. Для сжижения водорода и гелия в этом процессе необходимо предварительное охлаждение (например, жидким азотом).

На рис. 23.9 показан процесс Джоуля–Томсона при протекании газа за счет перепада давления через дроссель в виде отверстия. Часто давление на выходе является атмосферным.

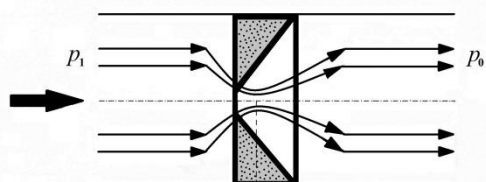


Рис. 23.9. Дросселирование.

Показанный на рис. 23.9 процесс называется также дросселированием. Кроме сжижения газов, он применяется также для местного охлаждения каких-либо материалов.

Глава 24. Фазовые переходы

24.1. Фазовые переходы первого и второго родов

При уменьшении температуры и/или увеличении давления вещества испытывают скачкообразные изменения агрегатного состояния, переходя из газообразного состояния в жидкое, а из жидкого в твердое. При изменении температуры и давления в обратном направлении происходит обратный переход: из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное. Такие изменения агрегатного состояния называются фазовыми переходами. С этими переходами связано поглощение или выделение определенного количества теплоты, которая называется скрытой теплотой перехода.

Фазой вещества называется физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей и отделяющаяся от них четко выраженной границей. В твердом состоянии фаз у тела может быть несколько, так как возможны его различные кристаллические модификации. Поэтому в твердых телах могут происходить фазовые переходы без изменения агрегатного состояния.

Например, твердый углерод может существовать в виде графита, алмаза, аморфного углерода, фуллерена, углеродных нанотрубок. Все они имеют один и тот же химический состав – углерод, – но отличаются друг от друга кристаллической структурой. Поэтому они являются разными фазами. Они могут переходить друг в друга. Например, при сильном ударном сжатии из графита получают алмазы. А при сильном нагревании алмаза он переходит в графит.

Фазовые переходы с поглощением и выделением теплоты и изменением объема называются переходами первого рода. Помимо этих превращений в природе встречаются переходы, при которых теплота не поглощается и не выделяется, не изменяется и объем. К ним относится изменение симметрии кристаллической решетки, происходящее без изменения плотности и энергии решетки. В качестве примера можно указать на фазовый переход в твердом сплаве CuZn (одна из разновидностей латуни). Этот сплав имеет кубическую форму решетки с атомами одного типа в вершинах и атомами другого типа в центрах кубических ячеек (так называемая β' -фаза латуни) – см. рис. 24.1.

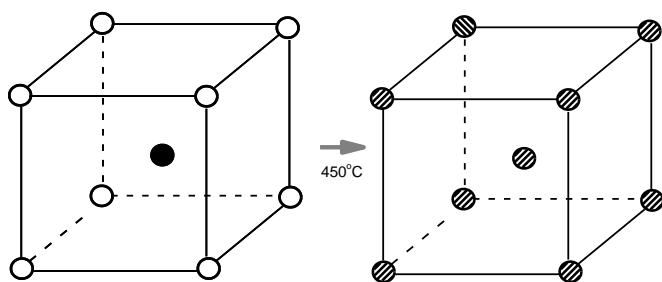


Рис. 24.1. Фазовый переход при 450 °С в твердом сплаве CuZn.

Такая картина имеет место, однако, только при температуре, меньшей 450°С. Выше этой температуры распределение атомов Cu и Zn в решетке становится хаотическим (β -

фаза). Резкий переход кристалла из упорядоченного в неупорядоченное состояние сопровождается изменением симметрии кристалла. Но с этой перестройкой не связано сколько-нибудь заметное изменение плотности сплава, также не происходит тепловыделения. Скачком меняются только производные от термодинамических параметров – такие как например теплоемкость вещества. Данный переход является примером так называемого фазового перехода второго рода.

Примером фазового перехода второго рода может служить также превращение железа, никеля и других металлов и магнитных сплавов из ферромагнитного состояния в парамагнитное. В ферромагнитном состоянии имеет место значительное взаимодействие магнитных моментов атомов; возникающее внутреннее магнитное поле оказывает на них ориентирующее воздействие, в результате чего ферромагнетики могут обладать намагниченностью и в отсутствие внешнего поля. При высоких температурах тепловое движение разрушает ориентацию магнитных моментов – образуется парамагнитное состояние. Фазовый переход происходит в ферромагнетиках при так называемой температуре Кюри.

Фазовым переходом второго рода является также переход металлов и их сплавов в сверхпроводящее состояние при низких температурах в отсутствие магнитного поля.

24.2. Равновесие между паром и конденсированной фазой

Газ, находящийся в равновесии с конденсированной фазой (жидкостью, твердым телом) называется паром. (В обиходе паром обычно называют также видимые глазом взвешенные в воздухе микроскопические капельки жидкости; мы же везде под паром будем подразумевать только невидимый газ.) Пар, находящийся в равновесии с испарившей ее жидкостью, называется насыщенным паром. Процесс перехода молекул из жидкости в газовую фазу называется испарением, обратный процесс называется конденсацией.

Введем величину $\lambda_{исн}$ как работу выхода для молекул из жидкости при испарении ее в пар в расчете на один моль. Эта работа определяется возникающим при прохождении границы раздела жидкость-пар притяжением молекул жидкости, плотность которой существенно больше, чем пара. Величину $\lambda_{исн}$ можно понимать поэтому как разницу потенциальных энергий для молекулы в жидкости и молекулы в газе. Таким образом, в системе мы имеем два энергетических уровня, для которой можно применять формулу распределения Больцмана (19.18). Тогда отношение концентрации молекул в паре $n_{пар}$ к концентрации молекул в жидкости n_0 есть

$$\frac{n_{нас. пар}(T)}{n_0} \approx \exp\left(-\frac{\lambda_{исн}}{RT}\right). \quad (24.1)$$

Можно использовать и другой подход, основанный на распределении Максвелла. Для этого будем считать, что молекулы жидкости вблизи ее поверхности образуют «газоподобный» слой. Тогда поток молекул жидкости к поверхности раздела определяется произведением плотности n_0 молекул в этом слое и скорости v_x в направлении оси x , перпендикулярной оси раздела. Поверхность раздела преодолению только молекулы,

имеющие избыток кинетической энергии $\varepsilon = mv_x^2/2 > \lambda_{исн} / N_A$, позволяющий преодолеть поверхность. Поток таких молекул аналогично с (3.4) рассчитывается как

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

$$n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\lambda_{исн}}{RT}\right) = n_0 \frac{\bar{v}}{4} \exp\left(-\frac{\lambda_{исн}}{RT}\right). \quad (24.2)$$

В равновесии этот поток уравнивается потоком молекул пара на поверхность жидкости (конденсация), который равен

$$J_{пар-жидк} = n_{нас. пар}(T) \frac{\bar{v}}{4}. \quad (24.3)$$

Из равенства этих двух потоков получаем для плотности пара уравнение вида (24.1).

Формула (24.3) в отличие от (24.2) является вполне точной и содержит легко измеряемые параметры. С ее помощью можно определять скорость испарения пара с поверхности жидкости также и в условиях, когда равновесие еще не наступило, или когда оно в принципе невозможно – если производится откачка испаряющегося пара. Действительно, откачка не может изменить скорость испарения, которая не зависит от того, находится ли пар в равновесных условиях или нет. Входящая в (24.3) равновесная концентрация насыщенного пара измеряется в отдельном эксперименте в равновесных условиях при данной температуре. Та как при испарении молекулы уносят энергию, жидкость при этом охлаждается.

Концентрация водяного пара в атмосферном воздухе определяет влажность воздуха. Абсолютная влажность меряется в граммах на метр кубический. Обычно говорят про относительную влажность – это отношение концентрации пара (или его парциального давления) к концентрации (или давлению) насыщенного пара при этой температуре. Эта величина меряется в процентах.

24.3. Испарение и кипение

Испарение – это спокойный, невидимый глазу процесс. При повышении температуры жидкости растет и давление насыщенного пара $p_{нас. пар}(T)$ над ней. Когда оно сравнивается с внешним давлением воздуха p_0 , то есть когда $p_{нас. пар}(T_{кин}) = p_0$, в жидкости происходит интенсивное образование пузырьков (рис. 24.6). Это связано с испарением жидкости внутрь спонтанно образовавшихся в ней микроскопических пустот. Последние формируются вокруг существующих в жидкости примесей. Этот процесс называется кипением. Заметим, что в очень чистой жидкости кипение может начинаться и при более высоких по сравнению с $T_{кин}$ температурах, об этом подробнее пойдет речь ниже в п. 24.5.

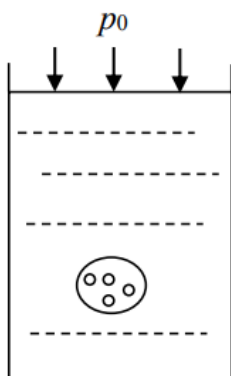


Рис. 24.6. Образование пузырьков при кипении.

При атмосферном давлении вода закипает при 100°C . Известно, что в горах из-за понижения давления вода закипает при более низкой температуре. Ниже приведены некоторые данные по зависимости температуры кипения воды от давления воздуха.

Давление воздуха, $\text{кг}/\text{см}^2$	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0
1.0333	100
2	119,6
10	179,0

При этом удельная теплота парообразования тоже меняется, но гораздо слабее – от $2500 \cdot 10^3$ дж/кг при 0°C до $2014 \cdot 10^3$ дж/кг при 179°C .

24.4. Возгонка (сублимация) и осаждение (десублимация)

Возгонка есть переход из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкое состояние. Этот процесс называется еще сублимацией. Это явление имеет ряд важных практических применений. В лабораторной технике это способ очистки твердых веществ (разные вещества обладают разной способностью к возгонке). В пищевой промышленности возгонка применяется как способ мягкой сушки веществ, в котором оно сначала замораживается, а затем подвергается вакуумной откачке. Такой способ осушки называется еще лиофилизацией. Его преимущество перед обычной сушкой (при обычной или повышенной температуре) состоит в том, что здесь не происходит потери структурной целостности вещества. Для пищевых продуктов при лиофилизации сохраняются многие полезные содержащиеся в них компоненты. При последующем увлажнении вещества восстанавливают свои первоначальные свойства.

Возгонке подвержены в том числе лед и снег. В природе в местностях с холодным климатом можно наблюдать следствия этого процесса: например, известно, что свежеснеживший снег от холодного ветра становится сухим и рассыпчатым, что как раз можно объяснить возгонкой (ускоряемой ветром). Это явление имеет существенное значение для автодорог, так как рассыпчатый снег легко с них сдувается.

Обратным к сублимации является процесс осаднения (десублимации) – когда газ непосредственно превращается в твердое тело, минуя стадию формирования жидкости. В природе этот процесс также хорошо известен. Таким образом образуются снежинки в атмосфере, морозные узоры на стекле, иней и изморось на растениях.

Совместным процессом сублимации снега и десублимации появившихся водяных паров можно объяснить появление весной в холодном климате пористой структуры слежавшегося снега. Это обусловлено тем, что под воздействием ярких солнечных лучей снег испаряется, но водяные пары тут же конденсируются и образуют стенки пор. В горах на обращенных к солнцу склонах этот процесс может быть весьма интенсивным.

Все перечисленные процессы фазовых переходов в системе твердое тело – жидкость – газ схематически показаны на рис. 24.7.

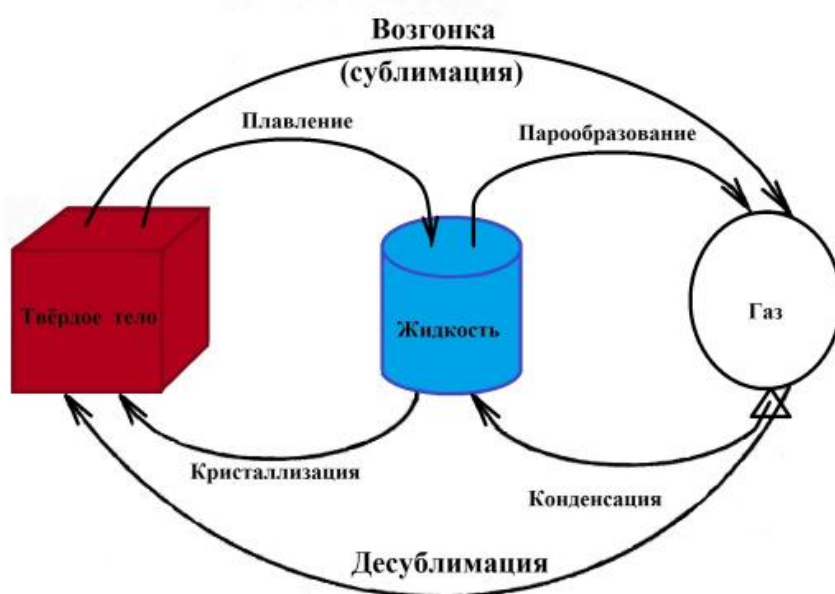


Рис. 24.7. Фазовые переходы в системе твердое тело – жидкость – газ.

Осаждение паров на твердую основу (подложку) из своего или другого вещества может производиться искусственно, и эти процессы также имеют важные технологические применения. Процессы искусственного осаждения делятся на физические и химические. Физическое осаждение приводит к напылению нужного вещества на поверхности материала, свойства которого надо модифицировать. Химическое осаждение из газовой фазы – процесс, используемый для получения новых материалов, в том числе для создания тонких плёнок в индустрии полупроводников. В этом процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая на подложке в реакцию, производят на ее поверхности желательное соединение.

Среди процессов искусственного осаждения паров на подложку особое значение имеет так называемая эпитаксия. Эпитаксия представляет собой упорядоченное нарастание одного кристаллического материала на другом (от греч. *επι* — на и *ταξις* — упорядоченность), то есть ориентированный рост одного кристалла на поверхности

другого (подложки). Различают гетероэпитаксию, когда вещества подложки и нарастающего кристалла различны, и гомоэпитаксию, когда они одинаковы. Эпитаксия может происходить при осаждении паров вещества, параметры решетки которого несильно отличаются от таковых для подложки. Эпитаксия широко используется в микроэлектронике (производство транзисторов, интегральных схем, светодиодов и т.д.), в квантовой электронике, в вычислительной технике и т.п.

Химические методы газофазной эпитаксии основаны на осаждении из газовой фазы вещества, полученного в результате химических реакций. Примерами являются так называемый хлоридный процесс восстановления хлоридов кремния и германия водородом (например, $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$), термическое разложение силана ($\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$) и другие.

24.5. Метастабильные состояния

Для газа Ван-дер-Ваальса выше уже шла речь о метастабильных состояниях перегретой жидкости и переохлажденного пара – см. рис. 23.6 и его обсуждение. В обоих этих случаях вещество находится в неравновесном состоянии: в первом жидкость не переходит в газ, во втором газ не переходит в жидкость. В частности, высокочистая жидкость, как уже отмечалось, может не закипать при своей обычной температуре. Аналогично существуют метастабильное состояние переохлажденной жидкости, когда она не переходит в кристаллическое состояние. Для некоторых веществ состояние переохлажденной жидкости при их охлаждении переходом в кристаллическое состояние вообще не заканчивается, они могут существовать в неопределенно долго в метастабильном аморфном состоянии. Самым известным примером такого рода является обыкновенное стекло.

Метастабильные состояния возникают потому, что образование новой фазы начинается на зародышах, роль которых обычно играют посторонние примеси. Процесс формирования новой фазы вокруг микроскопических зародышей называется нуклеацией. Для высокочистых веществ зародыши отсутствуют. Однако такими зародышами становятся флуктуации плотности самого вещества. Нуклеация на примесях называется гетерогенной, на флуктуациях самого вещества – гомогенной.

Очищенную от посторонних вкраплений воду можно охладить при атмосферном давлении до температуры -38°C . Это температура гомогенной нуклеации воды, ниже этой температуры вода всегда кристаллизуется.

Для процесса десублимации также может возникать метастабильное состояние переохлажденного пара. Однако перегрев твердого тела не реализуется, так как его поверхность представляет собой сплошной «зародыш» новой фазы.

24.6. Камера Вильсона и пузырьковая камера

Появление в веществе посторонних «зародышей» новой фазы можно организовать искусственно. Явления перенасыщения пара и перегрева жидкости используются в экспериментальной ядерной физике для наблюдения следов прохождения заряженных элементарных частиц.

Камера Вильсона представляет собой замкнутый объем, одна из стенок которого представляет собой подвижный поршень. Внутри объема находятся какой-нибудь инертный газ (гелий, аргон, азот или др.) и насыщенные пары какой-нибудь жидкости (вода, этиловый спирт и др.). При быстром адиабатическом расширении пар становится пересыщенным. Однако он сразу не конденсируется, так как при высокой очистке в веществе нет зародышей. При прохождении же быстрой ионизирующей частицы за счет ионизации встречных молекул такие зародыши появляются. Конденсация пара на них приводит к появлению визуально наблюдаемой цепочки капелек, что и дает возможность наблюдать за прохождением частицы. Такой метод позволяет исследовать отклонение от прямолинейности за счет взаимодействия с магнитным полем, сравнивать количества капелек при прохождении разных частиц и т.д., что в конечном итоге дает важную информацию о свойствах частиц.

Принцип действия пузырьковой камеры основан на явлении перегрева жидкости. Нагретая до температуры выше кипения жидкость находится под действием высокого давления, которое препятствует закипанию. Затем давление быстро снимается, жидкость становится перегретой. При прохождении быстрой заряженной частицы выделяется большая энергия, которая инициирует вскипание на пути прохождения. Возникающие пузырьки пара легко наблюдать. Преимуществом перед камерой Вильсона является то, что здесь имеется большая плотность рабочего вещества, что позволяет получать много актов взаимодействия на пути частицы.

Глава 25. Термодинамика фазовых переходов

25.1. pT -Диаграмма фазового равновесия

Условие (20.29) равенства химических потенциалов при фазовом равновесии

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (25.1)$$

означает, что параметры T и p перестают быть независимыми: говорят, что у системы в этих условиях остается только одна степень свободы. На p, T -плоскости (рис. 25.1) уравнение (25.1) определяет кривую, называемую кривой фазового равновесия. Выше или ниже этой кривой устойчивой является та фаза, у которой меньше термодинамический потенциал Гиббса (условие устойчивого равновесия – его минимум) и соответственно меньше химический потенциал. Если, например, одной из фаз является жидкость, а другая фаза – газ, то область на плоскости p, T выше кривой равновесия отвечает жидкой фазе, а ниже – газообразной.

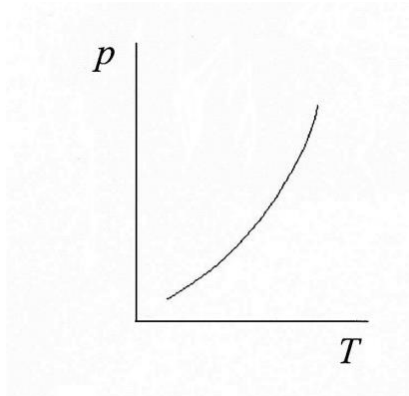


Рис. 25.1. Кривая фазового равновесия на pT -диаграмме

Как уже говорилось, фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Скрытая теплота изотермического перехода из фазы 1 в фазу 2 для одного моля вещества

$$\lambda = \int TdS = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) \quad (25.2)$$

является положительной, если при переходе теплота поглощается.

При фазовых переходах первого рода происходит также изменение молярного объема вещества – от \tilde{V}_1 до \tilde{V}_2 .

25.2. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Условие (25.1) равенства химических потенциалов связывает между собой температуру и давление в условиях установившегося равновесия при фазовом переходе. Для практических применений необходимо однако выразить эту связь с легко измеряемыми величинами. Это можно сделать следующим образом.

Продифференцировав (25.1) по температуре, получим

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

С учетом соотношений (20.27) и (20.28) тогда отсюда получаем

$$(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \frac{dp}{dT} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1).$$

А с учетом также (25.2) имеем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (25.3)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Оно действительно связывает изменение равновесного давления фазового перехода с непосредственно измеряемыми величинами. Так как фазовый переход изучается обычно в условиях постоянного давления, λ_{12} называется еще энтальпией перехода. Отметим, что при изменении порядка индексов 1 и 2 результат (25.3) не изменится, так как $\lambda_{12} = -\lambda_{21}$.

Переход вещества в газовую фазу из жидкости (испарение) или из твердого тела (сублимация) происходит при подводе теплоты ($\lambda_{12} > 0$). При этом объем новой фазы резко возрастает, $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$. Для этих фазовых переходов $dp/dT > 0$. Это находится в согласии с хорошо известными фактами (повышение температуры кипения в котлах высокого давления, понижение ее с высотой и т. д.).

Переход вещества в жидкость из твердого тела (плавление) также требует подвода теплоты ($\lambda_{12} > 0$). При этом встречаются два случая. Обычно $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$ (жидкая фаза менее плотная), и тогда $dp/dT > 0$. Число веществ, для которых выполняется обратное неравенство $\tilde{V}_2 < \tilde{V}_1$ (жидкая фаза более плотная), невелико. К ним относятся вода, чугун, висмут, ряд сплавов. У них $dp/dT < 0$, т. е. температура плавления падает с повышением давления.

25.3. Вывод уравнение Клапейрона–Клаузиуса методом циклов

Уравнение (25.3) можно вывести также и методом бесконечно малого цикла Карно (см. п. 21.3). Рассмотрим такой цикл для одного моля смеси жидкость-газ в условиях их равновесия между собой с дифференциально малым различием температур вблизи температуры фазового перехода – см. рис. 25.2.

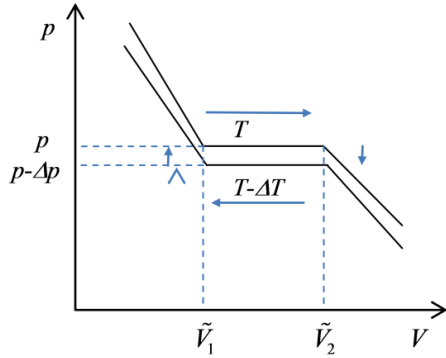


Рис. 25.2. Цикл Карно с бесконечно малой разницей температур вблизи температуры фазового перехода жидкость-газ.

Вместо обозначений температур в цикле Карно T_1 и T_2 введем соответственно T и $T - \Delta T$. На рис. 25.2 сначала осуществляется прохождение отрезка верхней горизонтальной прямой, в его начале рабочее тело является жидкостью, при его прохождении жидкость полностью превращается в газ. Затем температура адиабатически понижается на малую величину ΔT , и осуществляется прохождение в обратном направлении отрезка нижней горизонтальной прямой, газ при этом полностью конденсируется обратно в жидкость. Затем температура адиабатически повышается на ΔT . Так как ΔT мало, граничные величины объемов при обоих проходах можно считать равными. К.п.д. этого цикла есть $\eta = \frac{A}{Q_1}$. С другой стороны, $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T}$. Так как $Q_1 = \lambda_{12}$ (теплота испарения), то отсюда работа

$$A = \lambda_{12} \frac{\Delta T}{T}.$$

С другой стороны, работа A есть просто площадь прямоугольника между двумя горизонтальными отрезками на рис. 25.2:

$$A = \Delta p (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1).$$

Сравнивая оба эти выражения для работы A , получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса (25.3):

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

25.5. Термодинамика равновесия между паром и конденсированной фазой

Для равновесия в находящейся под внешним давлением p смеси газа (насыщенного пара) и конденсированной фазы (жидкость или твердое тело) – см. рис. 25.3 – можно считать, что молярный объем пара много больше, чем молярный объем конденсированной фазы, и последним можно поэтому пренебречь. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (25.3) в этом случае для насыщенного пара примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп}}{T\tilde{V}_{пар}},$$

где $\lambda_{исп}$ есть положительная теплота испарения. Если при этом пар является достаточно разреженным, так что его можно считать идеальным, то $\tilde{V}_{пар} = RT / p$ и

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

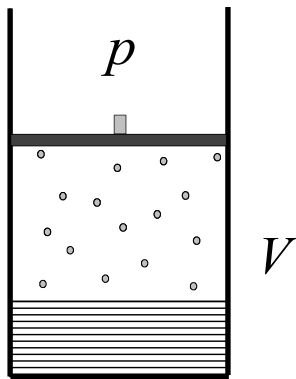


Рис. 25.3. Равновесие находящейся под внешним давлением смеси газ (насыщенный пар) – конденсированная фаза.

Если теплоту $\lambda_{исп}$ приближенно считать независимой от температуры, то интегрирование этого уравнения приводит к формуле

$$p_{нас.пар}(T) = A \exp\left(-\frac{\lambda_{исп}}{RT}\right), \quad (25.4)$$

где A – некоторая константа. Аналогичное выражение мы получали и ранее с помощью молекулярных представлений – см. п. 24.2.

Во избежание возможных недоразумений подчеркнем здесь еще раз, что проведенное рассмотрение и полученное уравнение (25.4) относятся только для случая двухфазной системы – то есть когда одновременно сосуществуют и пар и конденсированная фаза.

25.6. Равновесие трех фаз, тройная точка

Для однокомпонентной системы равенство химических потенциалов (25.1) связывает давление и температуру, оставляя при этом один из этих параметров свободным. Наличие такой степени свободы означает возможность сосуществования еще и третьей фазы. При сосуществовании трех фаз должны выполняться условия

$$\begin{aligned} \mu_1(p, T) &= \mu_2(p, T), \\ \mu_2(p, T) &= \mu_3(p, T), \\ \mu_3(p, T) &= \mu_1(p, T). \end{aligned} \quad (25.5)$$

Третье условие следует автоматически из первых двух, реально здесь поэтому только два независимых уравнения и система (25.5) поэтому имеет однозначное решение. Пусть первое из этих условий отражает равновесие твердого тела (1) и жидкости (2), второе условие – равновесие жидкости и пара (3), третье – пара с твердого тела. Каждому из этих условий на фазовой p, T -диаграмме (см. пример на рис. 25.1) отвечает кривая равновесия для соответствующего фазового перехода: первому – кривая для плавления-замерзания (в зависимости от направления перехода), второму – для испарения-конденсации и третьему – для возгонки-конденсации. Решению уравнений (25.5) соответствует общая точка кривых равновесия, называемая тройной.

Диаграмма в координатах p, T для воды имеет вид, показанный на рис. 25.4. По сравнению с другими веществами она имеет несколько необычный характер в связи с тем, что жидкая фаза более плотная, чем твердая. Поэтому в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса наклон для равновесия системы лед-вода отрицательный. Кривая равновесия жидкой и газообразной фаз заканчивается критической точкой.

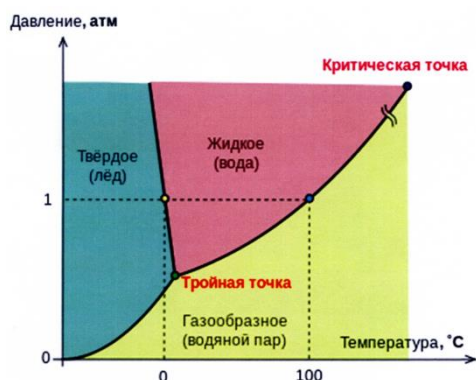


Рис. 25.4. pT -Диаграмма фазовых переходов для разных состояний воды. В тройной точке сосуществуют все три фазы.

Для воды параметры тройной точки следующие: $p_0 = 4,58$ мм рт. ст. (это парциальное давление именно паров воды), $T_0 = 273,16$ К. Для диоксида углерода CO_2 параметры тройной точки таковы: $p_0 = 5.2$ атм, $T_0 = 225.7$ К. Охлажденный до твердого состояния CO_2 при нагреве на воздухе до обычных температур сразу переходит в газ, минуя жидкое состояние. Поэтому его называют сухим льдом.

Диаграмма равновесия трех фаз с учетом возможности существования метастабильных состояний (переохлажденная и перегретая жидкость, переохлажденный пар) показана схематически на рис. 25.5, на котором границы этих состояний показаны пунктирными линиями.

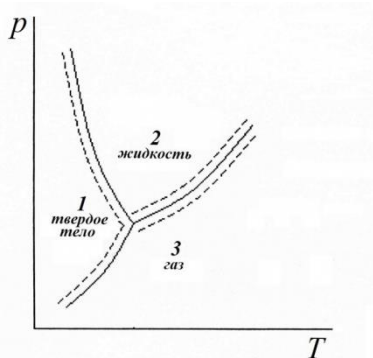


Рис. 25.5. pT -Диаграмма равновесия трех фаз с учетом метастабильных состояний.

Как уже отмечалось, ряд веществ имеет в твердом состоянии не одну, а несколько кристаллических модификаций. Для них возможно равновесие между двумя кристаллическими и одной жидкой фазой, двумя кристаллическими и газообразной фазой, тремя кристаллическими фазами.

Глава 26. Термодинамика химических реакций

26.1. Химический потенциал идеального газа

Получим химический потенциал идеального газа как функцию давления при постоянной температуре T . Для однокомпонентной системы выражение (20.13) для объема запишем в расчете на один моль:

$$\tilde{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T.$$

Отсюда следует, что при $T = \text{const}$ $d\mu = \tilde{V}dp$. Так как в идеальном газе $\tilde{V} = RT/p$, то тогда

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp \quad (T = \text{const}).$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$\mu = \mu_0 + RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (26.1)$$

где p_0 – стандартное давление (обычно атмосферное), μ_0 – значение химического потенциала. Оно зависит от данной температуры T и стандартного давления p_0 .

26.2. Химический потенциал и барометрическая формула

Как мы увидим ниже, выражение (26.1) имеет много полезных термодинамических применений. Отметим, что оно имеет и чисто физическое следствие в виде барометрической формулы (4.2). Действительно, в условиях постоянной температуры для двух молей газа, расположенных в потенциальном поле тяготения на двух разных высотах, различающихся величиной z , – см. рис. 25.5 – разница внутренних энергий есть $\Delta U(z) = N_A mgz$.

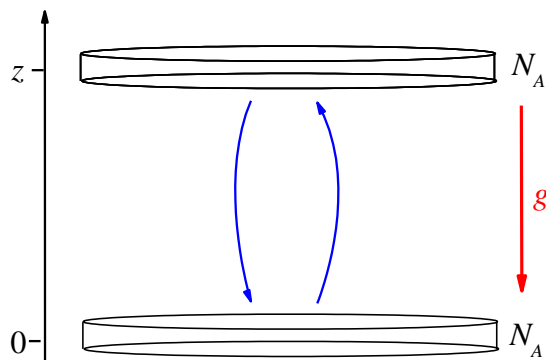


Рис. 25.5. Два моля газа в поле тяготения, расположенных на высотах с разницей на величину z .

Так как в потенциал Гиббса внутренняя энергия входит аддитивным образом, то данное изменение энергии для одного моля газа также аддитивным образом входит в химический потенциал $\mu(z)$ на высоте z . Далее, для двух рассматриваемых объемов газа (как и для любых других) имеет место обмен молекулами. Поэтому в равновесии их химические потенциалы $\mu(z)$ и $\mu(0)$ должны быть одинаковы, то есть

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

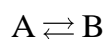
Отсюда

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

то есть получаем барометрическую формулу (4.2).

26.3. Химическое равновесие в идеальном газе: мономолекулярные реакции

Будем рассматривать обратимые химические реакции в идеальном газе, протекающие в условиях постоянных температуры и давления. При обратимом превращении друг в друга веществ А и В



равновесие устанавливается при равенстве химических потенциалов (20.30)

$$\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T).$$

Используя (26.1), получаем

$$\mu_{A0} + RT \ln \frac{p_A}{p_0} = \mu_{B0} + RT \ln \frac{p_B}{p_0}.$$

Откуда имеем

$$\ln \frac{p_B}{p_A} = -\frac{\mu_{B0} - \mu_{A0}}{RT},$$

или

$$\frac{p_B}{p_A} = \exp\left(-\frac{\mu_{B0} - \mu_{A0}}{RT}\right) = K_p, \quad (26.2)$$

где K_p называется константой равновесия.

Так как химический потенциал $\mu = \tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$, где величины \tilde{G} , \tilde{H} и \tilde{S} относятся к одному молю, то $\mu_{B0} - \mu_{A0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$, где $\Delta\tilde{G}$, $\Delta\tilde{H}$ и $\Delta\tilde{S}$ - разности соответственно молярных потенциалов Гиббса, энтальпии и энтропии для веществ В и А. Для константы равновесия (26.2) имеем отсюда выражение для K_p в виде

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}}{RT}\right) \quad (26.3)$$

Таким образом, константа равновесия является произведением двух факторов, определяемых изменением соответственно энтропии и энтальпии в ходе реакции.

Формулу (26.3) можно интерпретировать также как результат больцмановского распределения между двумя уровнями энергии, соответствующим состояниям А и В, при этом $\Delta\tilde{H}$ соответствует разнице энергий уровней, а множитель $\exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right)$ – отношению статсумм состояний.

26.4. Химическое равновесие в идеальном газе: бимолекулярные реакции

Рассмотрим теперь бимолекулярную обратимую реакцию, в которой вещества А и В переходят в вещества L и M:



Здесь a, b, l, m – стехиометрические коэффициенты реакции. Изменения количества молей веществ в данной реакции связаны соотношениями

$$\frac{\delta v_A}{a} = \frac{\delta v_B}{b} = -\frac{\delta v_L}{l} = -\frac{\delta v_M}{m} .$$

И для вариации потенциала Гиббса имеем

$$dG = \mu_A \delta v_A + \mu_B \delta v_B - \mu_L \delta v_L - \mu_M \delta v_M = (a\mu_A + b\mu_B - l\mu_L - m\mu_M) \frac{\delta v_A}{a} .$$

Тогда минимум G достигается при

$$a\mu_A + b\mu_B = l\mu_L + m\mu_M .$$

Это условие химического равновесия с учетом (26.1) записывается как

$$a\mu_{A0} + b\mu_{B0} + RT \ln\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a + RT \ln\left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b = l\mu_{L0} + m\mu_{M0} + RT \ln\left(\frac{p_L}{p_0}\right)^l + RT \ln\left(\frac{p_M}{p_0}\right)^m ,$$

где p_A, p_B, p_L, p_M – парциальные давления соответствующих компонент. Отсюда

$$\frac{(p_L/p_0)^l (p_M/p_0)^m}{(p_A/p_0)^a (p_B/p_0)^b} = \exp\left(-\frac{l\mu_{L0} + m\mu_{M0} - a\mu_{A0} - b\mu_{B0}}{RT}\right) = K_p , \quad (26.5)$$

где K_p есть введенная константа равновесия.

Так как $l\mu_{L0} + m\mu_{M0} - a\mu_{A0} - b\mu_{B0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$, где $\Delta\tilde{G}$, $\Delta\tilde{H}$ и $\Delta\tilde{S}$ – разности соответственно потенциалов Гиббса, энтальпии и энтропии для продуктов и исходных веществ реакции (26.4), то для константы равновесия имеем аналогичное (26.3) соотношение:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}}{RT}\right) \quad (26.6)$$

26.5. Сравнение с теорией столкновений

Вернемся к материалу гл. 8 и будем рассматривать обратимую реакцию $A + B \rightleftharpoons L + M$ с помощью теории бимолекулярных столкновений. Скорость прямой реакции $A + B$ согласно (8.3) - (8.5) пропорциональна концентрациям компонентов n_A и n_B и своей константе скорости:

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

где энергия активации берется в расчете на один моль (чему соответствует появление газовой постоянной R вместо постоянной Больцмана k). Скорость обратной реакции $L + M$ соответственно должна быть пропорциональна концентрациям n_L и n_M и своей константе скорости:

$$F_{LM} = n_L n_M K'_0 \exp\left(-\frac{E'_{act}}{RT}\right)$$

Будем считать, что прямая и обратная реакции проходят один и тот же путь вдоль координаты реакции – см. рис. 8.2, так что

$$E_{act} - E'_{act} = -\tilde{Q}_{A+B},$$

где \tilde{Q}_{A+B} – тепловой эффект прямой реакции в расчете на один моль, то есть теплота, выделяющаяся в ходе этой реакции. Для обратной реакции она меняет знак.

В равновесии скорости прямой F_{AB} и обратной реакции F_{LM} должны быть равны. Тогда имеем, что

$$\frac{n_L n_M}{n_A n_B} = \frac{K'_0}{K_0} \exp\left(-\frac{-\tilde{Q}_{A+B}}{RT}\right). \quad (26.7)$$

Так как давления при постоянной температуре пропорциональны соответствующим плотностям, формулу (26.5) (с коэффициентами $a = b = l = m = 1$) можно прямо сравнивать с формулой (26.7). Для этого отношение K_0 / K'_0 в (26.7) представим формально в виде тождества

$$\frac{K_0}{K'_0} \equiv \exp\left(-\frac{-RT \ln(K_0 / K'_0)}{RT}\right).$$

Тогда уравнение (26.5) (где $a = b = l = m = 1$) будет совпадать с (26.7), если положить

$$\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0} = -\tilde{Q}_{A+B} - RT \ln(K_0 / K'_0).$$

Так как в данных протекающих при постоянном давлении и температуре реакциях общее количество частиц не меняется – и, соответственно, объем системы тоже не меняется, то тепловой эффект реакции может быть отнесен к разности энтальпий продуктов реакции и исходных веществ. То есть $-\tilde{Q}_{A+B} = \Delta\tilde{H}$ (энтальпия для экзотермических реакций уменьшается, для эндотермических увеличивается). Тогда с учетом того, что $\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$ получаем, что разность энтропий при таком сравнении $\Delta\tilde{S} = R \ln(K_0 / K'_0)$.

Чтобы понять, с чем связана разность энтропий, заметим, что в формуле теории столкновений (8.5) для K_0 ,

$$K_0 = \chi\sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}},$$

для прямой и обратной реакции сильно отличаться может только стерический фактор χ (в реальных ситуациях даже на несколько порядков). Таким образом, энтропийный множитель в константе равновесия (26.6) связан с изменением числа возможных приводящих к реакции микросостояний двух молекул при их столкновении.

Аналогичное объяснение справедливо и для константы равновесия (26.3) мономолекулярной реакции: энтропийный множитель отражает различие числа доступных микросостояний для прямого и обратного процесса.

26.6. Закон действующих масс, принцип Ле Шателье

Зависимость константы равновесия от парциальных концентраций (и, соответственно, парциальных давлений) как произведений вида (26.5) – то есть давлений в степенях стехиометрических коэффициентов, – называется законом действующих масс.

Из вида формулы (26.6) можно судить о смещении равновесия в обратимой реакции при изменении температуры. Действительно, из нее следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT^2},$$

откуда получаем, что при $\Delta\tilde{H} < 0$ (тепло в прямой реакции выделяется) при повышении температуры K_p падает, что означает сдвиг равновесия в сторону обратной реакции. Такой сдвиг способствует уменьшению выделения тепла и понижению таким образом температуры. Если же $\Delta\tilde{H} > 0$ (тепло в прямой реакции поглощается), то при повышении температуры K_p растет, что означает сдвиг равновесия в сторону прямой реакции, и такой сдвиг также способствует уменьшению выделения тепла и понижению таким

образом температуры. То есть система реагирует на изменение температуры так, чтобы эффект от этого изменения ослабить.

Таким же образом действует и изменение давления в системе. Вернемся к рассмотренной выше реакции $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$. Для изучения влияния давления удобно ввести парциальные концентрации реагентов c_i (i обозначает А, В, L, либо М) таким образом, что парциальные давления $p_i = c_i p$. Уравнение (26.5) переписывается в виде

$$\frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b} = \frac{K_p}{(p / p_0)^{l+m-a-b}} \quad (26.8)$$

Отсюда видно, что если выполняется неравенство $l+m-a-b > 0$, то при повышении давления парциальные концентрации продуктов должны падать, то есть равновесие смещается в сторону обратной реакции. Но для обратной реакции данное неравенство также означает падение давления – так как общее число молекул в системе уменьшается. То есть смещение равновесия противодействует повышению давления в системе. Аналогичный результат получится, если $l+m-a-b < 0$: при повышении давления парциальные концентрации продуктов реакции увеличатся, то есть равновесие смещается в сторону прямой реакции, что, так как в этом случае прямая реакция приводит к понижению давления, также будет приводить к противодействию повышению давления.

Такой характер ответа химической системы на внешнее воздействие – изменение температуры или давления – является проявлением общего принципа Ле Шателье: если на находящуюся в устойчивом равновесии систему воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия, то в системе усиливаются процессы, направленные в сторону противодействия изменениям.

Проиллюстрируем сказанное на примере обратимой реакции азота с водородом с образованием аммиака (все реагенты в газообразном состоянии):

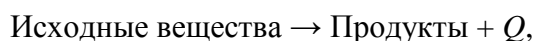


В ходе прямой реакции в данном случае выделяется тепло. Если увеличить температуру, равновесие здесь сдвинется влево, и тепла станет выделяться меньше. Далее, в данной реакции для стехиометрических коэффициентов имеем $l+m-a-b = 1+1-1-3 = -2 < 0$. Тогда в соответствии с (26.8) при повышении давления концентрация аммиака увеличится, то есть равновесие смещается в сторону прямой реакции.

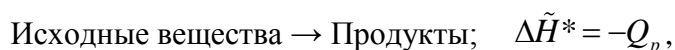
26.7. Химические реакции и первое начало термодинамики: закон Гесса

Химическое равновесие, таким образом, описывается на основе второго начала термодинамики. Для химических реакций большое значение имеет также и первое начало термодинамики, так как из него следуют количественные закономерности выделения и поглощения теплоты в реакциях.

Для записи уравнений химических реакций в случае поглощения или выделения тепла существуют два способа. Первый выглядит следующим образом:



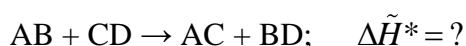
где Q есть теплота реакции. Если тепло выделяется, $Q > 0$, и $Q < 0$, если тепло поглощается. Чаще всего химические превращения происходят при постоянном (атмосферном) давлении. Для этих превращений надо говорить об изменении в ходе реакции энтальпии системы ΔH , так как при изменении в ходе реакции объема должна быть учтена работа системы против сил внешнего давления. Тогда можно записать (второй, более распространенный в химии способ):



где $\Delta \tilde{H}^*$ обозначает изменение молярной энтальпии в ходе данной реакции (для краткости будем говорить везде просто об энтальпии реакции), а Q_p есть теплота протекающей при постоянном давлении реакции. Так как это изменение является разностью энтальпий продуктов реакции и исходных веществ, то $\Delta \tilde{H}^*$ является отрицательной, если тепло в ходе реакции выделяется, и положительной, если тепло поглощается.

Заметим, что для реакций в твердом теле и в жидкости объем системы меняется незначительно, поэтому энтальпия реакции несильно отличается от величины теплового эффекта при постоянном объеме. Для реакций же с выделением или поглощением газов работа против внешнего давления может давать заметный вклад.

Первое начало термодинамики позволяет для сложных и многостадийных реакций определить изменение энтальпии без непосредственных измерений. Для этого данная реакция представляется суммой более простых реакций с известными изменениями энтальпии. Рассмотрим в качестве примера реакцию с неизвестной пока ее энтальпией:



Пусть будут известны энтальпии образования входящих в уравнение этой реакции веществ из двух их компонентов в ходе соответствующих четырех реакций:

1. $A + B \rightarrow AB; \quad \Delta \tilde{H}^{AB}$
2. $C + D \rightarrow CD; \quad \Delta \tilde{H}^{CD}$
3. $A + C \rightarrow AC; \quad \Delta \tilde{H}^{AC}$
4. $B + D \rightarrow BD; \quad \Delta \tilde{H}^{BD}$

В условиях постоянного давления и отсутствия теплообмена с внешней средой из первого начала термодинамики следует, что энтальпия конечного состояния от пути его достижения не зависит. Если мы теперь сложим реакции 1 и 2 и вычтем реакции 3 и 4, то мы получим в точности показанную выше сложную реакцию. Тогда ее энтальпия $\Delta \tilde{H}^*$ должна быть суммой энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ:

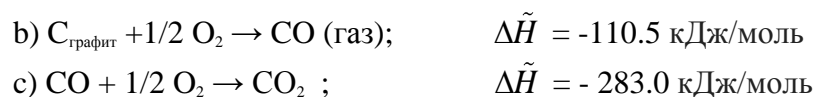
$$\Delta\tilde{H}^* = \Delta\tilde{H}^{AC} + \Delta\tilde{H}^{BD} - \Delta\tilde{H}^{AB} - \Delta\tilde{H}^{CD}.$$

Такое следствие первого начала термодинамики для химических реакций называется законом Гесса. (Хотя исторически этот закон был сформулирован раньше первого начала.) Этот закон утверждает, что изменение энтальпии в ходе химического процесса не зависит от пути, по которому осуществляются превращения, а определяется только начальным и конечным состояниями.

Рассмотрим конкретный пример действия этого закона. Реакция сгорания графита, записанная в виде одной стадии, имеет вид:



Но эта реакция может протекать и в 2 стадии:



Здесь везде приведены экспериментально измеренные энтальпии реакций (они везде отрицательные, так как тепло всегда выделяется). Но при этом видно, что в сумме изменение энтальпий для реакций (б) и (в) соответствует энтальпии для одностадийной реакции (а), что согласуется законом Гесса.

Энтальпии образования для большинства простых веществ измерены и табулированы в справочных химических таблицах. В этих таблицах они приводятся в расчете на один моль в стандартных условиях, когда давление 1 бар, а температура 298 К. Причем энтальпии образования самых простых веществ, состоящих из химических элементов одного типа, таких как углерод (в виде графита), кислород O_2 и т.д., принимаются в стандартных условиях за нуль. Используя эти справочные данные, можно определять энтальпии происходящих с участием этих веществ сложных химических реакций.

Особое значение закон Гесса имеет для определения энтальпии биохимических реакций в живых организмах. Окисление поступающих с пищей жиров и углеводов в организме в конечном итоге приводит к образованию H_2O и CO_2 . Само же окисление протекает через множество промежуточных стадий, которые обычно просто неизвестны. Но количество теплоты, получаемой при полном их превращении в продукты, будет таким же, как и при простом сжигании этих веществ в кислороде, которое измерить довольно просто.

Часть V. Поверхности, растворы, взаимодействия в конденсированной фазе.

Глава 27. Поверхностные явления.

Поверхностное натяжение. Краевой угол. Поверхностное давление. Формула Лапласа. Капиллярные силы. Давление пара над искривленной поверхностью. Капиллярная конденсация.

Глава 28. Растворы.

Растворы, идеальные растворы. Давление паров над раствором, закон Рауля. Растворы газов в жидкостях, закон Генри. Осмос и осмотическое давление, формула Вант-Гоффа. Значение осмоса для живых организмов. Кипение растворов. Замерзание растворов. О природе коллигативных свойств.

Глава 29. Термодинамика растворов.

Химический потенциал идеального раствора. Термодинамика осмоса. Термодинамика кипения растворов. Термодинамика замерзания растворов.

Глава 30. Гетерогенные системы.

Коллоидные растворы. Взвеси. Амфифильные молекулы, адсорбция на поверхности жидкостей. Адсорбция на твердые поверхности.

Глава 31. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе.

Взаимодействие полярных и неполярных молекул. Водородные связи. π -Столпки. Коллективный гидрофобный эффект, самоорганизация амфифильных молекул.

Глава 27. Поверхностные явления

27.1. Поверхностное натяжение

Для молекул на поверхности жидкостей и твердых тел возникает особый класс явлений, называемых поверхностными. Рассмотрим некоторую поверхность жидкости, ограниченную, например, стенками сосуда, и молекулы, составляющие эту поверхность – см. рис. 27.1. Вдали от границ на молекулу со всех сторон действуют силы притяжения со стороны молекул-соседей, и они в среднем уравниваются. Для молекул же вблизи границы появляются отличные от нуля силы, направленные внутрь поверхности и перпендикулярные ее границе. Эти силы стремятся уменьшить площадь поверхности, их макроскопическое проявление называется силами поверхностного натяжения.

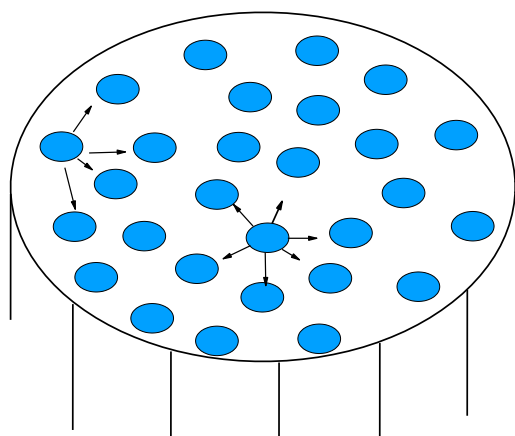


Рис. 27.1. Молекулы на ограниченной поверхности жидкости

На рис. 27.2 показана пленка жидкости, натянутая на прямоугольную рамку с подвижной планкой длины l . Действующие на молекулы вблизи планки силы поверхностного натяжения (показаны маленькими стрелочками) направлены внутрь пленки и перпендикулярно планке. Так как эти молекулы межмолекулярными взаимодействиями связаны с молекулами (атомами) планки, эти силы действуют также и на планку, увлекая ее влево. Суммарную действующую на планку силу со стороны поверхности пленки обозначим $f_{\text{пов.нат.}}$. Эта сила должна быть пропорциональна длине l :

$$f_{\text{пов.нат.}} = \sigma l, \quad (27.1)$$

где введен коэффициент пропорциональности σ , который называется коэффициентом поверхностного натяжения.

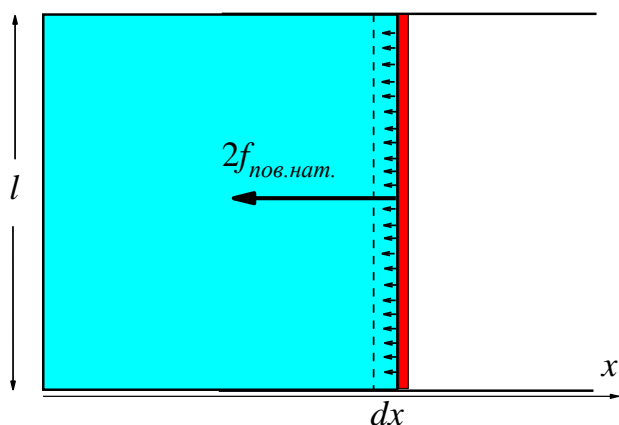


Рис. 27.2. Прямоугольная рамка с подвижной планкой и натянутой пленкой жидкости.

Так как у пленки две стороны, общая действующая на планку на рис. 27.2 сила есть $2f_{\text{пов.нат.}}$. Пусть подвижная планка переместится на малое расстояние dx . Тогда работа сил поверхностного натяжения есть

$$\delta A_{\text{пов.нат.}} = -2f_{\text{пов.нат.}} dx = -\sigma 2l dx = -\sigma d\Sigma, \quad (27.2)$$

где за Σ обозначена площадь пленки (обеих ее сторон), знак минус потому, что положительная работа получается при уменьшении поверхности. Отметим аналогию этой формулы с формулой (15.7) для работы газа при изменении его объема, $\delta A = p dV$.

Размерность σ в системе единиц СГС может быть представлена либо в эрг/см², либо в дин/см, в системе СИ – в единицах Н/м. Величина σ характеризует силу натяжения на единицу длины раздела. То есть $-\sigma$ можно понимать как «отрицательное двумерное давление». Оно отрицательное, так как, в отличие от давления газа в сосуде, стремится не увеличить размер системы (объем сосуда), а наоборот, уменьшить его (площадь пленки).

Из опыта известно, что σ зависит от жидкости и среды, с которой жидкость граничит, и является функцией температуры (с ростом температуры убывает). Для границы раздела вода-воздух при нормальных условиях $\sigma = 73$ дин/см, для границы раздела ртуть-воздух $\sigma = 480$ дин/см. Отметим, что поверхностным натяжением обладают и твердые тела.

Также отметим, что формула (27.2) в виде $\delta A_{\text{пов.нат.}} = -\sigma d\Sigma$ остается справедливой и для поверхности произвольной формы – типа показанной на рис. 27.1. Действительно, поверхность вблизи границы можно разбить на множество малых прямоугольных фрагментов, с подвижной планкой как раз на границе. Для каждого из фрагментов формула (27.2) будет справедлива; их сложение доказывает тогда и справедливость сделанного утверждения.

В отличие от давления в объемах газа или жидкости, «двумерное давление» за счет поверхностного натяжения нельзя регулировать движением каким-нибудь аналогом поршня, оно является постоянной величиной, равной σ . Однако при адсорбции веществ на поверхности жидкости ее поверхностное натяжение уменьшается – так как уменьшается взаимодействие между молекулами жидкости и, соответственно, «двумерное давление» в ней. Вещества, уменьшающие величину поверхностного натяжения, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Простым примером пленки с адсорбированными молекулами ПАВ является обычная мыльная пленка. Уменьшение для

нее величины σ приводит к тому, что такая пленка становится устойчивой – для пленок из чистой воды возникает механическая неустойчивость из-за большой величины σ . Несколько подробнее об адсорбции поверхности жидкостей молекулами ПАВ будет говориться ниже, в п. 30.3.

27.2. Краевой угол

Пусть соприкасаются газ, жидкость и твердое тело – см. рис. 27.3 (1 – газ, 2 – жидкость, 3 – твердое тело). На малом масштабе расстояний в перпендикулярном плоскости рисунка направлении соприкосновение происходит вдоль прямой линии. Угол между поверхностью твердого тела и плоскостью, касательной к поверхности жидкости, называется краевым углом (на рис. 27.3 угол θ).

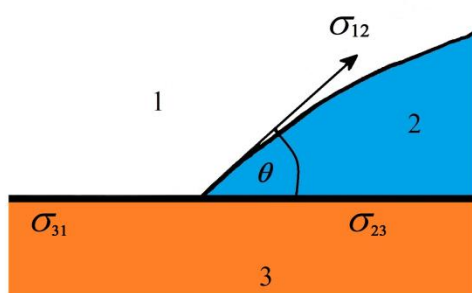


Рис. 27.3. Соприкосновение газа (1), жидкости (2) и твердого тела (3).

Рассмотрим силы, действующие на линию раздела трех сред. В направлении нормали к поверхности твердого тела равнодействующая сил поверхностного натяжения уравнивается силой нормального сопротивления со стороны твердого тела, это условие полезной информации не дает. Из условия равновесия сил вдоль поверхности и перпендикулярно линии с учетом (27.1) получаем

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

(Так называемое равенство Юнга). Отсюда получаем для косинуса краевого угла:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}. \quad (27.3)$$

В зависимости от соотношения между тремя коэффициентами поверхностного натяжения здесь возможны 4 различные ситуации, которые проиллюстрированы на рис. 27.4.

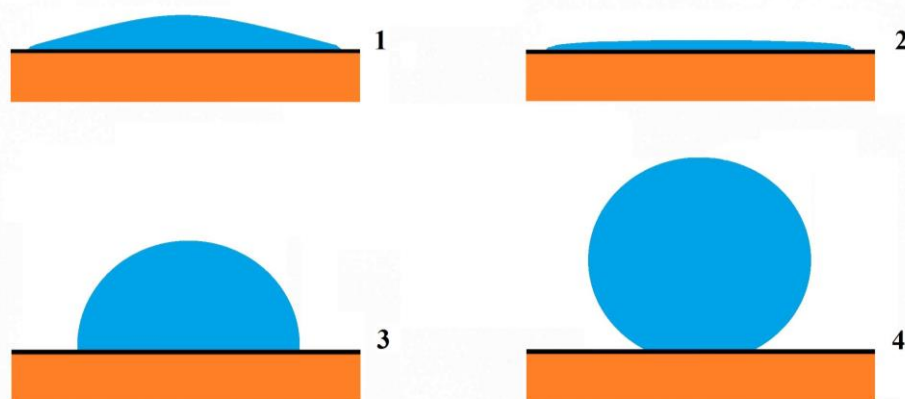


Рис. 27.4. Капля жидкости на поверхности твердого тела (см. текст).

1. В (27.3) числитель положительный и меньше знаменателя ($\sigma_{12} > \sigma_{31} - \sigma_{23} > 0$). Тогда $0 < \cos\theta < 1$. В этом случае $\theta < \pi/2$, то есть угол θ острый. Говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность.
2. Числитель больше знаменателя ($\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$). Это условие не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть больше единицы. В этом случае жидкость растекается по поверхности (бензин на поверхности жести, стекла) – то есть жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела.
3. Числитель отрицательный и по модулю меньше знаменателя ($0 > \sigma_{31} - \sigma_{23} > -\sigma_{12}$). 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. Числитель отрицательный и по модулю больше знаменателя ($\sigma_{31} - \sigma_{23} < -\sigma_{12}$). Это условие не может быть удовлетворено, так как косинус не может быть меньше, чем минус один. 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.

Свойство полной несмачиваемости водой имеет важное значение в ряде технологий. Обладающие такими свойствами поверхности называются водоотталкивающими или гидрофобными. Современные нанотехнологии позволяют изготавливать совершенно несмачиваемые, так называемые супергидрофобные, покрытия.

Вместо твердого тела 3 на рис. 27.3 может быть и жидкость – при условии, если с жидкостью 2 она не может смешиваться и при этом она является более тяжелой. Такое возможно, например, для бензина или легкого масла на поверхности воды. При этом обычно реализуется ситуация 2 на рис. 27.4 – то есть верхняя жидкость полностью растекается по поверхности нижней (воды).

С помощью этого эффекта была сделана одна из первых оценок размеров молекул. Английский ученый Рэлей в 1890-х годах обратил внимание, что чайная ложка оливкового масла (примерно 1 см^3) растекается непрерывной пленкой по поверхности воды в пруде по площади примерно 1000 м^2 . Поделив объем на площадь, он получил толщину пленки 10^{-7} см , то есть 1 нм или 10 ангстрем. Если считать, что пленка по поверхности растекается в виде монослоя, то эта величина представляет собой размер молекул масла.

Данная оценка является вполне приемлемой с современной точки зрения. Интересно отметить, что Рэлей лишь объяснил эксперимент, сделанный за 100 лет до этого американским ученым Франклином. Причем последний для измерения площади разлива просто обратил внимание на размер области успокоения волн в пруду в ветреный день.

27.3. Поверхностное давление

При наличии поверхностного натяжения давления в соприкасающихся средах оказываются различными. Например, для находящейся в воздухе жидкой капли из-за стремления ее поверхности уменьшиться возникают силы сжатия, которые приводят к увеличению ее внутреннего давления. Разность между давлениями внутри капли и давлением окружающего воздуха называется поверхностным давлением, $P_{нов}$.

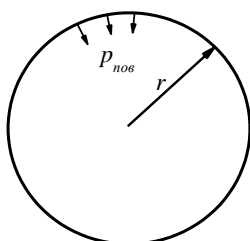


Рис. 27.5. Жидкая капля в воздухе.

Рассмотрим жидкую сферическую каплю радиуса r (рис. 27.5). Работа δA , которую совершают силы поверхностного натяжения при изменении площади поверхности капли на $d\Sigma$, есть, согласно (27.2), $-\sigma d\Sigma$. С другой стороны, эту же работу можно представить как $-p_{нов} \Sigma dr$ (минус опять-таки из-за того, что действуют силы сжатия, при увеличении r работа отрицательна). Так как $\Sigma = 4\pi r^2$, то получаем, что

$$P_{нов} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (27.4)$$

Для поверхностного давления в цилиндрической массе жидкости (рис. 27.6) $\Sigma = 2\pi rl$ (r – радиус, l – длина цилиндра). Аналогично здесь получаем, что

$$P_{нов} = \frac{\sigma}{r}. \quad (27.5)$$

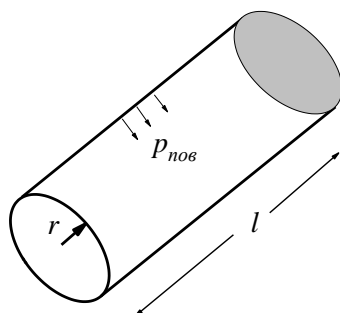


Рис. 27.6. Цилиндрическая масса жидкости.

Формулы (27.4) и (27.5) относятся и к произвольному случаю двух соприкасающихся сред, когда можно говорить соответственно о сферическом или цилиндрическом радиусах r кривизны поверхности – примеры приводятся ниже. Избыточное давление имеется в той

из сред, для которой поверхность раздела является выпуклой (см. рис. 27.7). При $r \rightarrow \infty$ $P_{нов}$ обращается в нуль. Т.е. при плоской границе раздела давления в соприкасающихся средах должны быть одинаковыми. Если же поверхность раздела является вогнутой (рис. 27.7), радиус r становится отрицательным, соответственно делается отрицательным и $P_{нов}$.

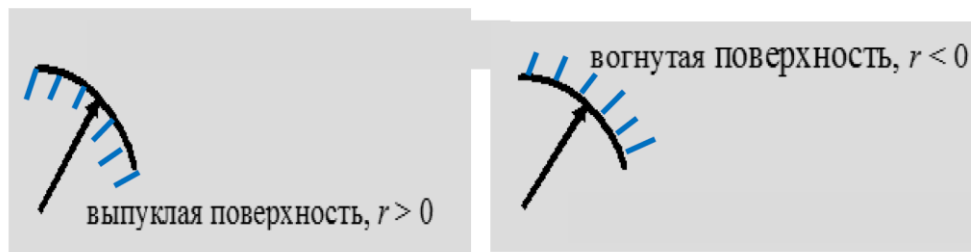


Рис. 27.7. Вогнутая и выпуклая поверхности.

27.4. Формула Лапласа

Теперь рассмотрим изменение внутреннего давления в жидкости за счет поверхностного натяжения для поверхности произвольной формы (то есть не только сферической или цилиндрической) – см. 27.8. На поверхности раздела выделим произвольную точку М. Пусть MN – нормаль к поверхности. Любая проходящая через эту нормаль плоскость пересекает данную поверхность по некоторой дуге, которую можно характеризовать радиусом кривизны – то есть приблизить в малой окрестности точки М эту дугу лежащей в данной плоскости правильной окружностью. Из курса дифференциальной геометрии известно, что для любой поверхности существуют содержащие нормаль две взаимно перпендикулярные плоскости, которые пересекаются с поверхностью по кривым с максимальным и минимальным радиусами – так называемыми главными радиусами кривизны r_1 и r_2 . Эти плоскости показаны на рис. 27.8, они пронумерованы индексами 1 и 2. Лежащие в этих плоскостях малые дуги $\cup A_1B_1$ и $\cup A_2B_2$ проведены так, что они делятся точкой М пополам. Если через концы дуг провести на поверхности кривые, параллельные плоскостям, получится малый четырехугольник CDEF. Обозначим длины $\cup CD = \cup FE = \Delta l_1$ и $\cup CF = \cup DE = \Delta l_2$. Площадь четырехугольника $\Delta\Sigma$ тогда с точностью до малых второго порядка $\Delta\Sigma = \Delta l_1 \cdot \Delta l_2$.

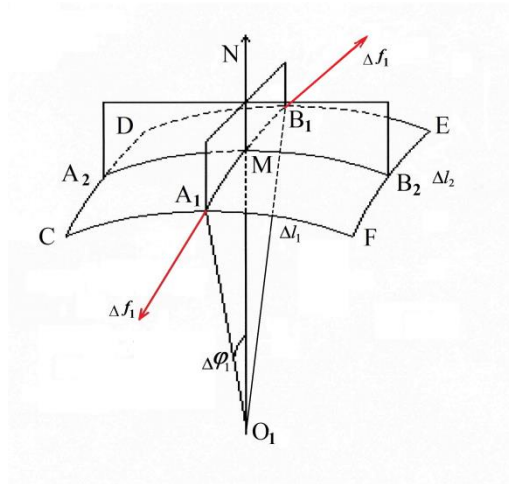


Рис. 27.8. Поверхность произвольной формы. Показаны силы поверхностного натяжения, приложенные к краям CF и DE.

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 (см. рис. 27.8), в соответствии с формулой (27.1) равна $\Delta f_1 = \sigma\Delta l_2$. Ее проекция на направление MO_1 есть

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

Такое же значение имеет проекция силы натяжения, действующей по краю DE. Поэтому этот результат удвоится. Аналогичным образом проводится рассмотрение и для сил, приложенных к краям CD и FE. В результате полная сила равна $\sigma\Delta\Sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$, эту величину для получения поверхностного давления $p_{\text{пов}}$ надо разделить на $\Delta\Sigma$. В итоге получаем:

$$p_{\text{пов}} = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \quad (27.6)$$

Эта формула называется формулой Лапласа. В случае сферической поверхности $r_1 = r_2 = r$ и эта формула сводится к (27.4), для цилиндрической поверхности $r_1 = r$, $r_2 = \infty$, и эта формула принимает вид (27.5). Если поверхность раздела плоская, тогда $r_1 = r_2 = \infty$, и $p_{\text{пов}} = 0$.

Внутреннее давление в жидкости за счет поверхностного натяжения приводит к тому, что капли стремятся приобрести сферическую форму (в пренебрежении силами тяготения). Действительно, пусть капля имеет форму эллипсоида вращения – рис. 27.9. Тогда в области малого радиуса закругления давление будет больше, чем в случае большого, соответственно больше и нормальная сила, действующая на данный участок поверхности, и совокупное действие сил будет стремиться выправить форму до сферы.

Силы внутри капли в форме эллипсоида

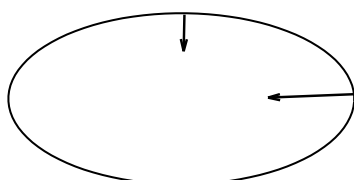


Рис. 27.9. Эллиптическая капля: стремление к сферической форме.

Заметим, что сферичность капли следует также из решения математической задачи минимизации площади поверхности при заданном объеме.

27.5. Капиллярные силы

Пусть есть две плоские параллельные пластинки с тонким слоем жидкости между ними – см. рис. 27.10а. Пусть краевой угол острый (пластинки смачиваются жидкостью), тогда мениск жидкости вогнут и давление внутри жидкости меньше давления окружающего воздуха. Действующее на пластинки атмосферное давление тогда будет стремиться сблизить пластинки. При малом расстоянии между пластинками мениск жидкости имеет цилиндрическую поверхность. Ее радиус r отрицателен, из геометрии рис. 27.10а с равенства углов с взаимно перпендикулярными сторонами следует, что r связан с расстоянием d между пластинками соотношением $d / 2 = |r| \cos \theta$. Поэтому для $p_{нов}$ имеем

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

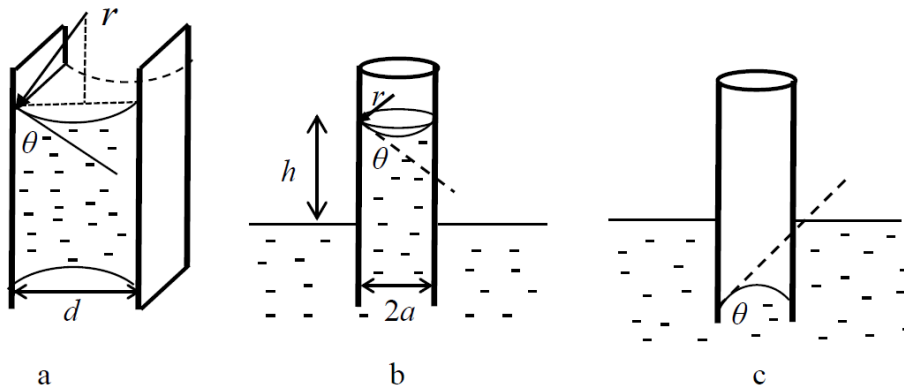


Рис. 27.10. (а) Две плоские параллельные пластинки с тонким слоем жидкости между ними. (b) и (c) Погруженный в жидкость капилляр с соответственно смачивающимися и несмачивающимися стенкам.

Из-за такого понижения давления между пластинками возникает их взаимное притяжение с силой

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

где S – площадь соприкосновения пластинок с жидкостью. Эта сила при малых расстояниях d может достигать очень больших значений.

Теперь рассмотрим случай погруженной в жидкость тонкой трубочки (капилляра) – см. рис. 27.10b, 27.10c. Пусть стенки капилляра смачиваются жидкостью, мениск вогнут (острый краевой угол, случай b). Тогда давление жидкости в трубочке ниже давления соприкасающегося с ней воздуха, $p_{нов} < 0$, и под действием атмосферного давления уровень жидкости в трубочке поднимется настолько, чтобы имело место равновесие, т.е. чтобы было $-p_{нов} = \rho gh$ (ρ – плотность жидкости). В приближении сферической формы мениска, с радиусом сферы r , который связан с радиусом трубочки a соотношением $a = |r| \cos \theta$, имеем

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

Отсюда высота подъема жидкости в капилляре есть

$$h = \frac{2\sigma}{g\rho |r|} = \frac{2\sigma \cos \theta}{g\rho a}. \quad (27.7)$$

Входящая в эту формулу величина $\frac{2\sigma}{g\rho}$ имеет размерность квадрата длины, корень

из нее $a_0 = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$ называется капиллярной постоянной. При $a < a_0$ высота подъема

жидкости h становится больше a (в условиях полной смачиваемости, когда $\cos \theta = 1$). Для воды капиллярная постоянная равна 0,39 см.

Если стенки капилляра жидкостью не смачиваются, мениск становится выпуклым, и в (27.7) знак становится отрицательным из-за отрицательного значения косинуса. Тогда давление в жидкости будет выше, чем в воздухе, и в капилляре уровень жидкости опустится. Этот случай представлен на рис. 27.10c.

27.6. Давление пара над искривленной поверхностью

Пусть для жидкости в капилляре – см. рис. 27.10b,c – происходит капиллярное поднятие (или опускание) ее уровня из-за внутреннего давления на высоту h . Пусть при этом имеется равновесие жидкости с ее насыщенным паром. На высоте h давление насыщенного пара уменьшается на величину $\Delta p_{пар} = -\rho_{пар} gh$, где $\rho_{пар}$ – массовая плотность пара. Так как согласно (27.7) $h = 2\sigma / \rho_{ж} |r| g$, где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, а r – радиус вогнутого мениска (для простоты считаем краевой угол θ малым, то есть $\cos \theta = 1$), то получаем

$$\Delta p_{пар} = -\frac{2\sigma \rho_{пар}}{|r| \rho_{ж}} = p_{нов} \frac{\rho_{пар}}{\rho_{ж}} < 0. \quad (27.8)$$

То есть давление пара понижается.

Такая же формула будет иметь место и для выпуклого мениска, только знак изменится из-за изменения знака поверхностного давления. Тогда будет иметь место не понижение, а повышение давления.

Отметим, что ускорение свободного падения g в формулу (27.8) не входит. Это означает, что, хотя сила тяжести и привлекалась для ее вывода, изменение давления пара с этой силой не связано. Оно связано только с кривизной поверхности и определяется только межмолекулярными взаимодействиями в жидкости. Действительно, из-за понижения внутреннего давления в жидкости вследствие действия сил поверхностного натяжения происходит некоторое ослабление этих взаимодействий, и молекулам легче перейти из жидкости в пар. Тогда для достижения равновесия требуется меньшая концентрация пара вблизи поверхности, то есть насыщение пара происходит при меньшем его давлении.

27.7. Капиллярная конденсация

Если жидкость смачивает пористое тело, то в его порах образуются вогнутые мениски жидкости (эти поры являются как бы тонкими капиллярами). 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, это явление называется *капиллярной конденсацией*. Схематически этот процесс показан на рис. 27.11.

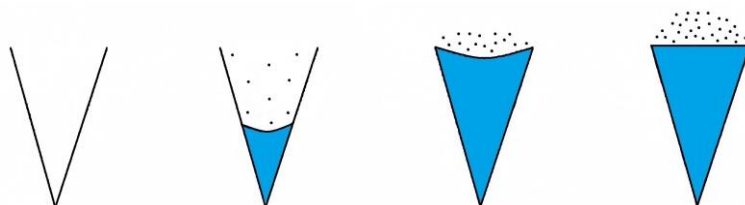


Рис. 27.11. Капиллярная конденсация воды в порах твердого тела. Слева направо увеличивается давление пара воды в воздухе – от нулевого до насыщенного.

В природе капиллярная конденсация обеспечивает, например, удержание влаги в почве – почва является мелкопористой структурой. Капиллярная конденсация является причиной прилипания частиц пыли к твердым поверхностям. Действительно, между частицей и поверхностью возникает узкое пространство, которое будет инициировать конденсацию в нем пара. При этом появившиеся мощные капиллярные силы (аналогично тому, что показано на рис. 27.10а) «придавят» частицу к поверхности. Этот эффект называется капиллярной адгезией.

Также капиллярная конденсация играет большую роль в слипании мелкодисперсных частиц – см. рис. 27.12. Это явление важно для различных технологических процессах с участием таких частиц.

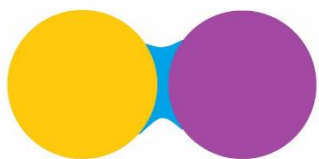


Рис. 27.12. Слипание двух мелких частиц из-за капиллярной конденсации.

Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности приводит также к еще одному часто наблюдаемому эффекту для жидких капель, сконденсировавшихся на твердой поверхности – например, для капель на внешней стороне оконного стекла в дождливую погоду, на внутренней стороне крышки кастрюли с кипящей водой и т.д. В этих случаях рядом находится большее число капель разных размеров. Так как поверхность капелек является выпуклой, то над каплями давление насыщенного пара повышается. Для малых капелек давление повышается сильнее, здесь пар может оказаться ненасыщенным и эти капли будут испаряться. Над большими же каплями тогда пар окажется пересыщенным, и эти капли начнут вбирать в себя пар и увеличиваться в размерах. В итоге малые капли будут исчезать, а большие за их счет укрупняться.

Глава 28. Растворы

28.1. Растворы, идеальные растворы

Растворами называют однородные смеси двух или нескольких веществ, в которых смешивание осуществляется на молекулярном уровне. В этом отношении растворы отличаются от механических смесей, в которых перемешаны не молекулы, а макроскопические частицы вещества. На молекулярном уровне растворение в жидкости происходит путем последовательного перехода одиночных молекул растворяемого вещества в раствор. Процесс растворения сопровождается диффузией растворенного вещества в окружающую жидкость.

Если одного вещества в растворе больше, чем других, то оно называется растворителем, а прочие вещества – растворенными веществами. Растворы называются слабыми или разбавленными, когда доля молекул растворенных веществ мала. Концентрации растворенных веществ в растворе могут определяться в разных единицах. В газе концентрации определялись как число молекул в единице объема. Для растворов также иногда используется такое определение; для i -го компонента в растворе тогда концентрация есть величина, равная

$$n_i = \frac{N_i}{V}.$$

Чаще однако концентрации в растворах измеряются в мольных долях:

$$x_i = \frac{\nu_i}{\sum_i \nu_i}, \quad (28.1)$$

где ν_i - число молей i -го компонента в растворе. Другое определение концентрации – выраженное в процентах отношение массы растворенного вещества m_i к общей массе раствора:

$$\chi_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100\% \quad (28.2)$$

Также концентрации могут определяться как число молей i -го компонента в 1 литре раствора (молярная концентрация):

$$c_i = \frac{\nu_i}{V}, \quad (28.3)$$

где в данном случае V есть объем раствора в литрах.

Индексом 1 принято обозначать величины, относящиеся к растворителю, а индексами 2, 3 и т.д. – величины, относящиеся к растворенным веществам.

Растворы не являются просто физическими смесями молекул. По некоторым признакам растворы приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается уменьшение объема. Также растворение обычно сопровождается

выделением или поглощением теплоты. При смешении, к примеру, поваренной соли NaCl со снегом образующийся раствор сильно охлаждается. От химических соединений растворы отличаются однако тем, что относительные количества веществ в растворах могут меняться в более или менее широких пределах – в химические соединения вещества входят в строго определенных (называемых стехиометрическими) пропорциях.

Теоретически растворы удобно рассматривать в рамках модельных представлений об идеальных растворах, в которых взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя считаются одинаковыми. Образование идеального раствора не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом. Для идеального раствора жидкостей друг в друге его объем равен сумме объемов его компонентов,

$$V = \sum_i V_i, \quad (28.4)$$

а его внутренняя энергия есть простая сумма энергий отдельных компонентов:

$$U = \sum_i U_i \quad (28.5)$$

Некоторые реальные растворы действительно обладают такими свойствами, например, метиловый спирт в этиловом спирте, бензол в толуоле. По некоторым признакам идеальными растворами могут считаться и любые слабые растворы. В большинстве реальных случаев условия (28.4-5) выполняется только приближенно. Однако модель идеального раствора служит хорошей основой для количественного рассмотрения многих свойств обычных растворов.

28.2. Давление паров над раствором, закон Рауля

Раствор, помещенный в замкнутый сосуд, будет находиться в равновесии с парами всех его компонентов. Пар в условиях равновесия, как мы знаем, называется насыщенным. Компоненты раствора могут быть и газами, и жидкостями, и нелетучими твердыми телами (нелетучесть означает, что наличием пара данного вещества можно пренебречь). Исходя из определения идеального раствора, можно ожидать, что испаряться с поверхности жидкости все компоненты раствора будут одинаково. Если в растворе находятся несколько растворенных компонентов с мольной долей x_i каждого, для давления p_i насыщенного пара i -го компонента (парциальное давление пара) тогда должно быть справедливо соотношение

$$p_i = x_i p_i^0, \quad (28.6)$$

где p_i^0 - давление пара над чистым i -м компонентом. (Для случая нелетучего вещества $p_i = p_i^0 = 0$.) Соотношение (28.6) называется законом Рауля. Оно хорошо подтверждается

на эксперименте для случая близких по строению молекул, таких, например, как бензол и толуол – см. рис. 28.1. Для других растворов соотношение (28.6) является лишь некоторым приближением. Для суммарного давления насыщенных паров для идеального раствора тогда имеет место равенство

$$p = \sum_i x_i p_i^0.$$

Заметим, что данное выше условие идеальности раствора является несколько неопределенным. Действительно, неясно как рассматривать взаимодействия между молекулами, обладающими разной геометрической формой и разным распределением зарядов в каждой из молекул. Можно заменить это умозрительное условие более конкретным и основанным на опыте: будем называть раствор идеальным, если испарение компонентов и их обратное поглощение поверхностью раствора происходят одинаково и независимо друг от друга. Математическим выражением этого утверждения и является закон Рауля (28.6), который таким образом сам по себе может служить определением идеальности раствора.

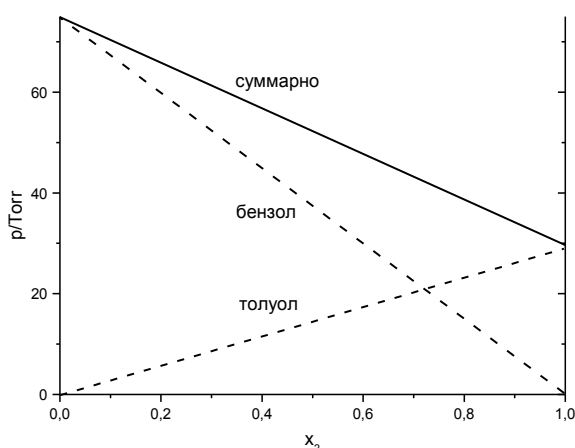


Рис. 28.1. Давление насыщенного пара над поверхностью смеси бензол-толуол при нормальных условиях.

Отметим, что давление паров растворителя над раствором согласно соотношению (28.6) уменьшается по сравнению со случаем чистого растворителя. В частности, если раствор состоит из двух компонентов, тогда из (28.6) следует, что понижение давления насыщенного пара пропорционально концентрации растворенного вещества x_2 :

$$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0 \quad (28.7)$$

Этому соотношению можно дать наглядную графическую иллюстрацию. На рис. 28.2 для случая нелетучего растворенного вещества показано, что растворенные молекулы занимают часть поверхности раствора и препятствуют таким образом испаряться молекулам растворителя.

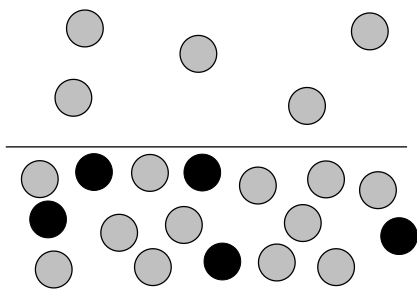


Рис. 28.2. Испарение молекул растворителя из раствора с нелетучим растворенным веществом.

Примечательно, что понижение давления в (28.7) от конкретного типа растворенного вещества не зависит. Такая особенность является одним из проявлений так называемых коллигативных свойств растворов. О других таких примерах будет сказано также ниже.

28.3. Растворы газов в жидкостях, закон Генри

Для раствора газа в жидкости в равновесии имеет место баланс между молекулами газа, переходящими в раствор, и молекулами, возвращающимися обратно в газовую фазу (рис. 28.3). Число молекул, переходящих в раствор, пропорционально числу ударов молекул о поверхность, т. е. давлению газа. Для слабых растворов верно также и то, что число возвращающихся в газовую фазу молекул пропорционально концентрации растворенного газа. (Для концентрированных растворов это утверждение может быть неверным из-за взаимодействия между молекулами самого газа в растворителе).

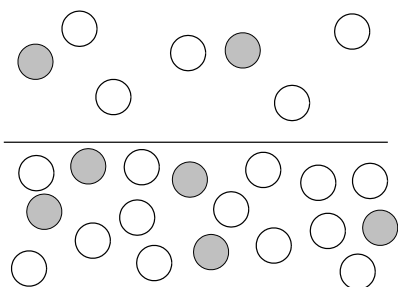


Рис. 28.3. Раствор газа в жидкости, молекулы газа показаны серым цветом.

Если над поверхностью жидкости находится смесь разных газов, то все сказанное верно для каждого газа по отдельности, если иметь в виду парциальное давление каждого газа. Это утверждение составляет содержание так называемого закона Генри: «при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором»:

$$c_i = k_i p_i,$$

где p_i – парциальное давление газа над раствором, k_i – константа пропорциональности, которая называется константой Генри). Константа Генри зависит от природы газа и растворителя, а также от температуры.

28.4. Осмос и осмотическое давление, формула Вант-Гоффа

Существуют полупроницаемые пористые перегородки, которые для растворов проницаемы для молекул одного вещества и непроницаемы для другого. В живой природе полупроницаемыми являются мембраны и оболочки клеток. Полупроницаемые перегородки также могут быть изготовлены искусственно из полимерных и других материалов, они используются как таковые в ряде отраслей промышленности. Наличие полупроницаемых перегородок приводит к явлению в растворах, называемому осмосом (от греческого ὄσμος — толчок, давление).

Для наблюдения осмоса в лабораторных условиях возможны два типа опытов, которые показаны на рис. 28.4. Здесь чистый растворитель и раствор разделены на два объема с полупроницаемой перегородкой. На рис. 28.4а каждый объем находится под действием подвижного поршня, создающего давление. Оказывается, что для поддержания равновесия в системе давление на раствор должно быть на некоторую величину π больше давления на чистый растворитель. Для опыта, показанного на рис. 28.4б внешнее давление одинаково (например, атмосферное), но при этом происходит повышение уровня раствора на величину $h = \pi/\rho g$, где ρ – плотность раствора, π – величина с размерностью давления; причем эта величина такая же, что и давление в опыте слева. Величина (давление) π называется осмотическим давлением.

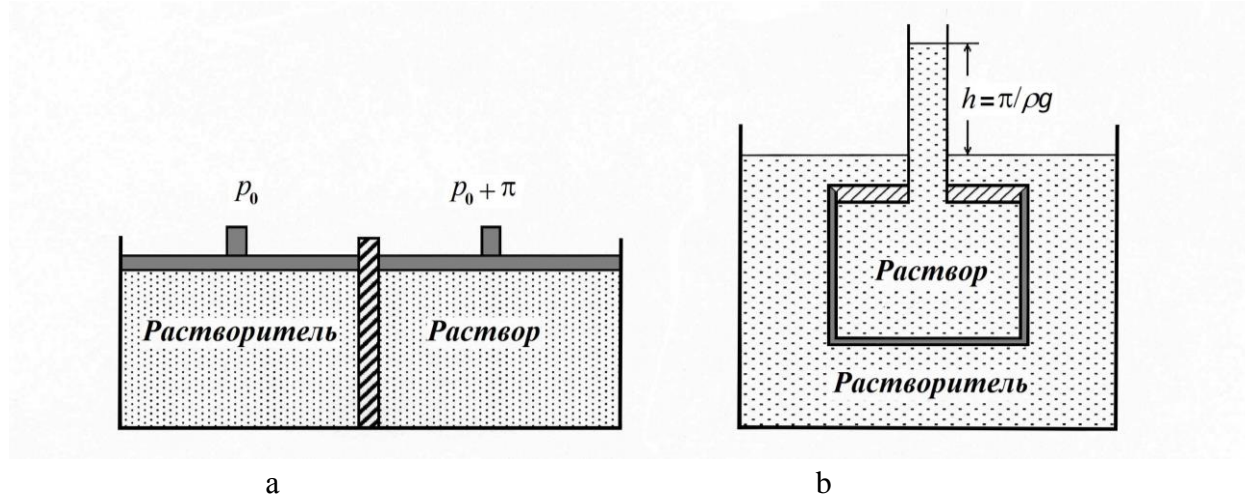


Рис. 28.4. Два опыта по наблюдению осмотического давления. Разделяющая раствор и растворитель перегородка проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества.

В конце 19-го века голландский ученый Вант-Гофф установил, что между мольной концентрацией растворенного вещества и осмотическим давлением существует связь, аналогичная уравнению состояния идеального газа:

$$\pi = \nu_2 \frac{RT}{V}, \quad (28.8)$$

где ν_2 – количество молей растворенного вещества. Эта формула хорошо подтверждается на опыте, она носит название закона Вант-Гоффа.

Хотя явление осмоса известно уже очень давно – оно было открыто еще в 18-м веке – молекулярная его природа остается дискуссионной. В большинстве химических и биологических учебников обычно говорится о том, что осмос обусловлен тем, что в растворе из-за наличия растворенного вещества концентрация растворителя становится меньше, и поэтому возникает диффузия молекул растворителя в направлении пониженной его концентрации. Это объяснение опровергается однако в простом опыте, когда по обе стороны от полупроницаемой перегородки находятся растворы разных веществ – например, растворы в воде глюкозы и поваренной соли NaCl. Концентрации воды в этих растворах известны, однако осмотическое давление оказывается больше там, где концентрация воды была изначально не меньше, а больше.

Закон Вант-Гоффа (28.8) можно получить из термодинамического рассмотрения – см. по этому поводу ниже п. 29.2. Однако термодинамический подход оставляет в стороне молекулярную природу явления.

Возможный молекулярный механизм представлен схематически на рис. 28.5а. Здесь, как и на рис. 28.4а, растворитель и раствор отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой, через которую могут проходить молекулы растворителя (изображены серыми кружками), но не могут проходить молекулы растворенного вещества (более крупные черные кружки). Молекулы растворенного вещества в правой части сосуда при столкновении с перегородкой занимают часть поверхности пор, препятствуя таким образом прохождению справа налево молекулам растворителя. При прохождении же слева направо молекулам растворителя такого препятствия нет. Возникает как бы односторонний клапан для молекул растворителя. Потоки молекул в жидкости определяются разностями давлений, для компенсации получающейся разницы потоков в двух направлениях и должно возникать справа дополнительное давление.

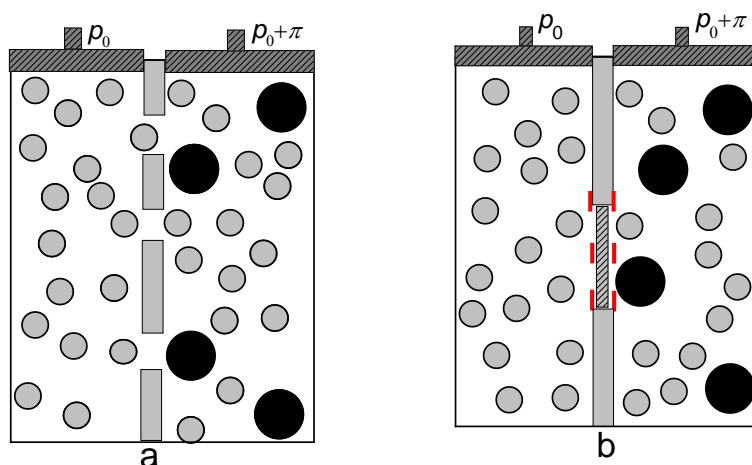


Рис. 28.5. Пояснение к возможной молекулярной картине осмоса – см. текст.

Закон Вант-Гоффа можно получить в рамках эквивалентной модели явления, показанной схематически на рис. 28.5б. Здесь полупроницаемая пора заменена

подвижным поршнем, окруженным решеткой с размерами ячеек, позволяющими проходить только молекулам растворителя. В такой ситуации, как и в случае рис. 28.5а, только молекулы растворителя участвуют в установлении равновесия. В равновесии в отсутствие решетки давления слева и справа должны быть равны. При наличии же решетки молекулы растворителя в правой части сосуда должны создать дополнительное давление – такое, которое скомпенсирует «потерянное» давление молекул растворенного вещества. То есть задача нахождения осмотического давления π сводится к задаче нахождения парциального давления молекул растворенного вещества. Последнее же можно определить, пользуясь аналогией с идеальным газом. Данная аналогия здесь применима, поскольку относительное число молекул растворенного вещества мало, и они из-за этого между собой не взаимодействуют; при этом они движутся подобно молекулам газа хаотически. Тогда растворенное вещество будет оказывать давление на стенки сосуда подобно идеальному газу, как это и имеет место в формуле Вант-Гоффа (28.8).

Формула Вант-Гоффа имеет важное практическое значение, так как измеренное осмотическое давление π дает возможность найти число молей растворенного вещества ν_2 , и, при известной его массе, найти его молекулярный вес. Заметим, что от конкретного типа растворенного вещества формула Вант-Гоффа не зависит, что является еще одним проявлением коллигативных свойств растворов. Подчеркнем еще раз, что, хотя в формуле Вант-Гоффа фигурирует только растворенное вещество, осмотическое давление создается вовсе не молекулами растворенного вещества, а молекулами растворителя.

Если в растворе присутствуют вещества разного типа, тогда вместо ν_2 в формуле (28.8) необходимо использовать суммарное количество их молей. Эта формула с некоторыми поправками справедлива и для растворов электролитов, если учитывать ионы обоих знаков. Для примера укажем, что осмотическое давление для морской воды равно 2,7 атм.

Столь высокие значения осмотического давления для вполне реальных систем не должны однако вводить в заблуждение – эти давления никак не могут себя проявить для обычных погруженных в воду материальных тел. Для того, чтобы это давление появилось, необходимо чтобы в системе присутствовала полупроницаемая перегородка, как это показано на рис. 28.4.

Формулу (28.8) с учетом (28.1) и того, что $\frac{V}{\nu_1 + \nu_2} = \tilde{V}_{p-p}$, где \tilde{V}_{p-p} – мольный объем раствора, можно использовать также в виде

$$\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}_{p-p}}. \quad (28.9)$$

В промышленности часто используется эффект так называемого обратного осмоса: создание потока растворителя (обычно воды) из раствора в чистый растворитель путем приложения внешнего давления на раствор – см. схему на рис. 28.4а. При этом внешнее давление должно быть больше осмотического. Обратный осмос используется для обессоливания морской воды, для очистки питьевой воды и для многих других целей.

28.5. Значение осмоса для живых организмов

Как уже говорилось, перегородки, ограничивающие содержимое растительных и животных клеток, являются полупроницаемыми – проницаемыми для воды и непроницаемыми для растворенных в ней веществ. В живых организмах растворенными могут быть соли, биологические сахара, аминокислоты и другие вещества.

В зависимости от содержания растворенных веществ в окружающей биологической среде, эта среда может быть изотонической (осмотическое давление в среде равно осмотическому давлению в клетке), гипертонической (осмотическое давление в среде больше) и гипотонической (осмотическое давление в среде меньше). Как показано на рис. 28.6, при этом в первом случае потоки воды в клетку и из нее сравниваются, во втором клетка сморщивается из-за обезвоживания, в третьем – разбухает из-за притока избыточной воды.



Рис. 28.6. Биологический объект (клетка и др.) в средах с разным осмотическим давлением.

При обезвоживании организма межклеточная среда становится гипертонической, что приводит к коллапсу клеток. Этот эффект для растений в условиях недостатка влаги можно наблюдать визуально как их увядание. С другой стороны, при недостатке соли в организме межклеточная среда становится гипотонической, что может привести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок). Из-за осмоса помещение семян в воду или влажную почву происходит их набухание с последующим разрывом оболочки, что является естественным этапом при превращении семян в растения.

Осмотическое давление в клетках растений достигает величины 5 – 20 атм. Благодаря явлению осмоса вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев. Внутри растительных клеток благодаря осмосу развивается так называемое тургорное давление. Это давление приводит к тому, что ограничивающая клетку мембрана прижимается к внешней твердой клеточной оболочке, этим достигается конструктивная прочность и внешний вид растения.

Омывающие клетки жидкости, такие как кровь и лимфа в организмах человека и животных, соки в растениях, осуществляют обмен веществ. Кровь состоит из жидкой составляющей – плазмы крови и клеток крови (эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов). Величина осмотического давления крови человека равна 7,6 – 7,9 атм. Знание закономерностей осмоса используется в медицине. При внутривенном введении лекарств используется так называемый физиологический раствор – это раствор, изотонический клеткам крови. Обычно это 0,9 % раствор NaCl в воде. Явление осмоса используется при лечении заболеваний кожи с помощью солевых компрессов, при лечении также ряда других заболеваний.

28.6. Кипение растворов

Кипение жидкости происходит, когда давление ее насыщенного пара сравнивается с давлением окружающей атмосферы. Из закона Рауля тогда должно следовать, что температура кипения раствора должна быть выше температуры кипения чистого растворителя – так как над раствором давление насыщенного пара растворителя при этой температуре оказывается ниже атмосферного давления.

Для идеального раствора рассмотрим вопрос о повышении температуры кипения количественно. Обозначим за $T_{кип}$ температуру кипения чистого растворителя, за p_0 – величину атмосферного давления, за p_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором при температуре $T_{кип}$. Из закона Рауля в виде (28.7)

$$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0,$$

так как $p_1^0 = p_0$, имеем

$$p_0 - p_1 = x_2 p_0.$$

Для того, чтобы кипение произошло, необходимо повышение температуры до некоторого значения $T'_{кип}$, при котором давление паров повысилось бы от p_1 до атмосферного давления p_0 . Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса для перехода жидкость-пар (25.6)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп}}{RT^2} p,$$

где $\lambda_{исп}$ - теплота испарения, следует, что

$$\frac{p_0 - p_1}{T'_{кип} - T_{кип}} \approx \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{исп} p_0}{RT_{кип}^2};$$

так как речь здесь идет о малых изменениях температуры и давления, то здесь производная заменена отношением величин изменений давления и температуры. Отсюда изменение температуры кипения

$$T'_{кип} - T_{кип} \approx \frac{(p_0 - p_1)RT_{кип}^2}{\lambda_{исп} p_0} \approx x_2 \frac{RT_{кип}^2}{\lambda_{исп}}. \quad (28.10)$$

Видно, что температура кипения раствора действительно повышается, и что это повышение пропорционально мольной концентрации x_2 растворенного вещества. Это опять проявление коллигативности раствора (нет зависимости от типа вещества).

Коэффициент при концентрации в (28.10) называется эбулеоскопической постоянной, а этот эффект, так же как и эффект осмотического давления, используется для определения молекулярных весов неизвестных веществ.

28.7. Замерзание растворов

В растворах взаимодействие между молекулами растворителя несколько ослаблено, поэтому растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Количественно описать эффект понижения температуры замерзания можно в рамках модели, основанной на явлении осмоса. Осмотическое давление как бы вычитается из общего давления в растворителе, и это уменьшение давления можно как раз связать с уменьшением взаимодействия между молекулами растворителя. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (25.5) представим для процесса замерзания раствора в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\lambda_{nl}}{T(\tilde{V}_{\text{тв.мелло}} - \tilde{V}_{p-p})},$$

где λ_{nl} - положительная теплота плавления (при замерзании теплота перехода отрицательная, равная $-\lambda_{nl}$). В используемой простой модели представляем производную как

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{-\pi}{T'_{nl} - T_{nl}},$$

Где T'_{nl} и T_{nl} - температуры плавления соответственно раствора и чистого растворителя, а осмотическое давление π определяется (28.9).

Далее, будем считать, что растворенное вещество не образует твердого раствора с растворителем, то есть растворитель замерзает в виде отдельной фазы. Тогда замерзшего раствора уже не существует, и $\tilde{V}_{\text{тв.мелло}}$ в рамках модели считается равным нулю. В итоге записываем уравнение Клайперона-Клаузиуса как

$$\frac{-\pi}{T'_{nl} - T_{nl}} \approx \frac{\lambda_{nl}}{T_{nl} \tilde{V}_{p-p}}. \quad (28.11)$$

С учетом (28.9) отсюда получаем искомую величину уменьшения температуры:

$$T'_{nl} - T_{nl} \approx -\pi \frac{T_{nl} \tilde{V}_{p-p}}{\lambda_{nl}} = -x_2 \frac{RT_{nl}^2}{\lambda_{nl}}, \quad (28.12)$$

то есть температура замерзания действительно понижается.

Из полученной формулы видно, что понижение температуры замерзания пропорционально концентрации x_2 (опять коллигативное свойство). Коэффициент пропорциональности перед x_2 называется криоскопической постоянной. Формула (28.12), так же как осмотическое давление и повышение температуры кипения используется для определения молекулярных весов неизвестных веществ.

Оказывается, что при растворении, например, поваренной соли NaCl в воде можно добиться снижения температуры замерзания до -21°C . С помощью $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно добиться понижения до -55°C .

28.8. О природе коллигативных свойств

Как мы видели, в идеальных растворах наблюдаемые эффекты количественно пропорциональны мольной концентрации растворенного вещества и от конкретного его типа не зависят. Это все примеры так называемых коллигативных свойств растворов. Для удобства они систематизированы в таблице 28.1. Действительно, во всех приведенных в этой таблице формулах фигурируют характеристики только растворителя (давление его насыщенного пара, температуры кипения, плавления, теплоты переходов), растворенное же вещество присутствует лишь в виде мольной концентрации x_2 .

Таблица 28.1. Коллигативные свойства двухкомпонентных растворов

Явление	Формула	Номер в тексте
Понижение давления насыщенного пара (закон Рауля)	$p_1^0 - p_1 = x_2 p_1^0$	(28.7)
Осмотическое давление	$\pi = x_2 \frac{RT}{\tilde{V}}$	(28.9)
Повышение температуры кипения	$T'_{кип} - T_{кип} = x_2 \frac{RT_0^2}{\lambda_{исп}}$	(28.10)
Понижение температуры замерзания	$T'_{пл} - T_{пл} = -x_2 \frac{RT_{пл}^2}{\lambda_{пл}}$	(28.12)

Можно отметить, что все эти свойства не являются независимыми, а вытекают друг из друга. Так, повышение температуры кипения, как было показано выше, связано с законом Рауля, а понижение температуры замерзания можно объяснить с использованием осмотического давления. Можно доказать попарную взаимосвязь и других свойств, некоторые примеры таких доказательств приводятся ниже в гл. 29.

С молекулярной точки зрения коллигативные свойства являются следствием того, что в разбавленных растворах движение молекул растворенных веществ в некоторых отношениях аналогично движению молекул в идеальном газе – для них так же отсутствует взаимодействие между этими молекулами и движение так же хаотично. Причем согласно изложенному в п. 2.2 средние кинетические энергии для растворенных и окружающих молекул совпадают:

$$\frac{M\overline{V^2}}{2} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

(см. (2.8)). При этом согласно (3.14) растворенные молекулы создают парциальные давления

$$p = \frac{2}{3}n \frac{M\overline{V^2}}{2} = nkT,$$

которые от типа частиц не зависят, а определяются только их концентрациями. Как было показано выше, формула Вант-Гоффа (28.8) как раз связана с парциальным давлением молекул растворенного вещества.

Коллигативными свойствами растворов пользуются для определения молекулярных весов растворенных веществ. Достоинством здесь является возможность таких измерений для веществ, которые не могут быть получены в газообразном состоянии – например белков и полимеров (то есть нельзя использовать, например, методы масс-спектрометрии). Диапазон измеряемых молекулярных масс с помощью этих методов составляет 10^3 - 10^6 а.е.м. Проблемой таких измерений является только выбор подходящего растворителя.

Глава 29. Термодинамика растворов

29.1. Химический потенциал идеального раствора

Для идеального раствора будем считать, что насыщенные пары растворителя над ним являются идеальным газом. Химический потенциал идеального газа как функция давления при постоянной температуре был получен в п. 26.1. Согласно (26.1)

$$\mu_i(\text{пар}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (29.1)$$

Здесь имеется в виду, что в растворе может быть несколько летучих компонентов разного типа. В равновесии химические потенциалы компонентов i -го вещества в паре, $\mu_i(\text{пар})$, и в растворе, $\mu_i(\text{раствор})$, должны быть равны по условию фазового равновесия (20.29). Тогда для i -го компонента раствора:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (29.2)$$

Для p_i используем теперь закон Рауля (28.6):

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i^0}{p_0} + RT \ln x_i \quad (29.3)$$

Выделим зависящее только от температуры слагаемое в правой части, обозначив его как

$$\mu_i^* \equiv \mu_i^0(\text{пар}) + RT \ln \frac{p_i^0}{p_0}. \quad (29.4)$$

Тогда получаем окончательно

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (29.5)$$

Это выражение справедливо и для нелетучих компонентов.

Данное выражение определяет химический потенциал идеального раствора в зависимости от его концентрации при фиксированных температуре и давлении. Отметим, что выражение (29.5) так же, как и закон Рауля (28.6), может быть использовано для альтернативного определения понятия идеального раствора.

Влияние на химический потенциал изменения давления в системе на небольшую величину Δp можно учитывать добавлением в правой части (29.5) члена первого порядка малости:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^* + RT \ln x_i + \left(\frac{\partial \mu_i(\text{раствор})}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

Так как имеет место соотношение (20.28)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \tilde{V}_i,$$

где \tilde{V}_i – мольный объем i -го компонента, то отсюда получаем:

$$\mu_i(\text{раствор}) = \mu_i^* + RT \ln x_i + \tilde{V}_i \Delta p \quad (29.6)$$

29.2. Термодинамика осмоса

С помощью выражения (29.5) для химического потенциала раствора можно получить величину осмотического давления. Рассмотрим равновесие между раствором и чистым растворителем, находящимися в контакте через полупроницаемую мембрану, как это показано на рис. 28.4а. Здесь должны быть равны химические потенциалы для растворителя в обеих частях сосуда. Для чистого растворителя в выражении (29.6) $x_1 = 1$, Δp принимаем равным нулю, поэтому химический потенциал просто равен μ_1^* . В растворе в выражении (29.6) рассматриваем случай $i = 1$. Тогда условие равенства химических потенциалов раствора и растворителя выглядит следующим образом:

$$\mu_1^* = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \tilde{V}_1 \Delta p.$$

Отсюда имеем:

$$RT \ln x_1 + \tilde{V}_1 \Delta p = 0.$$

Так как $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$, то сразу получаем, что

$$\Delta p = x_2 RT / \tilde{V}_1.$$

Эта формула совпадает с формулой Вант-Гоффа (28.9) с учетом того, что для разбавленного раствора $\tilde{V} \approx \tilde{V}_1$.

29.3. Термодинамика кипения растворов

Найти повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем можно также с использованием химического потенциала идеального раствора. В равновесии определяемый (29.5) химический потенциал растворителя (для которого $i = 1$) должен быть равен химическому потенциалу насыщенного пара (29.1). Так как при кипении давление $p_1^0 = p_0$ ($= 1$ атм), то из (29.4) следует, что $\mu_1^* = \mu_1^0(\text{пар})$, и при равновесии двух фаз тогда имеем

$$RT \ln x_1 = \mu_1(\text{раствор}) - \mu_1^0(\text{пар}) \equiv \Delta \mu_1.$$

Или

$$\ln x_1 = \frac{\Delta \mu_1}{RT} \quad (29.7)$$

Это выражение про дифференцируем по T при постоянном давлении p . При этом используем уравнение Гиббса–Гельмгольца в виде (20.15):

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p.$$

Вместо H и G в этом уравнении подставим отнесенные к одному молю растворителя их изменения $\Delta H / \nu_1 = \Delta \tilde{H}_1 = \lambda_{исп}$ и $\Delta G / \nu_1 = \mu_1$, то

$$\lambda_{исп} = -RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \mu_1}{RT} \right)_p,$$

и результат дифференцирования (29.7) при температуре кипения $T_{кип}$ выглядит как

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = - \frac{\lambda_{исп}}{RT_{кип}^2} \quad (29.8)$$

Так как $x_1 = 1 - x_2$, и для слабых растворов $x_2 \ll 1$, то $\ln x_1 \approx -x_2$. Изменение температуры $\Delta T = T'_{кип} - T_{кип}$ мало, а x_2 при переходе от чистого растворителя к раствору меняется от 0 до x_2 (то есть $\Delta x_2 = x_2$). Тогда вместо (29.8) можно приближенно написать

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p \approx - \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p \approx - \frac{\Delta x_2}{T'_{кип} - T_{кип}} = - \frac{x_2}{T'_{кип} - T_{кип}} \quad (29.9)$$

Приравнивая правые части (29.8) и (29.9), получаем окончательно совпадающую с (28.10) формулу

$$T'_{кип} - T_{кип} \approx x_2 \frac{RT_{кип}^2}{\lambda_{исп}}.$$

29.4. Термодинамика замерзания растворов

Найти температуру замерзания раствора можно также с использованием химического потенциала идеального раствора. Для раствора в равновесии с замерзшим растворителем должно быть равенство химических потенциалов в твердом состоянии и в растворе:

$$\mu_1^0(тв) = \mu_1^0(раствор) + RT \ln x_1.$$

Отсюда

$$RT \ln x_1 = \mu_1^0(тв) - \mu_1^0(раствор) \equiv \Delta \mu_1'$$

Или

$$\ln x_1 = \frac{\Delta\mu_1'}{RT},$$

что полностью аналогично (29.7), с той только разницей, что изменение химического потенциала $\Delta\mu_1'$ относится теперь к переходу из жидкого состояния к твердому (кристаллизации), а вместо теплоты парообразования фигурирует взятая с обратным знаком теплота плавления. Проведя затем аналогичные, что и выше, математические выкладки, получаем совпадающую с (28.12) формулу

$$T'_{nl} - T_{nl} \approx -x_2 \frac{RT_{nl}^2}{\lambda_{nl}}.$$

Глава 30. Гетерогенные системы

30.1. Коллоидные растворы

Кроме приводящего к растворам смешивания веществ на молекулярном уровне, существует смешивание макроскопических частиц вещества. Макроскопическими частицы считаются, если их размеры велики по сравнению с молекулярными масштабами – то есть много больше 10^{-8} см. Истинными (молекулярными) растворами эти системы уже не являются, их называют гетерогенными системами. Истинные растворы в такой терминологии являются гомогенными системами.

В жидкости при добавлении частиц некоторых веществ с размерами от $\sim 10^{-7}$ до $\sim 10^{-5}$ см могут образовываться так называемые коллоидные растворы или золи. Такими веществами могут быть многие высокомолекулярные соединения (белки, крахмал, желатин и др.), и также могут быть неорганические соединения: кремневые кислоты, гидроокись алюминия и др. Можно получить коллоидные растворы некоторых металлов, например золота в воде с размерами частиц около 30 нм ($3 \cdot 10^{-6}$ см). Так как размеры коллоидных частиц меньше длин волн света в оптическом диапазоне (которые порядка $5 \cdot 10^{-5}$ см), то коллоидные растворы свет не рассеивают, т.е. являются прозрачными.

Коллоидные растворы могут быть довольно устойчивыми и стабильными во времени. Это имеет место, если не происходит слипание коллоидных частиц. Такому слипанию противодействуют силы электрического отталкивания – коллоидные частицы всегда электрически заряжены зарядом одного знака. Возникновение заряда у коллоидных частиц происходит за счет адсорбции ионов из окружающей жидкости. При прибавлении к коллоидному раствору какого-либо электролита ионы этого электролита могут скомпенсировать заряд коллоидных частиц и сделать их электрически нейтральными. Это приводит к осаждению или, как говорят, к коагуляции коллоидного раствора.

Коллоидные растворы являются промежуточными между истинными (молекулярными) растворами и взвесями, для которых размеры добавленных веществ еще больше.

30.2. Взвеси

Для частиц некоего вещества А с размерами от 10^{-4} до 10^{-2} см, распределенных в другом веществе Б, говорят как о взвесях вещества А в веществе Б. Взвешенное вещество А называют при этом дисперсной фазой, а вещество Б, в котором оно распределено, — дисперсной средой. Дисперсные среды и дисперсные фазы могут быть твердыми, жидкими газообразными. Разные возможные их комбинации с названием типа смеси и конкретными примерами указаны в табл. 30.1.

Табл. 30.1. Типы взвесей и их примеры

Дисп. фаза (взвесь) Дисп. среда	Газ	Жидкость	Твердое тело
Газ	Взвесей нет: газы всегда смешиваются на молекулярном уровне	Жидкий аэрозоль (туман, спреи из аэрозольного баллончика и др.)	Твердый аэрозоль (дым, взвешенная в воздухе мелкая пыль и др.)
Жидкость	Пена (мыльная пена и др.)	Эмульсия (молоко и др.)	Суспензия (кровь, эмалевые краски и др.). Броуновские частицы.
Твердое тело	Твердая пена (пенобетон, пенопласт, монтажная пена и др.)	Гель (агар, желатин и др.)	Твердый золь (цветное стекло и др.)

Взвеси из-за относительно большого размера частиц рассеивают свет и поэтому при большой их концентрации являются непрозрачными. Отметим, что в случае жидкой дисперсной среды размеры взвешенных частиц, во-первых, соответствуют тому, что эти частицы не оседают из-за сил тяжести (см. п. 4.8), а, во-вторых, приводят к наблюдаемому броуновскому движению (см. п. 12.1).

30.3. Амфифильные молекулы, адсорбция на поверхности жидкостей

Молекулы могут быть полярными и неполярными. Полярные молекулы обычно могут растворяться в воде, они называются поэтому гидрофильными. Неполярные молекулы обычно растворяться не могут, они называются гидрофобными. Молекулы же, содержащие как полярные, так и неполярные группы называются амфифильными. Примером является молекула додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (см. модель его молекулы на рис. 30.1 справа), который широко применяется в промышленности и в быту как чистящее и моющее средство. Эта молекула имеет полярную «головку» и длинный неполярный «хвостик».

Амфифильные молекулы по-особому взаимодействуют с поверхностями воды и других полярных жидкостей – полярная головка погружается в воду, а наружу торчат неполярные хвостики. Пример показан на рис. 30.1 слева. Другими словами, амфифильные молекулы адсорбируются на поверхности жидкости своими полярными головками.

Такие вещества способны уменьшать поверхностное натяжение – так как уменьшается взаимодействие между молекулами жидкости и, соответственно, «двумерное давление» в ней. Поэтому они называются поверхностно-активными (ПАВ) веществами. Об этом вкратце уже говорилось выше в п. 27.1, где указывалось, что наличие адсорбированных ПАВ позволяет получать устойчивые тонкие пленки воды (мыльные пузыри).

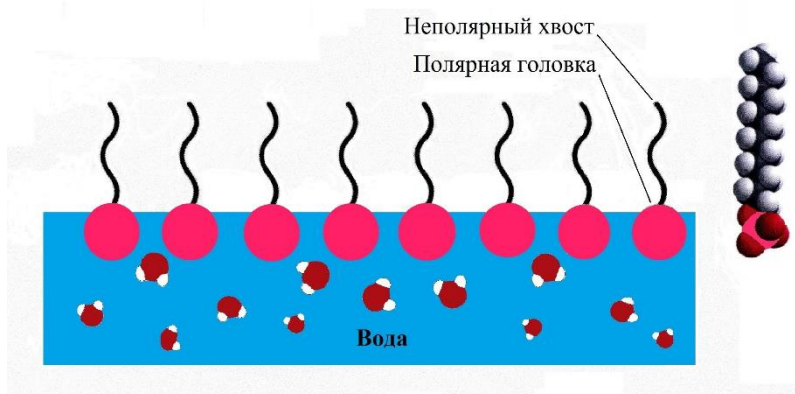


Рис. 30.1. Молекулы ПАВ на поверхности воды (слева) и строение молекулы $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (справа)

Обозначим как σ_0 поверхностное натяжение чистой жидкости, а σ – поверхностное натяжение жидкости с адсорбированными молекулами. Для малой концентрации адсорбированных молекул можно считать, что они представляют собой разреженный двумерный газ с $N = \nu N_A$ молекулами на площади Σ . Тогда для разности «двухмерных давлений» $\sigma_0 - \sigma$ оказывается справедливой формула, аналогичная формуле $p = \nu RT / V$ для давления идеального газа:

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\nu RT}{\Sigma}. \quad (30.1)$$

Отметим, что наблюдаемый эффект пропорционален поверхностной концентрации ν/Σ адсорбированного вещества и не зависит от его конкретного типа. То есть формула (30.1) является еще одним примером коллигативных свойств жидкостей и их растворов – см. п. 28.9.

Сконцентрированные на поверхности воды амфифильные молекулы с помощью специальных технических приемов можно перенести на твердую подложку в виде монослоя. Получающиеся структуры механически стабильны, они называются пленками Ленгмюра-Блоджетт и имеют разнообразные применения в электронике и в других областях науки и техники.

30.4. Адсорбция на твердые поверхности

Молекулы газов, жидкостей и растворенных в жидкости веществ могут взаимодействовать с поверхностями твердых тел и осаждаться на них. Это явление называется адсорбцией. Адсорбция становится эффективной, если поверхность твердого тела является разветвленной, что имеет место, когда твердое тело является пористым или мелко раздробленным. Таковыми являются порошки угля, силикагеля, электроосажденных металлов.

Адсорбция газов широко используется в химическом катализе, на ней основан принцип действия противогазов, а также газовых хроматографов и др. Растворенные в жидкости органические вещества адсорбируются на поверхности угля, на чем основан принцип действия фильтров по очистке воды, жидкостных хроматографов и др.

Смачиваемость твердой поверхности, о которой говорилось выше, тоже есть разновидность адсорбции.

Важной характеристикой адсорбирующего твердого тела является его удельная поверхность – это поверхность, приходящаяся на 1 г вещества. Эта величина для высокопористых веществ может достигать сотни квадратных метров. Оценим, каков должен быть масштаб дробления для достижения такой удельной поверхности. 1 см³ вещества при дроблении на частицы размера a будет содержать по порядку величины $(1 \text{ см}^3)/a^3$ частиц. Для оценки полной площади поверхности это количество надо умножить на характерную площадь поверхности частицы a^2 , что дает в итоге величину порядка $(1 \text{ см}^3)/a$. Тогда величина порядка 100 м² получится при $a \sim 10^{-6}$ см (10 нм).

Кроме адсорбции, есть и обратный процесс десорбции. В итоге для адсорбируемого вещества устанавливается динамическое равновесие, когда количества адсорбируемых и десорбируемых в единицу времени молекул сравниваются. Количество адсорбированных на поверхности твердого тела молекул газа при заданной температуре зависит от давления газа. Очевидно, чем выше давление, тем больше адсорбированных молекул.

Рассмотрим эту задачу количественно при наличии некоторых упрощающих предположений. Во-первых, будем считать, что на поверхности адсорбируется только монослой молекул – см. рис. 30.2. Во-вторых, все места адсорбции пусть будут эквивалентны. В третьих, пренебрежем взаимодействием между адсорбированными молекулами. Эти предположения соответствуют так называемой модели адсорбции Ленгмюра.

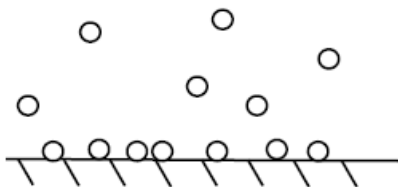


Рис. 30.2. Модель монослойной адсорбции Ленгмюра

Обозначим за N_0 число мест адсорбции на поверхности, за x – долю занятых мест, $0 < x < 1$. Скорость адсорбции пропорциональна плотности газа, что в изотермических условиях означает пропорциональность давлению p . Также эта скорость пропорциональна количеству свободных мест $N_0(1 - x)$:

$$W_{\text{ads}} = k_a p N_0 (1 - x),$$

где k_a – коэффициент пропорциональности. Также имеет место и обратный процесс десорбции, протекающий со скоростью

$$W_{\text{des}} = k_d N_0 x.$$

В равновесии обе скорости равны, отсюда получаем величину x как функцию давления:

$$x = Kp / (1 + Kp), \quad (30.2)$$

где $K = k_a/k_d$. График этой функции представлен на рис. 30.3. Эта зависимость называется изотермой Ленгмюра.

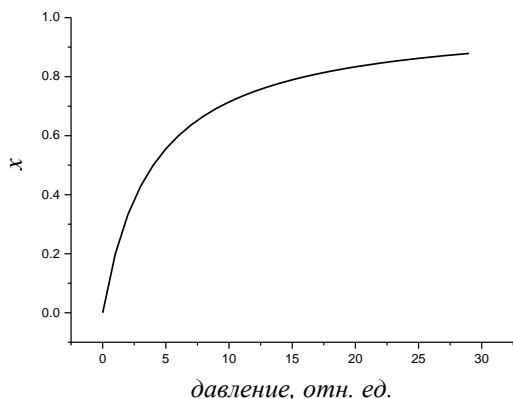


Рис. 30.3. Изотерма Ленгмюра.

В экспериментах часто измеряется объем V адсорбированных молекул при нормальных условиях ($T = 293$ К, $p = 1$ бар). Этот объем можно найти, например, после десорбции. Обозначим V_{max} максимальную величину этого объема, достигаемую при высоком давлении. Тогда $x = V/V_{max}$ и (30.2) переписывается как

$$V = V_{max} Kp / (1 + Kp).$$

Эту формулу удобно представить также в виде линейной зависимости обратного объема $1/V$ от обратного давления $1/p$:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{1}{V_{max} Kp}. \quad (30.3)$$

Наблюдаемая на опыте линейность такой зависимости подтверждает справедливость используемой теории. Из сравнения с экспериментом находятся константа K и величина поглощаемого поверхностью объема газа V_{max} . Последняя дает удельную поверхность адсорбирующего материала.

Глава 31. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе

31.1. Взаимодействие полярных и неполярных молекул

Для конденсированной фазы – жидкостей, твердых тел и промежуточных между ними состояний (биологических систем, высоковязких жидкостей и др.) – межмолекулярные взаимодействия приобретают ряд особенностей, связанных с непосредственным контактом молекул. Все взаимодействия между молекулами имеют в своей основе электростатический характер, так же как и в газовой фазе (см. п. 23.1).

Полярные молекулы в газе взаимодействуют между собой по диполь-дипольному механизму. В конденсированной фазе бывает удобнее рассматривать не взаимодействие электрических диполей (понятие диполя возникает при рассмотрении электрического поля зарядов при большом удалении от них), а прямое электростатическое притяжение или отталкивание близкорасположенных заряженных фрагментов соседних молекул.

Взаимодействия в газе полярных молекул с неполярными и неполярных молекул между собой – соответственно по поляризационному и дисперсионному механизмам – остаются также основными межмолекулярными взаимодействиями и в конденсированной фазе. Напомним, что эти взаимодействия связаны с корреляцией в положении электронов в близкорасположенных молекулах, из-за чего также возникают силы электростатического притяжения или отталкивания. Однако в газовой фазе эти взаимодействия в значительной степени усредняются за счет ориентационных и поступательных движений молекул, в конденсированной же фазе из-за непосредственного контакта молекул тел усреднения не происходит, и эти взаимодействия оказываются сильнее.

Прочность связывания между атомами и молекулами характеризуется энергией связи. Энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в конденсированной фазе лежат в интервале от 10 до 20 кДж/моль. Отметим при этом, что энергии ковалентных связей в молекулах порядка несколько сотен кДж/моль. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированной фазе называют еще нековалентными, чтобы подчеркнуть отсутствие ковалентных химических связей между молекулами, – несмотря на то, что молекулы находятся в близком контакте.

В конденсированной фазе для некоторых типов молекул возникает также ряд свойственных только им специфических межмолекулярных взаимодействий. Для биологических систем, например, таковыми являются водородные связи, взаимодействие в π -стопке, коллективный гидрофобный эффект.

31.2. Водородные связи

Для органических, биологических и неорганических систем, содержащих молекулы типа $X-H^+$ и другие молекулы, содержащие электроотрицательные атомы Y , где X и Y в большинстве случаев кислород (могут быть также азот и фтор), возникает особый тип связи между H^+ и Y^- . Эта связь называется водородной, ее появление обусловлено уникальностью атома водорода как обладающего только одним электроном в своей электронной оболочке: смещение электронного облака в полярной $X-H^+$ группе приводит тогда к возможности взаимодействия электронов атомов Y^- непосредственно с протоном

атома Н. На рис. 31.1 показано возникновение водородной связи между двумя молекулами воды, где смещение электронных облаков иллюстрируется появлением положительных и отрицательных зарядов $\pm\delta$.

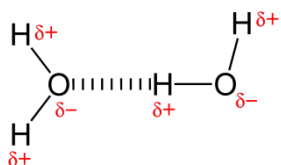


Рис. 31.1. Возникновение водородной связи между двумя молекулами воды.

Энергии водородных связей лежат в интервале от 6 до 160 кДж/моль; в этом отношении этот тип связи является промежуточным между более слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в конденсированной фазе и ковалентными связями в молекулах. В воде, например, энергия водородной связи 23 кДж/моль, а то время как энергия О-Н связи 492 кДж/моль.

В молекуле воды гибридизация атомных орбиталей атома кислорода в воде близка к sp^3 -типу, то есть имеется 4 таких орбиталей. С атомами водорода в своей молекуле взаимодействуют только 2 гибридные орбитали, а 2 другие участвуют в формировании водородных связей с другими молекулами – см. рис. 31.2. Поэтому каждая молекула воды может быть связана с четырьмя другими молекулами, по одной через два атома водорода и с двумя через атом кислорода. В результате в жидкой воде может возникать сетка водородных связей. Причем вблизи каждой молекулы эта сетка имеет симметрию, близкую к тетраэдрической.

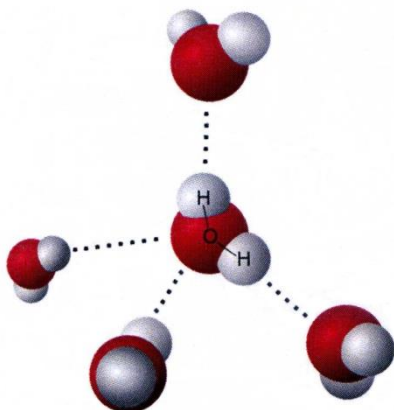


Рис. 31.2. Возникновение в воде сетки водородных связей.

Образованием сетки водородных связей в воде обусловлены многие ее физические аномалии – относительно высокие температуры плавления и кипения (по сравнению, например, с сероводородом H_2S , который отличается замещением кислорода на серу – элементом той же группы таблицы Менделеева), более низкая плотность для твердого состояния (лед легче воды), увеличение плотности жидкой воды при повышении температуры от 0 до 4°C. Также благодаря водородным связям у воды относительно высокие теплоемкость, теплопроводность, теплоты плавления и парообразования, величина поверхностного натяжения.

Водородные связи могут быть не только межмолекулярными, но также и внутримолекулярными. Внутримолекулярные водородные связи возникают для длинных полимерных молекул. В молекулах белков эти связи участвуют в формировании их пространственной структуры (так называемой α -спирали и других), в молекулах ДНК они формируют специфическую структуру из двух спиралей.

31.3. π -Стопки

Молекулы, содержащие расположенные друг над другом в виде стопки ароматических колец (см. рис. 31.3) взаимодействуют между собой посредством π -электронов этих колец. Эти взаимодействия называются взаимодействием в π -стопке (π -stacking interaction). Другие названия: стэкинг-взаимодействие, ароматическое взаимодействие, π - π -взаимодействие. Это взаимодействие обусловлено дисперсионными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями π -электронов, которое усиливается из-за большого количества участвующих в нем π -электронов и благоприятностью их взаимного расположения.

Особенностью этих взаимодействий оказывается то, что показанная на рис. 31.3а стопка по типу «плоскость над плоскостью» является не столь предпочтительной, как Т-стопка (рис. 31.3b) или смещенная стопка (рис. 31.3c,d). Заметим в этой связи, что взаимодействующие между собой посредством π -электронов углеродные слои в графите также смещены друг относительно друга. Точная природа взаимодействий в π -стопке остается пока дискуссионной. Энергия этого взаимодействия не превышает 50 кДж/моль.

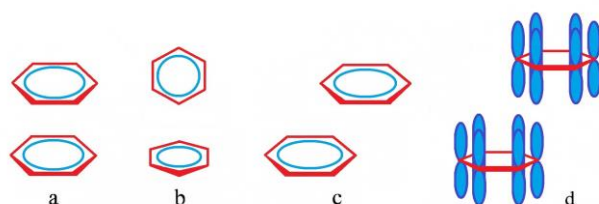


Рис. 31.3. Взаимодействие в π -стопке для двух ароматических колец: (а) стопка по типу «плоскость над плоскостью», (b) Т-стопка, (c) смещенная стопка (d) смещенная стопка с показанными π -орбиталями электронов колец.

Молекулы ДНК имеют в своей структуре ароматические гетероциклы, между которыми возникает взаимодействие π -электронов по типу Т-стопки и по типу смещенной стопки. Наряду с внутримолекулярными водородными связями, эти взаимодействия вносят существенный вклад в стабилизацию двойных спиралей ДНК. В белках также встречается взаимодействие π -электронов по типу Т-стопки и смещенной стопки.

31.4. Коллективный гидрофобный эффект, самоорганизация амфифильных молекул

Как уже говорилось выше (п. 30.3), молекулы, содержащие как полярные, так и неполярные группы, называются амфифильными. Как правило, биологические молекулы являются как раз такими. Для амфифильных молекул возникает так называемый гидрофобный эффект. Он состоит в том, что неполярные части молекул «прячутся» за полярные, с тем, чтобы не контактировать с водой и не мешать ей создавать энергетически выгодную сетку водородных связей. Полярные же части могут участвовать в создании сетки водородных связей, поэтому их контакт с молекулами воды энергетику системы не нарушает.

Существенно, что гидрофобный эффект в биологических и других системах имеет коллективный характер – то есть он обусловлен взаимодействием многих молекул воды и (многих) амфифильных молекул и. В силу этого гидрофобный эффект приводит к самоорганизации больших молекулярных ансамблей амфифильных молекул.

Примером такой самоорганизации являются молекулы ПАВ, которые в жидкости могут формировать мицеллы (рис. 31.4). Мицеллы представляют собой замкнутые области, обычно сферические. Они окружены полярными молекулами растворителя (обычно воды), которые взаимодействуют с полярными головками ПАВ. Неполярные хвосты молекул таким образом экранируются от полярного окружения. Мицеллы могут захватывать различные нерастворимые в воде (значит, в основном неполярные) органические вещества, помещая их во внутреннюю гидрофобную область – на этом основано моющее действие ПАВ.

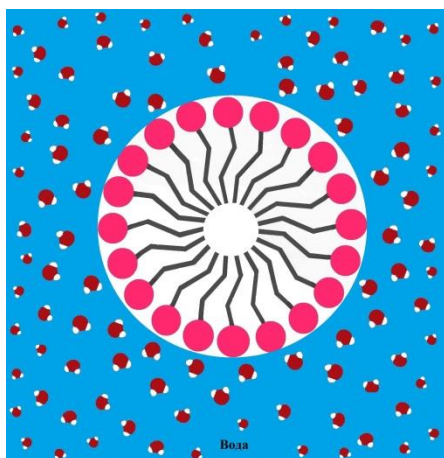


Рис. 31.4. Мицелла из молекул ПАВ в воде

В неполярных растворителях может происходить образование так называемых обратных мицелл – когда молекулы ПАВ хвостиками обращены к растворителю, а полярные головки прячутся внутри. Мицеллярные растворы представляют собой разновидность коллоидных растворов.

Чрезвычайно важное значение гидрофобный эффект имеет для биологических систем, так как он является определяющим для их самоорганизации. В частности, гидрофобный эффект приводит к формированию биологических мембран и к созданию устойчивых конфигураций белков.

Биологические мембраны ограничивают содержимое клеток и внутриклеточных органелл. Основным их «строительным» элементом являются амфифильные молекулы

липидов – схематически такая молекула показана на 31.5 справа. В молекуле липида имеется содержащая атомы азота, кислорода и фосфора гидрофильная полярная головка и два длинных гидрофобных неполярных хвостика, основным структурным элементом которых является метиленовая группа $-CH_2-$. В водном окружении неполярным хвостикам необходимо «прятаться» за полярные головки.

В отличие от сферических мицелл, которые формируются из содержащих один неполярный хвостик молекул ПАВ, молекулам липидов в водном окружении из чисто геометрических соображений выгоднее собираться в бислои – см. 31.5 (слева). Внутри бислоя сосредоточены неполярные части молекул липидов, к окружающей бислою воде они обращены своей полярной частью. Бислои липидов как раз и являются основой для формирования биологических мембран, которые помимо липидов содержат еще мембранные белки и другие биомолекулы.

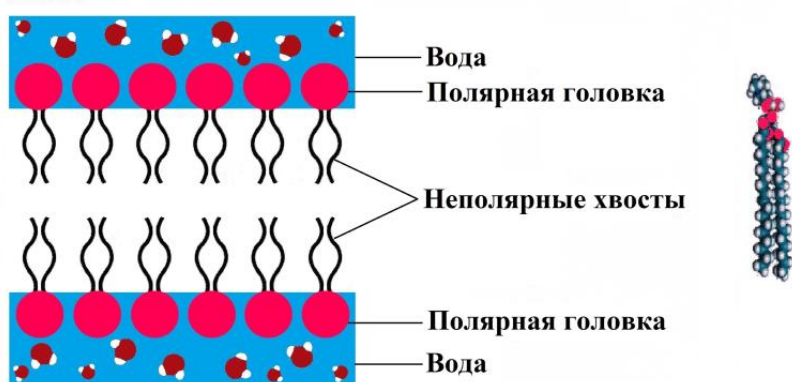


Рис. 31.5. Липидный бислои (слева). Справа схематически показана молекула липида.

Молекула белка также является амфифильной, она состоит из гидрофильных полярных участков и гидрофобных неполярных остатков. Первоначально молекула белка синтезируется в клетке в виде вытянутой линейчатой структуры, гидрофобные взаимодействия в растворе приводят затем к ее складыванию в клубок, с гидрофильными участками на поверхности – см. рис. 31.6.

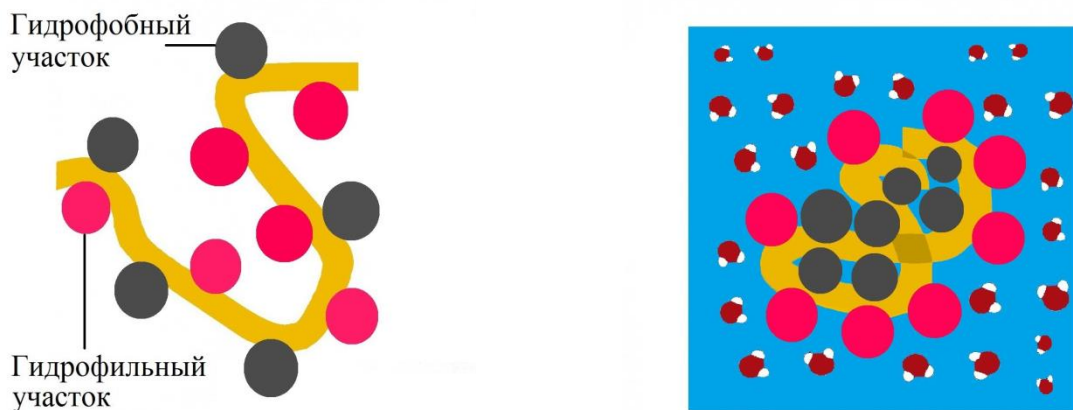


Рис. 31.6. Слева – изолированный белок (белок в клетке сразу после биохимического синтеза), справа – этот белок после складывания в водном окружении.

Можно утверждать, что гидрофобный эффект является определяющим фактором для структурной организации биологических молекул (или, по крайней мере, одним из таких факторов). Интересно при этом отметить, что белок в водном окружении имеет вполне определенную структурную организацию, но конкретные приводящие к ней молекулярные механизмы пока неизвестны. Исследования в этом направлении продолжаются.

