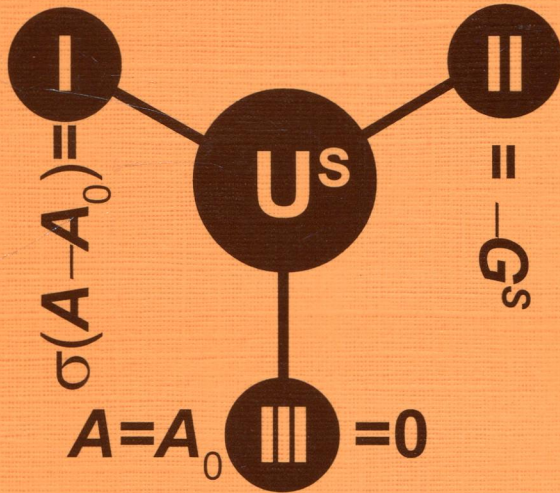


Петер Булер

Нанотермодинамика



Петер Булер

Нанотермодинамика

Петер Булер. Нанотермодинамика.- СПб, ISBN - 5-9276-0040-9

Данная книга является продолжением вышедших в издательстве Янус (Yanus), Санкт-Петербург книг автора: “Физико-химическая термодинамика вещества” и “Термодинамика вещества при высоких давлениях”. В книге рассмотрены термодинамические свойства нанодисперсного вещества, нанодисперсных растворов и коллоидно-дисперсных систем. Количественно описаны известные феномены: повышение давления насыщенного пара нанодисперсного вещества, понижение давления насыщенного пара нанопазы жидкости на поверхности твёрдого вещества (физическая адсорбция), понижение температуры плавления нанодисперсного вещества и другие особенности вещества в нанодисперсном состоянии.

Данную книгу можно заказать (100 руб. за книгу) по адресу: 620078, г. Екатеринбург, п/о 78, а/я 11, к.т.н. ст.н.с. Кротова Лариса Николаевна, или по телефону: 3432-74-94-52.

Автор благодарит Елену Александровну Булер за подготовку рукописи данной книги на русском языке для издательства.

Книга отпечатана по материалам, предоставленным автором.

© P. Buhler, 2004 г.

© ООО «Янус», 2004 г.

ISBN - 5-9276-0040-9

Оглавление

Введение	7
Основные символы и определения	9
1. Об основных понятиях классической термодинамики	15
1.1. Внутренняя энергия, теплота и работа	17
1.1.1. Внутренняя энергия является свойством вещества, а теплота и работа являются видами транспорта энергии	17
1.1.2. Энергия переносится от вещества к веществу необратимо	19
1.1.3. За счёт произведения PV вещество не увеличивает свою внутреннюю энергию и поэтому энтальпия ($H=U+PV$) не является свойством вещества	19
1.1.4. Внутренняя энергия вещества с ростом давления увеличивается	20
1.2. Свободная энергия и энтропия вещества	22
1.2.1. Свободная энергия вещества является уровнем его внутренней энергии и поэтому свободная энтальпия ($G^o = H - TS^o$) не является свойством вещества	22
1.2.2. Энтропия является свойством вещества, а не свойством “обратимой теплоты”	23
1.2.3. Энтропия вещества не связана с термодинамической вероятностью	24
1.2.4. Энтропия любого вещества при $T \rightarrow 0\text{K}$ равна нулю	26
1.3. Давление по обе стороны искривлённой поверхности одинаково	27
1.4. Границу раздела двух конденсированных фаз устанавливают выбранные фазы	28
1.5. Объём вещества не является производной его свободной энергии по давлению	28
1.6. Свободная энергия и энтропия смешения идеального бинарного раствора равны нулю	29
2. Зависимость термодинамических свойств вещества от температуры и давления	33
2.1. Первый закон термодинамики при постоянном давлении и зависимость внутренней энергии вещества от температуры	35
2.2. Второй закон термодинамики при постоянном давлении и зависимость энтропии и свободной энергии вещества от температуры	38
2.3. Третий закон термодинамики при постоянном давлении	40

2.4. Первый закон термодинамики при постоянной температуре и зависимость внутренней энергии вещества от давления	42
2.5. Второй закон термодинамики при постоянной температуре и зависимость свободной энергии вещества от давления	46
2.6. Третий закон термодинамики при постоянной температуре	49
3. Законы термодинамики при изобарно-изотермическом увеличении площади поверхности вещества	51
3.1. Поверхность вещества и межфазная поверхность	53
3.2. Первый закон термодинамики. Удельная поверхностная энергия вещества	54
3.3. Удельная межфазная энергия	57
3.4. Об определительном уравнении удельной поверхностной энергии вещества в классической термодинамике	58
3.5. Зависимость поверхностной энергии вещества от площади его поверхности	59
3.6. Второй и третий законы термодинамики. Удельная свободная поверхностная энергия вещества	61
3.7. Зависимость свободной поверхностной энергии вещества от площади его поверхности	63
3.8. Термодинамическое уравнение для определения удельной поверхностной энергии твёрдого вещества при температуре плавления	64
4. Зависимость термодинамических свойств нанодисперсного вещества от температуры и давления	67
4.1. Зависимость удельной поверхностной энергии жидкости от температуры	69
4.2. Зависимость удельной поверхностной энергии твёрдого вещества от температуры	71
4.3. Зависимость внутренней и свободной энергий нанодисперсного вещества от температуры	73
4.4. Энтропия нанодисперсного вещества и её зависимость от температуры	76
4.5. Зависимость внутренней и свободной энергий нанодисперсного вещества от давления	78
5. Равновесие фаз нанодисперсного вещества	81
5.1. Диаграмма равновесия макрофаз одного вещества и уравнения линий равновесия двух фаз	83
5.2. Зависимость давления насыщенного пара нанодисперсного вещества от площади его поверхности	85
5.3. Зависимость температуры фазового превращения нанодисперсного вещества от площади его поверхности	88

5.4. Зависимость температуры и давления первой тройной точки нанодисперсного вещества от площади его поверхности. Первая тройная линия	91
5.5. О различии давления по обе стороны искривлённой поверхности вещества	93
6. Термодинамика капиллярного движения жидкости, физической адсорбции и капиллярной конденсации.....	97
6.1. Смачивание жидкостью поверхности твёрдого вещества. Угол смачивания	99
6.2. Удельная межфазная энергия и удельная энергия смачивания	100
6.3. Поднятие и опускание жидкости в капилляре и капиллярная энергия смачивания	101
6.4. Зависимость высоты подъёма и опускания жидкости в капилляре от его радиуса	103
6.5. Капиллярная свободная энергия смачивания	104
6.6. Капиллярная энтропия смачивания	104
6.7. Молярная площадь смачивания ²	105
6.8. Энергия и свободная энергия смачивания	106
6.9. Энтропия смачивания	107
6.10. Физическая адсорбция и капиллярная конденсация	107
6.10.1. Опытные данные	107
6.10.2. Внутренняя и свободная энергии адсорбата и жидкости	109
6.10.3. Давление насыщенного пара адсорбата	111
6.10.4. Термодинамические характеристики адсорбата при физической адсорбции	112
6.10.5. Термодинамические характеристики адсорбата при адсорбции газа нанопористым твёрдым веществом	114
7. Термодинамические свойства бинарных нанодисперсных растворов.....	117
7.1. Термодинамические свойства бинарного раствора	119
7.1.1. Термодинамические свойства идеального раствора	119
7.1.2. Термодинамические свойства смешения раствора и его компонентов	120
7.2. Термодинамические свойства бинарного нанодисперсного раствора	124
7.2.1. Изотерма удельной поверхностной энергии идеального бинарного раствора	124
7.2.2. Термодинамические свойства идеального нанодисперсного раствора	126
7.2.3. Термодинамические свойства смешения нанодисперсного раствора и его компонентов	127

7.2.4. Коэффициенты активности компонентов нанодисперсного раствора	128
7.2.5. Давление насыщенного пара нанодисперсного раствора	130
8. Термодинамические свойства коллоидно-дисперсных систем	133
8.1. Агрегатное состояние и размеры частиц дисперсной фазы	135
8.2. Взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой	135
8.3. Площадь межфазной поверхности дисперсная фаза/ дисперсионная среда	136
8.4. Поверхностная энергия коллоидно-дисперсной системы. Удельная межфазная энергия	137
8.5. Термодинамические условия самопроизвольного образования коллоидно-дисперсной смеси жидкость/жидкость	138
9. Равновесие химической реакции с участием нанодисперсных веществ	141
9.1. Закон действия масс. Константа равновесия и коэффициенты μ и γ химической реакции	143
9.1.1. Реакции восстановления оксида газом	145
9.1.2. Реакции между газовой фазой и конденсированными веществами	145
9.1.3. Реакции разложения конденсированного вещества с образованием газа	146
9.2. Термодинамические характеристики химической реакции	146
9.3. Связь термодинамических характеристик химической реакции с константой равновесия и коэффициентами μ и γ	149
9.4. Стандартные термодинамические характеристики химической реакции с участием нанодисперсных веществ	150
9.5. Константа равновесия химической реакции с участием нанодисперсных веществ	151
10. От энергии атомов твёрдого вещества к энергии атомов газа	157
10.1. Энергия массивного вещества	159
10.2. От энергии массивного вещества к энергии нанодисперсного вещества	159
10.3. От энергии нанодисперсного вещества к энергии агрегатов без “объёмных” атомов	160
10.4. От энергии агрегатов без „объёмных“ атомов к энергии атомов газа	163
10.5. От энергии атомов газа к энергии атомов твёрдого вещества	163
Заключение	165
Литература	167
Указатель	169