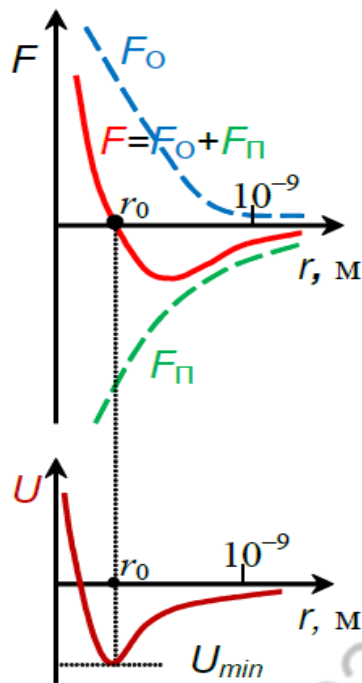


РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

При рассмотрении **реальных** газов необходимо учитывать **собственный объём молекул** и **силы межмолекулярного взаимодействия**.

Сила взаимодействия молекул – это равнодействующая сил притяжения $F_{\text{П}}$ и сил отталкивания $F_{\text{О}}$. На $r = r_0$ эти силы уравниваются и $F = 0$.

Потенциальная энергия взаимодействия молекул U **минимальна** в состоянии устойчивого равновесия при $r = r_0$.



Соотношение между U_{min} и kT является критерием

различных агрегатных состояний. U_{min} определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$). kT определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы теплового движения молекул.

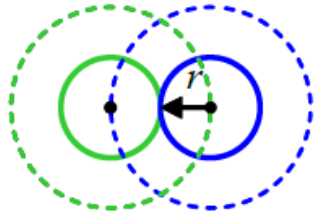
При $U_{\text{min}} \ll kT$ **вещество находится в газообразном состоянии**, т. к. тепловое движение молекул препятствует соединению (конденсации) молекул.

При $U_{\text{min}} \gg kT$ **вещество находится в твёрдом состоянии**, т. к. тепловой энергии недостаточно, чтобы "оторвать" молекулы друг от друга.

При $U_{\text{min}} \approx kT$ **вещество находится в жидком состоянии**, т. к. в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояния, превышающие r_0 .

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Внесём в уравнение состояния идеального газа $pV_\mu = RT$ поправки, учитывающие собственный объём молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.



Фактический объём реального газа будет $V_\mu - b$, где b – объём, занимаемый самими молекулами. Две молекулы радиуса r не могут сблизиться на расстояние меньше $2r$, следовательно, для центров двух молекул недоступен сферический объём радиуса $2r$. Этот объём b в восемь раз больше объёма одной молекулы и в расчёте на одну молекулу равен учетверённому объёму молекулы.

Учёт сил межмолекулярного притяжения осуществляется введением дополнительного давления p' на газ, называемого **внутренним давлением**,

$$p' = \frac{a}{V_\mu^2}, \text{ где } a \text{ – постоянная Ван-дер-Ваальса.}$$

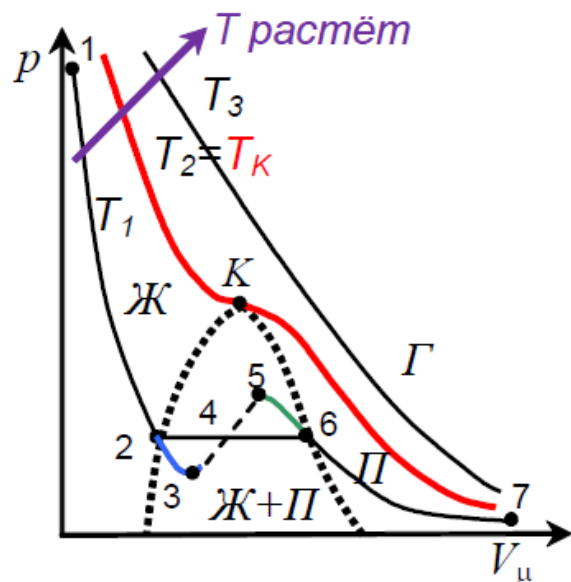
Уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа – **уравнение состояния реальных газов**: $(p + a/V_\mu^2)(V_\mu - b) = RT$. Для произвольной массы газа

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - vb) = vRT,$$

$$\text{где } v = \frac{m}{\mu}, \quad V = vV_\mu.$$

ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ (1)

Изотерма реального газа представляет собой зависимость молярного объема газа от давления при постоянной температуре.



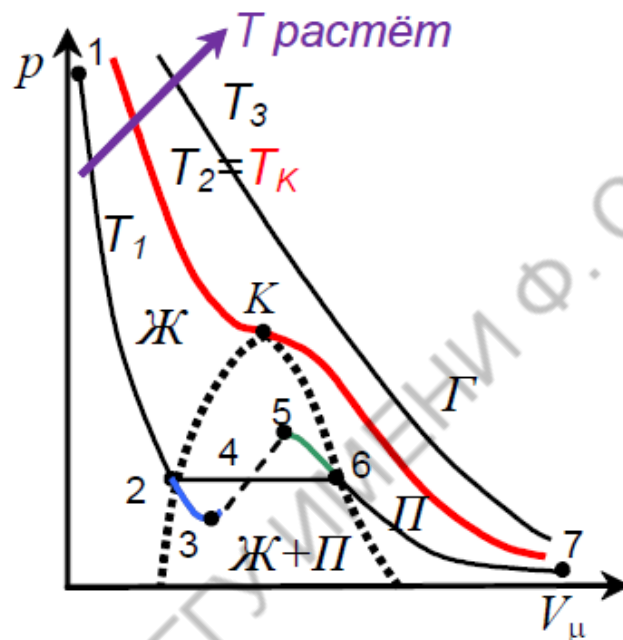
При некоторой температуре T_k – **критической температуре** – на изотерме появляется точка перегиба K – *критическая точка*. Соответствующие этой точке объём V_k и давление p_k называются **критическими**. Изотерма при T_k называется **критической изотермой**.

При $T < T_k$ уравнению Ван-дер-Ваальса соответствует кривая 1-2-3-4-5-6-7. Однако, на участке 5-3 сжатие вещества сопровождается уменьшением давления, следовательно в этой области вещество распадается на **две фазы** – жидкость и пар.

Фаза – это совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом термодинамическом состоянии

Истинные докритические изотермы реального газа имеют вид 1-2-6-7 и являются кривыми непрерывного перехода вещества из газообразного состояния (Γ) (участок 6-7) в жидкое (\mathcal{J}) (участок 2-1). Участок 6-2 соответствует равновесному сосуществованию жидкости и газа.

ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ (2)



Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется **паром** (Π), а пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным** ($\text{Ж} + \Pi$). Пар при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ при температурах $T > T_k$ не может быть превращён в жидкость ни при каком давлении (Γ).

При некоторых условиях могут быть реализованы **метастабильные** состояния 5–6 и 2–3. Участок 2–3 изображает **перегретую жидкость**, 5–6 – **пересыщенный пар**.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии теплового движения молекул ($C_V T$) и потенциальной энергии

межмолекулярного взаимодействия $\left(-\frac{a}{V_\mu}\right)$:
$$U_\mu = C_V T - \frac{a}{V_\mu}.$$

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (адиабатически, т. е. $\delta Q = 0$) и не совершает работы (так называемое расширение газа в вакуум, т. е. $\delta A = 0$), из первого начала термодинамики ($\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$) следует, что $U_1 = U_2$.

При адиабатическом расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не меняется.

Для **идеального** газа это означает $T_1 = T_2$ (температура не изменяется).

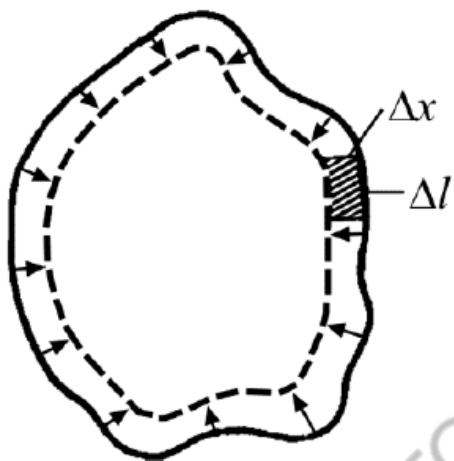
Для **реального** газа $U = C_V T - a/V$, поэтому $T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$.

Реальный газ при **адиабатическом** расширении в вакуум **охлаждается**.

ЖИДКОСТИ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Молекулы поверхностного слоя жидкости обладают бóльшей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, называемая **поверхностной энергией**, пропорциональна площади поверхности $\Delta E = \sigma \Delta S$, где σ – **поверхностное натяжение**.

Так как равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии, то жидкость при отсутствии внешних сил будет принимать такую форму, чтобы при заданном объёме она имела *минимальную поверхность*, т. е. форму шара.



Поверхностный слой жидкости аналогичен растянутой упругой плёнке, в которой действуют силы натяжения.

Пусть под действием сил поверхностного натяжения поверхность жидкости стянулась (см. рисунок), при этом силы, действующие на элемент Δl контура, совершают работу $\Delta A = f \Delta l \Delta x$, где f – сила поверхностного натяжения, действующая на единицу длины контура поверхности жидкости. Поскольку эта работа совершается за счёт уменьшения поверхностной

энергии $\Delta A = \Delta E$, то $\sigma = f$, т.е. **поверхностное натяжение** σ равно силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность.

Единица поверхностного натяжения – ньютон на метр (Н/м) или джоуль на квадратный метр (Дж/м²).

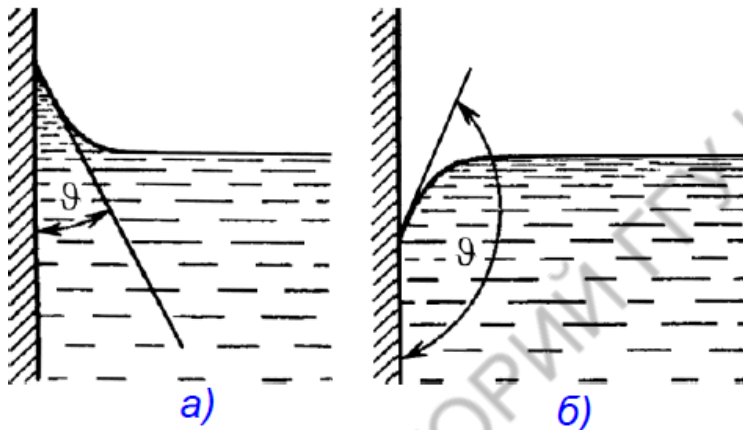
СМАЧИВАНИЕ

Смачиванием называется явление искривления свободной поверхности жидкости при соприкосновении жидкости с поверхностью твёрдого тела.

Поверхность жидкости, искривлённая на границе с твёрдым телом, называется **мениском**.

Линия, по которой мениск пересекается с твёрдым телом, называется **периметром смачивания**.

Явление смачивания характеризуется **краевым углом** ϑ между поверхностью твёрдого тела и мениском в точках их пересечения (в точках периметра смачивания).



Жидкость называется **смачивающей** твёрдое тело, если краевой угол острый:

$0 \leq \vartheta < \frac{\pi}{2}$ (рис. (а)) и **несмачивающей**,

если $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$ (рис. (б)).

Если $\vartheta = 0$, смачивание считается **идеальным (полным)**. Случай $\vartheta = \pi$ –

это **идеальное (полное) несмачивание**.

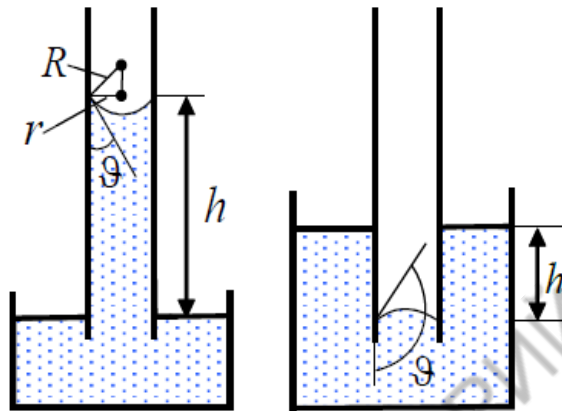
Если силы притяжения между молекулами твёрдого тела и жидкости больше, чем силы притяжения молекул жидкости друг к другу, то жидкость будет смачивающей. Если молекулярное притяжение в жидкости превышает силы притяжения молекул жидкости к молекулам твёрдого тела, то жидкость не смачивает твёрдое тело.

КАПИЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Капиллярами называются узкие цилиндрические трубки с диаметром менее миллиметра.

Капиллярностью называется явление изменения уровня жидкости в капиллярах.

Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h , при которой давление столба жидкости (**гидростатическое давление**) ρgh



уравновешивается избыточным давлением Δp

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh.$$

Высота поднятия (глубина опускания) жидкости в капилляре:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cos \vartheta,$$

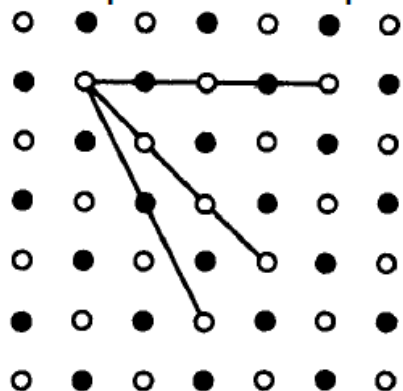
где ρ – плотность жидкости, r – радиус капилляра, R – радиус кривизны мениска, g – ускорение свободного падения.

Высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Твёрдые тела подразделяются на кристаллические и аморфные.

Кристаллические тела – это твёрдые тела, имеющие упорядоченное, периодически повторяющееся расположение частиц. Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трёх измерениях, называется **кристаллической решёткой**.



Точки, в которых расположены частицы называются **узлами** кристаллической решётки.

Характерной особенностью кристаллов является их **анизотропность** – зависимость физических свойств (упругих, механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических) от направления. Анизотропия кристаллов объясняется тем, что плотность частиц по разным направлениям не одинакова.

Если кристаллическое тело состоит из **единственного** кристалла, оно называется **монокристаллом**. Если твёрдое тело состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллических зёрен, оно называется **поликристаллом**. В поликристаллах анизотропия наблюдается только для отдельных мелких кристалликов.

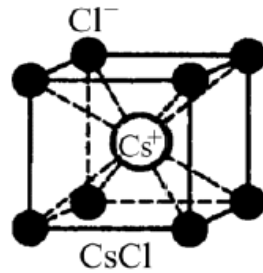
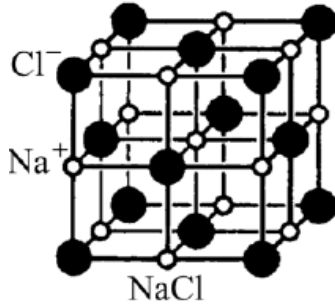
Твёрдые тела, физические свойства которых одинаковы по всем направлениям (изотропны), называются **аморфными**. Для аморфных тел, как и для жидкостей, характерен **ближний порядок** в расположении частиц, но, в отличие от жидкостей, **подвижность** частиц в них довольно мала.

Органические аморфные тела называются **полимерами** (полиэтилен).

ТИПЫ КРИСТАЛЛОВ

четыре типа: ионные, атомные, металлические, молекулярные.

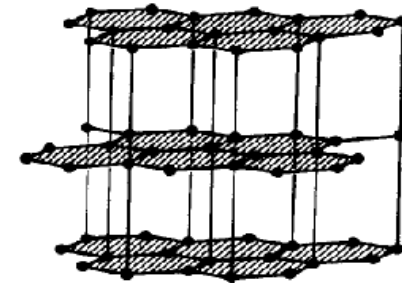
Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются поочерёдно ионы противоположного знака. Структуры решёток двух наиболее характерных ионных кристаллов – NaCl (решётка представляет собой две одинаковые гранецентрированные кубические решётки, вложенные друг в друга; в узлах одной из этих решёток находятся ионы Na^+ , в узлах другой – ионы Cl^-) и CsCl (кубическая объёмно-центрированная решётка – в центре каждой ячейки находится ион).



Атомные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются нейтральные атомы, удерживающиеся в узлах решётки **ковалентными связями.**

Пример атомных кристаллов – алмаз и графит.

В алмазе каждый атом углерода связан с четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдра. В графите атомы углерода упакованы в плоские слои, связанные между собой ван-дер-ваальс. силами.



Металлические кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются положительные ионы металла.

Молекулярные кристаллы. В узлах кристаллической решётки располагаются нейтральные молекулы вещества (например, парафин, лёд и т. д.)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Внутренняя энергия моля твёрдого тела: $U_{\mu} = 3N_A kT = 3RT$

где N_A – число Авогадро, R – молярная газовая постоянная.

Молярная теплоёмкость твёрдого тела:

$$C_V = \frac{dU_{\mu}}{dT} = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad \text{– закон Дюлонга и Пти –}$$

молярная теплоёмкость химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова (равна $3R$) и не зависит от температуры.

Если твёрдое тело является химическим соединением (например, NaCl), то число частиц в моле равно nN_A , где n – число атомов в молекуле (для NaCl число частиц в моле равно $2N_A$, поскольку в одном моле NaCl содержится N_A атомов Na и N_A атомов Cl).

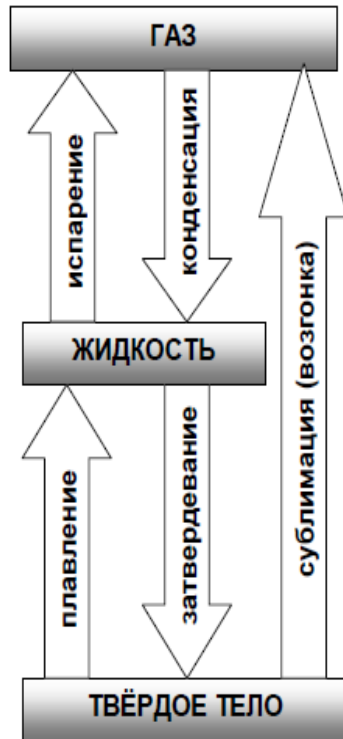
Молярная теплоёмкость **твёрдых химических соединений**:

$$C_V = 3nR = 25 \cdot n \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

т. е. равна сумме атомных теплоёмкостей элементов, составляющих это соединение.

Отклонения от закона Дюлонга и Пти (особенно при низких температурах) объясняются исходя из квантовых представлений.

ИЗМЕНЕНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ



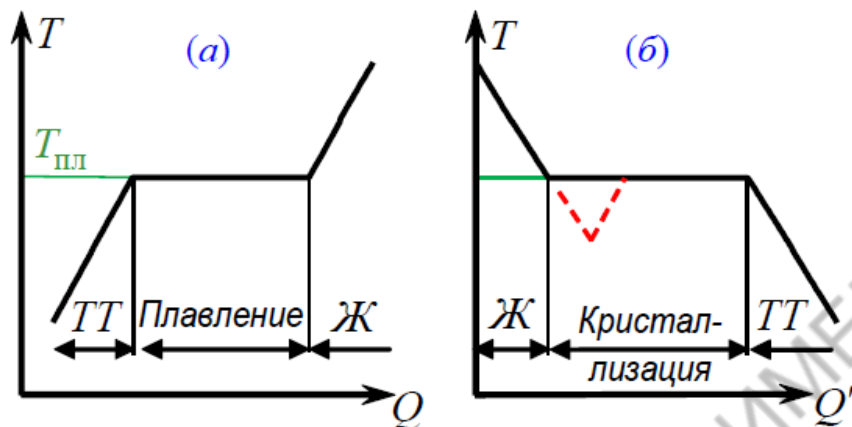
И в жидкостях, и в твёрдых телах всегда есть некоторое число молекул, энергия которых достаточна для преодоления притяжения к другим молекулам, и которые способны покинуть поверхность жидкости или твёрдого тела. Такой процесс для жидкости называется **испарением** (или **парообразованием**), для твёрдых тел – **сублимацией** (или **возгонкой**).

Конденсацией называется переход вещества вследствие его охлаждения или сжатия из газообразного состояния в жидкое.

Если число молекул, покидающих жидкость за единицу времени через единичную поверхность, равно числу молекул, переходящих из пара в жидкость, то наступает **динамическое равновесие** между процессами испарения и конденсации. **Пар**, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

ПЛАВЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Плавлением называется переход вещества из кристаллического (твёрдого) состояния в жидкое. Плавление происходит при **определённой**, возрастающей с увеличением внешнего давления, **температуре плавления** $T_{\text{пл}}$.



В процессе плавления теплота Q , сообщаемая веществу, идёт на совершение *работы по разрушению кристаллической решётки*, и поэтому $T_{\text{пл}} = \text{const}$ (рис. (а)) до расплавления всего кристалла.

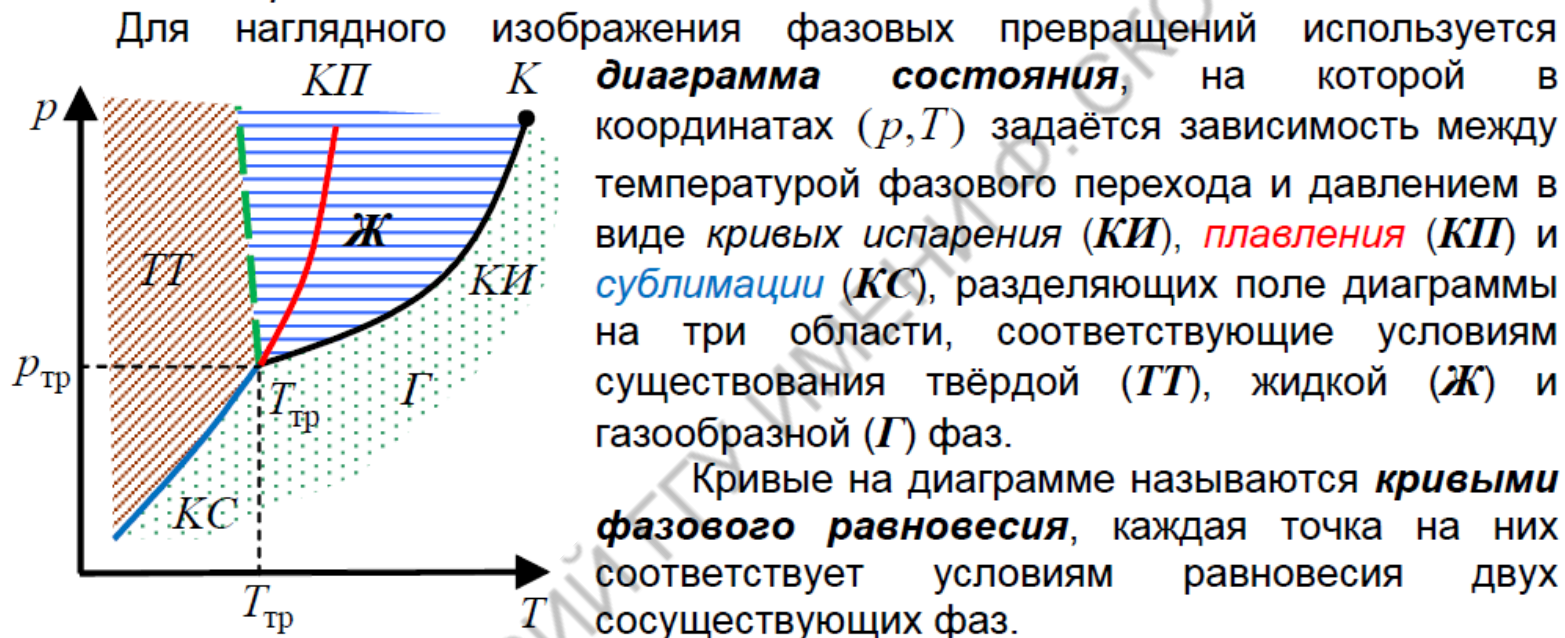
Количество теплоты L , необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется **удельной теплотой плавления**.

Если жидкость охлаждать, то процесс пойдёт в обратном направлении (рис. (б)), Q' – количество теплоты, отдаваемое телом при кристаллизации): сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной $T_{\text{пл}}$, начинается **кристаллизация**.

Для кристаллизации вещества необходимо наличие **центров кристаллизации** – кристаллических зародышей, которыми могут быть как кристаллики образующегося вещества, так и любые инородные включения. Если в чистой жидкости нет центров кристаллизации, то она может быть охлаждена до температуры, меньшей температуры кристаллизации, образуя при этом **переохлаждённую жидкость** (рис. (б) – пунктир).

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Если система является **однокомпонентной**, т.е. состоящей из химически однородного вещества или его соединения, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния.



Тройной точкой называется точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и давление $p_{тр}$) **одновременного равновесного сосуществования трёх фаз вещества**.

Тройная точка воды соответствует температуре 273,16 К (или 0,01°C по шкале Цельсия) и является **основной реперной точкой** для построения термодинамической температурной шкалы.

УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса: $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$ позволяет

определить наклоны кривых равновесия.

Здесь L – теплота фазового перехода (например, в случае плавления – удельная теплота плавления); $(V_2 - V_1)$ – изменение объёма вещества при переходе его из первой фазы во вторую; T – температура перехода (например, в случае плавления – температура плавления $T_{\text{пл}}$).

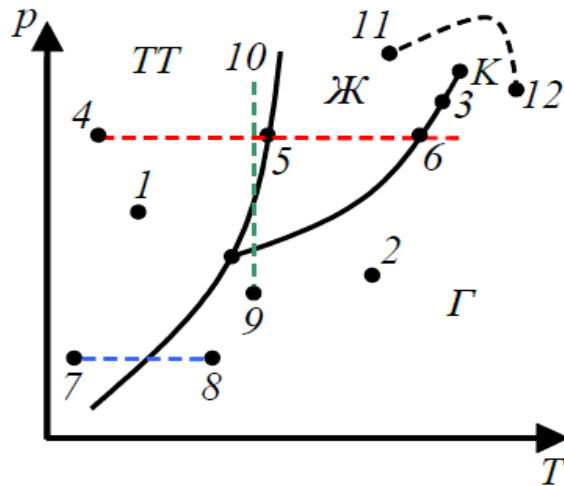
Поскольку L и T всегда положительны, то **наклон** кривой равновесия определяется знаком $(V_2 - V_1)$. Так при испарении и сублимации объём всегда возрастает, то $dp/dT > 0$.

При плавлении у большинства веществ объём возрастает, следовательно $dp/dT > 0$, т. е. увеличение давления приводит к повышению температуры плавления (сплошная красная линия КП на рисунке).

Для некоторых веществ (вода, Ge, чугун) объём жидкой фазы меньше объёма твёрдой фазы, т.е. $dp/dT < 0$; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления (штриховая зелёная линия на рисунке).

АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Диаграмма состояния, позволяет судить, в каком состоянии находится данное вещество при определённых p и T , а также какие фазовые переходы будут происходить в том или ином процессе.



Например, при условиях, обозначенных: точкой 1 – вещество в твёрдом состоянии (TT); 2 – в газообразном ($Г$); 3 – одновременно в жидком ($Ж$) и газообразном.

При **изобарном нагреве 4–5–6** в точке 5 начинается плавление, в точке 6 – кипение.

При **изобарном нагреве 7–8** твёрдое тело превращается в газ, минуя жидкую фазу.

При **изотермическом сжатии 9–10** вещество пройдёт три состояния: газ–жидкость–кристалл.

Кривая испарения заканчивается критической точкой (K). Поэтому возможен

непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное, и обратно, в обход критической точки без пересечения кривой испарения (переход 11–12), т. е. такой *переход, который не сопровождается фазовыми превращениями.*

Это возможно потому, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным (оба эти состояния, например, являются изотропными).

Переход же кристаллического состояния в жидкое или газообразное может быть *только скачкообразным* (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации *не могут обрываться*, как это имеет место для кривой испарения в критической точке.

Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации идёт в точку, где $p = 0$ и $T = 0$.