

## 11 Реальные газы, жидкости и твердые тела.

### 11.1 Введение

**Def.** Газ, для описания свойств которого необходимо учитывать собственный объем молекул и силы взаимодействия между ними, называется реальным.

Какие особенные свойства были связаны с понятием идеального газа? Например идеальный газ можно сжать в точку, при этом он останется газом. Реальные же газы при сжатии будут переходить в жидкое состояние. Поэтому чаще всего реальные газы называют парами, нам будет удобнее(привычнее) рассматривать пары воды.

Температуры кипения некоторых газов, т.е. температуры при которых газы переходят в жидкое состояние:

Название газа	Химическое обозначение	Температура кипения( $^{\circ}C$ )
Азот	$N_2$	-195,4
Водород	$H_2$	-253,0
Гелий	$He_2$	-268,8
Кислород	$O_2$	-182,8

Первым смог получить газ в жидком состоянии английский физик Фарадей в середине 19 века, он получил жидкий аммиак, хлор и углекислый газ.

В дальнейшем мы будем использовать понятия "газа" и "пара". Эти термины возникли в те времена, когда считалось, что пар может быть превращен в жидкость, а газ нет. После того, как все газы были сконденсированы, между этими терминами не осталось никакой разницы.

### 11.2 Парообразование и конденсация жидкости

Молекулярно-кинетическая теория позволяет не только понять, почему вещество может находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях, но и объяснить процесс перехода вещества из одного состояния в другое

**Def.** Процесс парообразования может быть двух видов: испарение и кипение.

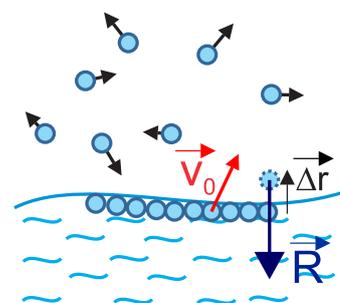
**Def.** Испарение - процесс парообразования с поверхности жидкости

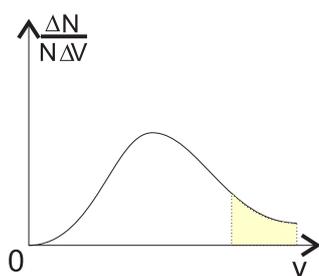
Но откуда в жидкости быстрые молекулы? Согласно распределению Максвелла в веществе всегда найдутся такие молекулы:

При любой температуре в жидкости есть молекулы, кинетическая энергия которых больше средней потенциальной энергии взаимодействия молекул. Эти молекулы и покидают жидкость.

$$\frac{m_0 v^2}{2} \geq \bar{U}_0$$

Поскольку быстрые молекулы вылетая из жидкости забирают с собой часть энергии, то средняя кинетическая энергия молекул в жидкости уменьшается, а следовательно уменьшается и температура жидкости.





Но чтобы вылететь, молекуле необходимо совершить работу против сил притяжения других молекул, которые остаются в жидкости. Эта работа совершается за счет кинетической энергии молекулы, и поэтому ее скорость также уменьшается.

*Средняя кинетическая энергия молекул пара равна средней кинетической энергии молекул жидкости и следовательно температура жидкости и пара над ней одинаковы в теплоизолированной системе.*

От чего зависит скорость испарения?

1. Температуры жидкости - чем больше температура тем большее число молекул (см. распределение Максвелла) будет обладать достаточной кинетической энергией, чтобы совершить работу по выходу из жидкости.
2. Рода жидкости - у разных жидкостей разная средняя потенциальная энергия взаимодействия
3. Площади поверхности - чем больше площадь, тем большее число молекул будет иметь возможность покинуть жидкость.

### 11.2.1 Конденсация

Вылетевшая с поверхности жидкости молекула принимает участие в хаотическом движении молекул пара. Беспорядочно двигаясь, она может навсегда удалиться от поверхности, но может и вернуться.

**Def.** Конденсация - процесс возврата молекул пара в жидкость.

Конденсация происходит одновременно с испарением, и скорость конденсации зависит от концентрации молекул пара.

### 11.2.2 Испарение твердых тел

Испаряются не только жидкости, но и твердые тела. Молекулы, которые расположены у поверхности твердого тела и имеют достаточную кинетическую энергию, способны покинуть тело.



**Def.** Процесс перехода вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное называется возгонкой или сублимацией

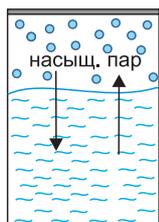
**Def.** Процесс перехода вещества из газообразного состояния в твердое называется десублимацией.

С возгонкой мы встречаемся в быту. Например, если влажное белье повесить на морозе, то вода замерзает, а затем лед испаряется и белье высыхает.

Возгонка происходит, когда испаряется сухой лед.

Для сублимации необходимо создать специальные условия. Сублимацию часто используют в пищевой промышленности. Например растворимый кофе является сублимированным.

### 11.2.3 Равновесие между жидкостью и паром



Рассмотрим закрытый сосуд. Сделаем так, что температура жидкости поддерживается постоянной. В этом случае энтропия и скорость испарения не меняется.

$$\begin{aligned} T &= const \\ S &= const \end{aligned} \Rightarrow \frac{\Delta N_{\text{исп}}}{\Delta t} = const$$

$$N_{\text{пара}} \uparrow \Rightarrow \frac{\Delta N_{\text{конд}}}{\Delta t} \uparrow$$

Тогда через некоторое время

$$\frac{\Delta N_{\text{исп}}}{\Delta t} = \frac{\Delta N_{\text{конд}}}{\Delta t}$$

**Def.** В закрытом сосуде в конце концов устанавливается равновесное состояние, при котором число молекул, покидающих жидкость равно числу молекул пара, возвращающихся за то же время в жидкость. Такое равновесие называется динамическим.

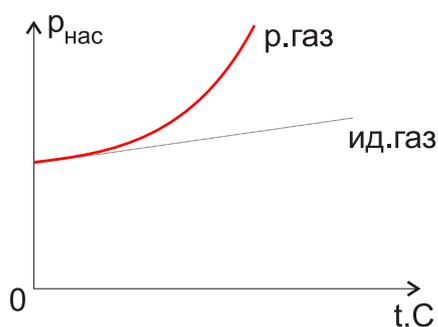
**Def.** Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью называется насыщенным.

Это название подчеркивает то, что в данном объеме при данной температуре не может находиться большее количество пара.

*Насыщенный пар при данной температуре имеет наибольшую плотность и создает наибольшее давление.*

*Ненасыщенный пар вплоть до насыщения описывается уравнением Клапейрона-Менделеева. Т.е. ненасыщенный пар можно считать идеальным газом.*

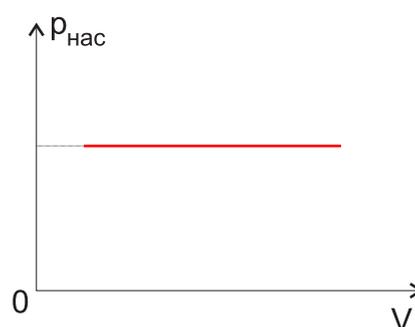
Свойства насыщенного пара:



$$p = nkT$$

$$T \uparrow \Rightarrow \frac{\Delta N_{\text{исп}}}{\Delta t} \uparrow$$

$$\Rightarrow n_{\text{пара}} \uparrow \Rightarrow p \uparrow$$



$$p = nkT, T = const$$

$$V \downarrow \Rightarrow n_{\text{пара}} \uparrow \Rightarrow \frac{\Delta N_{\text{конд}}}{\Delta t} \uparrow$$

$$\Rightarrow n_{\text{пара}} \downarrow \Rightarrow p = const = p_{max}$$

Давление насыщенного пара растет быстрее давления идеального газа. При нагревании жидкости с паром в закрытом сосуде часть жидкости превращается пар. С ростом температуры увеличивается скорость испарения, следовательно увеличивается плотность пара. Так продолжается до тех пор, пока скорость конденсации не уравнивает процесс испарения. В результате согласно основному уравнению МКТ  $p = nkT$  давление газа растет не только за счет увеличения температуры, но и за счет увеличения концентрации.

Таким образом основное отличие насыщенного пара от идеального газа заключается в том, что масса насыщенного пара меняется при нагревании.

В случае же изотермического сжатия насыщенного пара, при увеличении концентрации, пар на мгновение становится пересыщенным, и следовательно увеличивается скорость концентрации, которая возвращает газ в насыщенное состояние, т.е. к прежней концентрации. Таким образом ни температура ни концентрация насыщенного пара не меняется, а следовательно и давление остается неизменным.

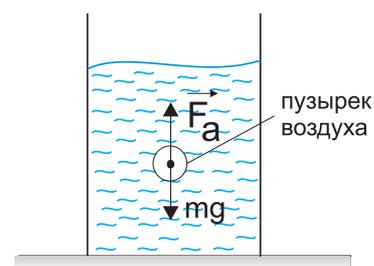
#### 11.2.4 Кипение

**Def.** Кипение - парообразование, происходящее во всем объеме жидкости

Жидкость начинает кипеть при определенной температуре. Температуре кипения соответствует следующее условие:

$$F_A \approx mg$$

Разберем более подробно механизм кипения. На неоднородностях, обычно стенках сосуда, растворенном воздухе, флуктуациях плотности, возникают пузырьки пара. При повышении температуры давление в них увеличивается и когда сила Архимеда становится больше силы тяжести, пузырек начинает всплывать.



Всплывая, он попадает в более холодные слои жидкости. Температура в пузырьке понижается, пузырек *схлопывается*. Это можно слышать при закипании.

Т.о. испарение во всех слоях жидкости (пузырек дойдет до поверхности не схлопнувшись) произойдет тогда, когда жидкость прогреется по всему объему. Шум при этом прекращается и начинается "булькание жидкость закипела (пузырьки у поверхности больше, меняется частота звука).

Очевидно, при кипении давление паров, образующихся внутри пузырьков у дна сосуда, таково, что пузырьки могут расширяться, преодолевая атмосферное давление, а также давление столба воды.

**Def.** Кипение происходит при такой температуре, когда давление насыщенных паров сравнивается с давлением внутри жидкости. Эту температуру принято называть температурой кипения.

$$p_{\text{пара}} = p_A + \rho gh + p_{\text{Лапласовское}}$$

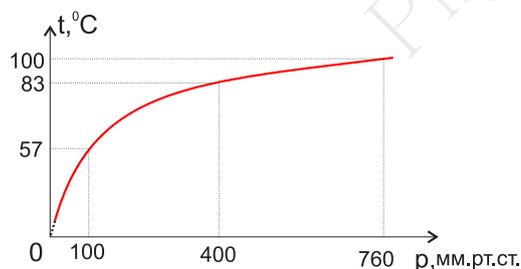
Как зависит температура кипения от давления?

*Чем больше внешнее давление, тем больше температура кипения.*

$$t_{\text{кип}} = f(p, \text{рода в-ва, центров закипания})$$

Чем больше внешнее давление, тем больше должна быть температура у паров, чтобы пузырек не схлопнулся. Таким образом

*Температура пара кипящей жидкости есть температура кипения.*



При подъеме в горы атмосферное давление уменьшается, поэтому уменьшается температура кипения. На высоте 7134 м вода кипит при температуре 70°C. Сварить, например, мясо в этих условиях невозможно.

На рисунке приведен график зависимости температуры кипения воды от внешнего давления. Понятно, что эта кривая является одновременно и кривой, выражающей зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры.

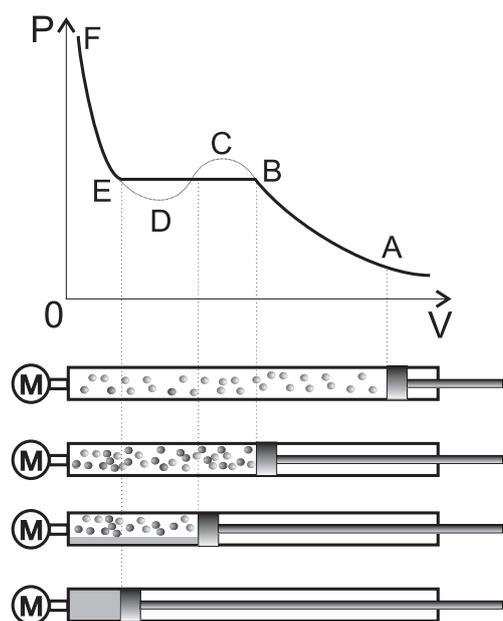
## 11.3 Изотерма реального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Для более детального выяснения условий, при которых возможны взаимные превращения газа и жидкости, недостаточно простых наблюдений за испарением жидкости.

Нужно внимательно проследить за изменением давления реального газа в зависимости от его объема при различных температурах.

Пусть в цилиндре под поршнем находится реальный газ. Будем его медленно сжимать, при этом мы совершаем работу над газом, вследствие чего внутренняя энергия газа должна увеличиться.

Будем сжимать газ изотермически, т.е. очень медленно.



В начале опыта, при достаточно большом объеме, давление газа будет расти в соответствии с законом Бойля-Мариотта, а затем при увеличении давления наблюдаются небольшие отклонения от этого закона.

$$pV = const$$

Газ будет ненасыщенным. Данная зависимость изображена кривой **AB**.

При дальнейшем уменьшении объема, начиная с точки **B** давление в цилиндре перестает меняться. В этом случае часть газа сконденсировалась. А над жидкостью находится насыщенный пар.

Продолжая сжимать содержимое цилиндра, увидим, что количество жидкости увеличивается. Давление при этом будет оставаться постоянным до тех пор, пока жидкость не заполнит все пространство под поршнем. Данная зависимость указана прямой **BE**.

В дальнейшем при незначительном уменьшении объема давление очень резко возрастает, это объясняется тем, что жидкости малосжимаемы.

Так как рассмотренный процесс происходил при постоянной температуре, график **ABEF**, изображающий зависимость давления от объема, называют изотермой реального газа.

### 11.3.1 Уравнение Ван-дер-Ваальса

В 1873 году голландский физик И.Ван-дер-Ваальс показал, что согласие результатов теории и эксперимента в области высоких давлений и низких температур оказывается значительно лучшим, если учесть, что молекулы не только отталкиваются при соударениях, но еще и притягиваются друг к другу сравнительно слабыми силами на расстояниях, сравнимых с размерами молекул.

При выводе уравнения В-д-В необходимо таким образом учесть две вещи: взаимодействие молекул и их собственный объем.

#### 1. Учет взаимодействия

При приближении некоторой молекулы к стенке сосуда все остальные молекулы газа оказываются по одну сторону от нее и равнодействующая всех сил притяжения оказывается направлена от стенки сосуда внутрь газа. В результате давление на стенки сосуда уменьшается.

$$p = p_{ид} - \Delta p \quad \Rightarrow \quad p_{ид} = p + \Delta p$$

Уменьшение импульса, переданного молекулой при ударе о стенку, пропорционально силе притяжения со стороны ближайших соседей, т.е. пропорционально концентрации молекул. Тогда для реального газа получим:

$$p + \Delta p = nkT$$

Поскольку сила, действующая на одну молекулу, пропорциональна концентрации окружающих молекул, а суммарное давление также пропорционально концентрации, то дополнительное давление будет пропорционально квадрату концентрации:

$$F_1 \sim n \quad F_{\text{всех}} \sim n^2 \sim \frac{1}{V^2}$$

$$\Delta p \sim F_{\text{всех}} \sim \frac{1}{V^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta p = \frac{a}{V^2}$$

Тогда для одного моля газа получаем:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{V}$$

2. Вторая поправка должна учесть тот факт, что при любых, даже сколь угодно больших давлениях объем газа не может стать равным нулю. Примем молекулы за твердые шарики диаметром  $d$ .

Тогда молекулы реального газа перемещаются не в объеме сосуда  $V$ , а в уменьшенном объеме

$$V' = V - b$$

где  $b$  - так называемый "запрещенный" объем он равен

$$b = \frac{4}{3}\pi d^3 \frac{N}{2} = \frac{2\pi}{3} N d^3$$

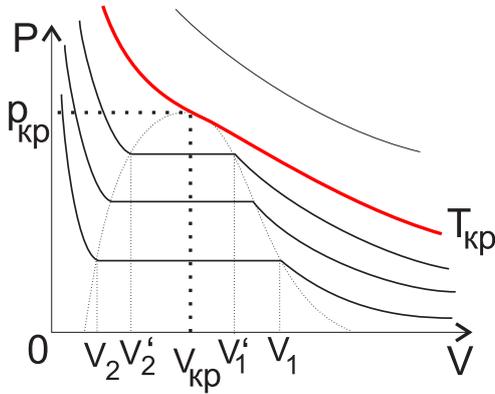
В итоге получаем уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля вещества:

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

Если построить кривую зависимости давления от объема, то кривая В-д-В будет отличаться от экспериментальной кривой, появятся участки **BCDE**. Уравнение В-д-В описывает еще и метастабильные состояния пересыщенного пара (участок **BC**) и перегретой жидкости (участок **DE**). При этом промежуточные состояния не могут быть получены никаким способом.

## 11.4 Критическое состояние.

Если построить изотермы реального газа при различных температурах, то увидим, что чем выше температура тем при меньшем объеме начинается конденсация.



Поскольку при высокой температуре молекулы движутся быстрее и необходима большая плотность газа, чтобы силы притяжения могли удержать молекулы рядом друг с другом.

Второе это то, что когда весь газ конденсируется, жидкость при большей температуре будет занимать больший объем, поэтому горизонтальный участок становится меньше с увеличением температуры. Тогда понятно, что при некоторой температуре весь газ никогда не перейдет в жидкое состояние, т.е. на графике исчезнет горизонтальный участок.

**Def.** Критическая температура - это такая температура выше которой пар не может быть превращен в жидкость при любых очень высоких давлениях.

При критической температуре исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром.

Каждое вещество обладает своей критической температурой:  $\text{CO}_2$   $31^\circ\text{C}$ , а у воды  $374^\circ\text{C}$ .

Критическое состояние характеризуется:

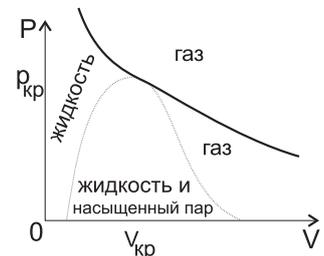
- Критической температурой  $T_{\text{кр}}$
- Критическим объемом  $v_{\text{кр}}$
- Критическим давлением  $p_{\text{кр}}$

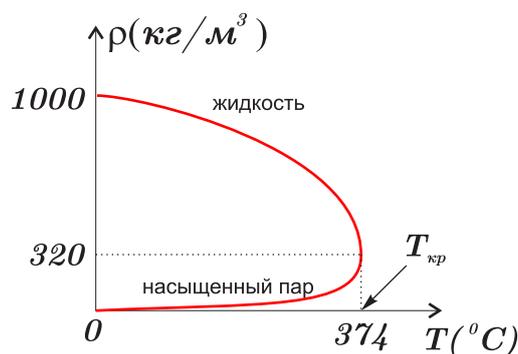
*В критическом состоянии жидкость имеет максимальный объем, а насыщенный пар максимальное давление.*

На рисунке справа указана диаграмма равновесных состояний. Она получается путем соединения концов горизонтальных участков. В результате получается три области: жидкости, газа и область равновесия жидкости с насыщенным паром.

Зависимость плотности от температуры

Если на одном рисунке начертить кривые зависимости плотности жидкости и ее насыщенного пара от температуры, то для жидкости кривая пойдет вниз, а для пара вверх.





Температура(°C)	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ (кг/м <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{пара}}$ (кг/м <sup>3</sup> )
15	1000	0,073
50	998	0,083
100	960	0,597
200	860	7,84
300	700	46,9
374	320	320

При критической температуре плотность жидкости становится равной плотности пара.

**NB!:** [Опыты по изучению критического состояния](#) выполнил в 1863 году русский физик М.П. Авенариус.

## 11.5 Сжижение газов

Любой газ можно превратить в жидкость простым сжатием, если его температура ниже критической.

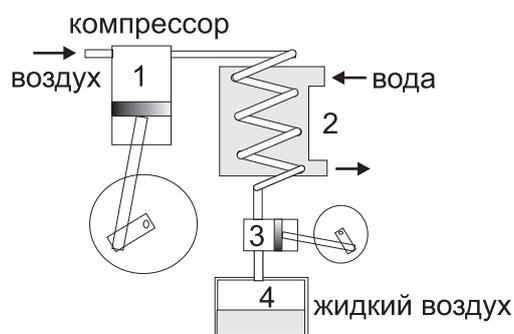
Поэтому деление веществ на жидкости и газы в значительной мере условно. Те вещества, которые мы привыкли называть газами, просто имеют очень низкие критические температуры, а жидкости наоборот имеют большие критические температуры.

Первый газ (аммиак) был обращен в жидкость в 1799 году. В дальнейшем больших успехов в сжижении газов достиг английский физик М.Фарадей, который сжижал газы путем их одновременного сжатия и охлаждения.

Ко второй половине 19 века из всех известных газов остались не обращенными в жидкость только шесть - водород, кислород, азот, оксид азота, оксид углерода и метан - их называли постоянными газами. Трудности с сжижением этих газов заключались в том, что критические температуры этих газов были очень малы.

В современных промышленных установках значительное охлаждение достигается путем адиабатического расширения газа. Расширяющийся газ совершает работу перемещая поршень или вращая турбину.

Воздух поступает в компрессор 1, где сжимается до большого давления( 10атм). Нагретый при сжатии воздух охлаждается в теплообменнике 2



проточной водой и поступает в цилиндр 3. Здесь он расширяясь, совершает работу, толкая поршень и охлаждается настолько сильно, что конденсируется и поступает в сосуд 4.

### 11.5.1 Хранение жидких газов

Жидкий воздух при нормальном атмосферном давлении будет кипеть и достаточно быстро испарится. Чтобы сохранить воздух в жидком состоянии нужно воспрепятствовать теплообмену с окружающей средой.

С этой целью жидкий газ помещают в сосуд Дьюара. Сосуд Дьюара устроен, как обычный термос. У сосудов Дьюара узкое горлышко, которое оставляют открытым при хранении жидких газов. Жидкий газ постепенно испаряясь, оставляет жидкость все время холодной, т.е. испарение поддерживает температуру сжиженного газа. В хорошем сосуде Дьюара жидкий газ может храниться неделями.

#### Применение жидких газов:

1. ракеты-носители
2. холодильники
3. получение удобрений
4. получение пламени высокой температуры
5. транспортировка газов
6. изменение свойств веществ: сверхпроводимость, сверхтекучесть и т.д.



## 11.6 Влажность воздуха. Измерение влажности.

Водяной пар в воздухе, несмотря на огромные поверхности океанов, морей, озер и рек, не является насыщенным, атмосфера - "открытый сосуд".

Перемещение воздушных масс приводит к тому, что в одних местах нашей планеты в данный момент испарение воды преобладает над конденсацией, а в других наоборот.

Содержание водяного пара в воздухе - его влажность - характеризуются рядом величин.

### 1. Парциальное давление водяного пара

Атмосферный воздух представляет собой смесь различных газов и водяного пара. Каждый из газов вносит свой вклад в суммарное давление, производимое воздухом на тела.

Парциальное давление водяного пара принимают за один из показателей влажности воздуха. Его выражают в единицах давления, либо Паскалях или миллиметрах ртутного столба.

**Def.** Парциальное давление водяного пара принято называть упругостью водяных паров.

### 2. Абсолютная влажность

**Def.** Абсолютная влажность - плотность водяного пара содержащегося в воздухе, выраженная в граммах на кубический метр.

$$\rho : [\rho] = \frac{\Gamma}{\text{м}^3}$$

Таким образом абсолютная влажность показывает сколько граммов водяного пара содержится в  $1\text{м}^3$  воздуха.

Абсолютная влажность и парциальное давление связаны уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \boxed{p = \frac{\rho}{M}RT}$$

Полезно помнить, что молярная масса воды  $M = 18\text{г/моль}$  и *при данной температуре парциальное давление прямопропорционально плотности водяного пара.*

### 3. Относительная влажность

Знание парциального давления водяного пара или абсолютной влажности ничего не говорит о том, насколько водяной пар далек от насыщения. А именно от этого зависит интенсивность конденсации и испарения воды.

Относительная влажность показывает насколько водяной пар при данной температуре близок к насыщению.

**Def.** Относительной влажностью называют выраженное в процентах отношение плотности водяных паров к плотности насыщенных паров при той же температуре.

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_{\text{нас}}} \cdot 100\% = \frac{p}{p_{\text{насыщ}}} \cdot 100\%$$

Последние равенство можно получить используя уравнение К-М.

### 11.6.1 Точка росы

При охлаждении влажного воздуха при постоянном давлении его относительная влажность повышается:

$$p = \text{const} = \frac{(\rho \uparrow)}{M} R(T \downarrow)$$

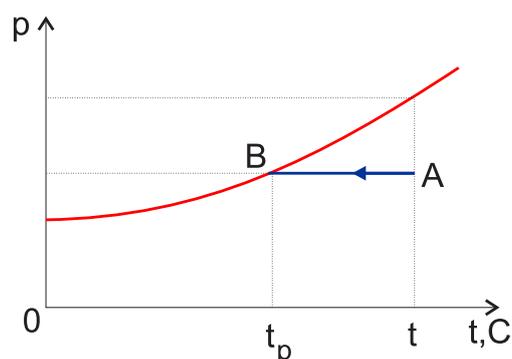
Следовательно при этом пар будет приближаться к насыщению.

**Def.** Температура при которой водяные пары в воздухе конденсируются (т.е. водяной пар становится насыщенным) называется точкой росы.

В природе при этом наблюдается такое явление, как выпадение росы. На поверхностях растений и любых предметов появляются капельки воды.

Точка росы также характеризует влажность воздуха.

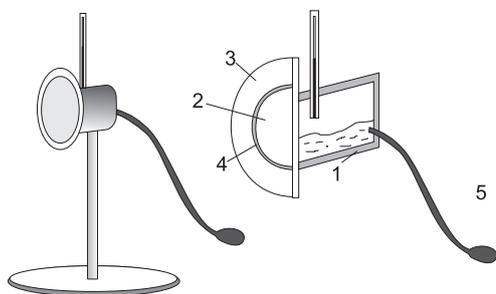
Если построить график зависимости давления от температуры, то горизонтальная линия соответствующая охлаждению при постоянном давлении пересечет график давления насыщенного пара при некоторой температуре, которая и является точкой росы.



### 11.6.2 Измерение влажности

#### Гигрометр

Гигрометр представляет собой металлическую коробку 1, передняя стенка 2 которой хорошо отполирована.



Коробка окружена полированным кольцом, отделенным от нее теплоизолирующей прокладкой. Коробка соединена с резиновой грушей 5.

Внутри коробки наливают легко испаряющуюся жидкость - эфир и вставляют термометр. Продувая через коробку воздух с помощью груши, вызывают сильное испарение и быстрое охлаждение коробки. По термометру замечают температуру, при которой появляются капельки росы на полированной поверхности 2, так как появление росы указывает, что водяной пар рядом с этой

поверхностью стал насыщенным.

$$\begin{array}{l} t = 20^\circ\text{C} \\ t_{\text{росы}} = 15^\circ\text{C} \end{array} \quad \begin{array}{l} p_{\text{нас}} = 2,33\text{кПа} \\ p = 1,71\text{кПа} \end{array} \quad \Rightarrow \quad \varphi = \frac{1,71\text{кПа}}{2,33\text{кПа}} \cdot 100\% = 73,3\%$$

## Психрометр

От греческих слов *psychros* - холодный и *metreo*- измеряю.

Психрометр состоит из 2-х термометров. Резервуар одного из них остается сухим. А резервуар другого окружен влажной тканью. Вода испаряется и благодаря этому влажный термометр показывает меньшую температуру, чем сухой..



Чем больше относительная влажность воздуха, тем менее интенсивно идет испарение и тем меньше разность показаний термометров. При относительной влажности равной 100%, вода вообще не будет испаряться и показания обоих термометров будут одинаковыми.

С точки зрения энергии показания влажного термометра перестанут уменьшаться в тот момент, когда тепло потерянное термометром за счет испарения воды с поверхности ткани, будет компенсировано теплом, поступившем из окружающего воздуха.

По разности температур по специальным психометрическим таблицам можно определить относительную влажность воздуха.

## 11.7 Поверхностная энергия. Задачи.

### 11.7.1 Введение

В окружающем нас мире наряду с тяготением, упругостью и трением действует еще одна сила на которую мы обычно не обращаем внимания. Сила эта сравнительно невелика, тем не менее мы ничего не можем сделать с какой-либо жидкостью без того, чтобы не привести в действие эти силы.

Наиболее характерная особенность, отличающая жидкость от газа, состоит в том, что жидкость на границе с газом или паром образует *свободную поверхность*.

Рассмотрим явления, связанные с существованием у жидкости свободной поверхности - так называемые поверхностные явления. Проще всего уловить характер поверхностного натяжения, наблюдая за образованием капли. Капля постепенно растет, образуется сужение и капля отрывается. Не нужно много фантазии, чтобы представить, что вода как бы заключена в эластичный мешочек. В действительности, конечно никакого мешочка нет, но сам поверхностный слой воды ведет себя как растянутая эластичная пленка.

На поверхность воды можно осторожно положить иголку или лезвие бритвы. Поверхностная пленка прогнется и не даст игле утонуть. По той же причине легкие водомерки могут быстро скользить по поверхности воды и не тонуть.

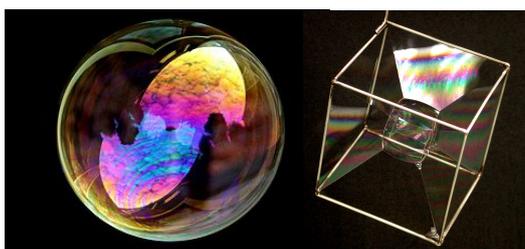
Прогиб пленки не позволяет выливаться воде, осторожно налитой в достаточно частое решето. Ткань - тоже решето, образованное переплетением нитей. Поверхностное натяжение препятствует просачиванию воды сквозь ткань, и поэтому она не промокает насквозь мгновенно.

Все эти наблюдения позволяют сделать следующий вывод:

*Поверхностный слой жидкости находится в упругом состоянии.*

### 11.7.2 Поверхностная энергия.

Вспомним как выдуваются мыльные пузыри. Известно, что мыльный пузырь имеет почти правильную сферическую форму.



Если перестать выдувать пузырь, то он самопроизвольно сокращается и его поверхность уменьшается.

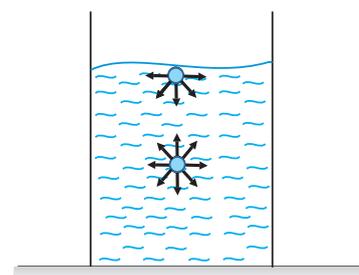
Вспомним, что капельки росы тоже принимают форму почти правильных шариков. *Из геометрии известно, что шар имеет наименьшую площадь поверхности из всех тел равного объема.*

Как можно объяснить все эти эффекты? Все дело в том, что *молекулы на поверхности и в глубине жидкости*

*находятся в разных условиях.*

Молекула внутри жидкости взаимодействует с соседями, которые окружают ее со всех сторон. Равнодействующая всех сил при этом равна нулю и молекулы в жидкости находятся на некотором расстоянии  $r_0$  друг от друга.

А над поверхностью находится пар, плотность которого много меньше плотности жидкости и взаимодействием молекул пара с молекулами жидкости можно пренебречь. Таким образом моле-



кулы на поверхности взаимодействуют только с молекулами внутри жидкости. Следовательно, молекулы с поверхности стремятся втянуться внутрь жидкости. Но все молекулы не могут попасть внутрь жидкости, поэтому на поверхности остается такое число молекул, что площадь поверхности минимальна.

Например при растекании жидкости ее поверхность увеличивается. Следовательно часть молекул из внутренних слоев попадает на поверхность. Но, чтобы молекула попала на поверхность, она должна совершить работу.

При переходе молекулы из глубины жидкости на поверхность, молекулой совершается работа против сил притяжения, старающихся втянуть молекулу вовнутрь.

$$A = -\Delta E_p, \quad A < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E_p > 0$$

Из теоремы о потенциальной энергии известно, что при совершении такой работы, потенциальная энергия увеличивается.

Таким образом

**Def.** Молекулы на поверхности обладают большей энергией, чем во внутренней области. Избыточную потенциальную энергию, которой обладают молекулы на поверхности жидкости, называют поверхностной энергией. Эта поверхностная энергия является составляющей внутренней энергии.

Чем больше поверхность жидкости, тем большее число молекул обладает избыточной потенциальной энергией. Молекулы на всех участках поверхностного слоя жидкости находятся в одинаковых условиях, и два участка одинаковой площади обладают одинаковой поверхностной энергией. Тогда

$$U_{\text{пов}} \sim S \quad \Rightarrow \quad \boxed{U_{\text{пов}} = \sigma S}$$

$\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения.

$$\sigma = \frac{U_{\text{опов}}}{S} \quad [\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

**Def.** Коэффициент поверхностного натяжения показывает, какая поверхностная энергия приходится на единицу площади поверхности

От чего будет зависеть коэффициент поверхностного натяжения?

$$\sigma = f(\text{род в-ва, температуры, примесей})$$

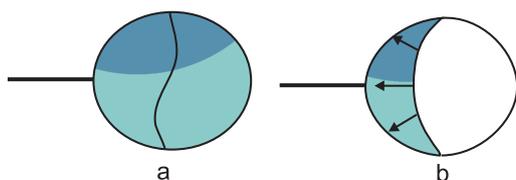
А что будет происходить с коэффициентом поверхностного натяжения при критической температуре? Поскольку при критической температуре разность между жидкостью и паром исчезает, то свободной поверхности просто нет, а следовательно

$$\sigma(t_{\text{кр}}) = 0$$

Из курса механики, мы знаем что система всегда стремится к состоянию с минимальной потенциальной энергией. Таким образом сокращение поверхности жидкости, при котором уменьшается поверхностная энергия - это самопроизвольный процесс, ведущий к устойчивому равновесию.

## 11.8 Сила поверхностного натяжения. Задачи.

Что же заставляет поверхность сокращаться. Это сокращение происходит под действием силы натяжения. Но как направлена эта сила?



Рассмотрим следующие опыты. Возьмем проволочный каркас в виде круга в котором привязана нитка и опустим в мыльный раствор. В результате мы увидим, что образовалась пленка и нитка находится в произвольном положении. Если порвать одну из пленок, то нитка под действием силы натяжения примет определенную форму (Рис.84b). Отсюда можно сделать вывод о направлении действия этой силы.

**Def.** Сила поверхностного натяжения действует на любую линию поверхностного слоя, перпендикулярно линии, ограничивающей эту поверхность.

Для того, чтобы определить величину этой силы рассчитаем ее работу. Возьмем прямоугольную рамку одна сторона которой длиной  $l$  может перемещаться с малым трением. Погрузив ее в мыльный раствор, получим на ней мыльный раствор. Как только мы ее вытащим из мыльного раствора, подвижная сторона придет в движение. Мыльная пленка будет сокращать свою поверхность.

Найдем работу, которую совершает сила поверхностного натяжения.

$$A = F_{\text{п.н.}} \cdot \Delta x = -\Delta U_{\text{пов}} = U_{\text{пов1}} - U_{\text{пов2}} = \sigma \Delta S = \sigma \Delta x 2l$$

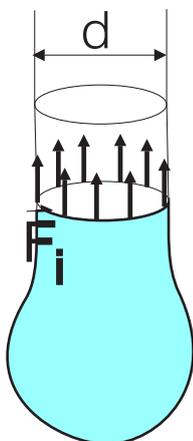
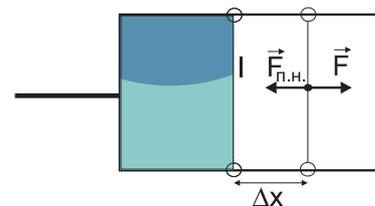
Таким образом

$$F_{\text{п.н.}} = \sigma 2l, \quad L = 2l \quad \Rightarrow \quad \boxed{F_{\text{п.н.}} = \sigma L}$$

Из последней формулы видно, что коэффициент поверхностного натяжения может измеряться и в следующих единицах.

$$[\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Демонстрации: Если взять проволочные каркасы различной формы, то мыльные пленки, которые будут образовываться на этих каркасах, будут обладать одним общим свойством: *при заданном контуре их поверхности имеют наименьшие площади из всех возможных.*



## 11.8.1 Определение коэффициента поверхностного натяжения.

$$F_{\text{п.н.}} = mg = \sum_i F_{i\text{п.н.}}$$

$$mg = \sigma L = \sigma \pi d \Rightarrow \sigma = \frac{mg}{\pi d}$$

где  $m$  - масса капли. Зная число капель и их объем  $N, V_N$

$$m_N = \rho V_N \Rightarrow m = \frac{m_N}{N} = \frac{\rho V}{N} \Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{\rho V_N g}{N \pi d}} \quad \begin{aligned} \Delta\sigma &= |\sigma - \sigma_{\text{табл}}| \\ f &= \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \end{aligned}$$

## 11.9 Явление смачивания и несмачивания.

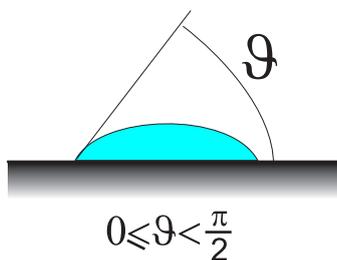
При рассмотрении молекулярной картины поверхности жидкости мы не учитывали взаимодействие между молекулами жидкости и молекулами газа, т.к. концентрация молекул газа очень мала. На границе жидкость - твердое тело уже нельзя пренебрегать силами притяжения между молекулами жидкости и молекулами твердого тела.

**Def.** Если силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела оказываются больше сил притяжения между молекулами самой жидкости, то говорят что жидкость смачивает твердое тело, иначе несмачивает твердое тело.

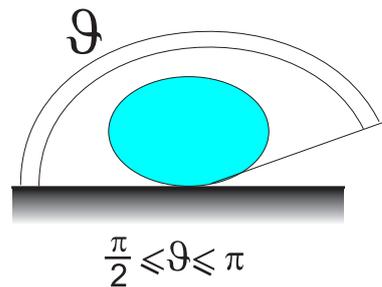
Из опыта известно, что вода по чистому стеклу растекается, т.е. вода смачивает стекло, а на жирном образует капли. Ртуть собирается в шарики практически на любой поверхности, кроме металлов.

Рассмотрим параллельно смачивание и несмачивание.

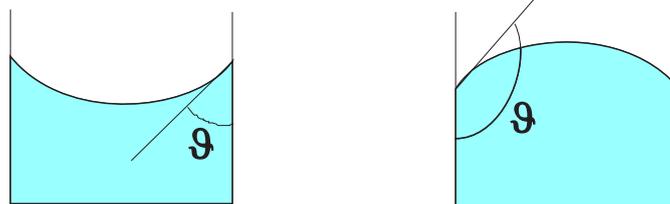
СМАЧИВАНИЕ



НЕСМАЧИВАНИЕ



Угол между смоченной поверхностью твердого тела и касательной к свободной поверхности жидкости в точке соприкосновения свободной поверхности с твердым телом называется краевым углом.



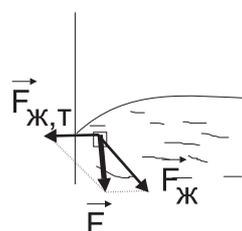
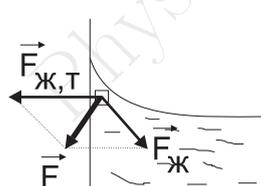
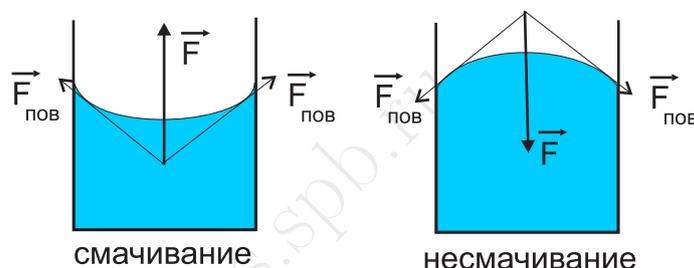
Примеры:

вода и стекло, вода и железо, вода и силикаты, масло и сера, масло и графит

Абсолютное смачивание  $\Theta = 0$

ртуть и чистое стекло, ртуть и дерево

Абсолютное несмачивание  $\Theta = \pi$



Силы взаимодействия молекул в жидкости меньше чем силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела

Силы взаимодействия молекул жидкости больше, чем силы взаимодействия между молекулами твердого тела и жидкости.

### 11.9.1 Давление под искривленной поверхностью.

**Def.** Мениск - искривленная поверхность сферической формы.

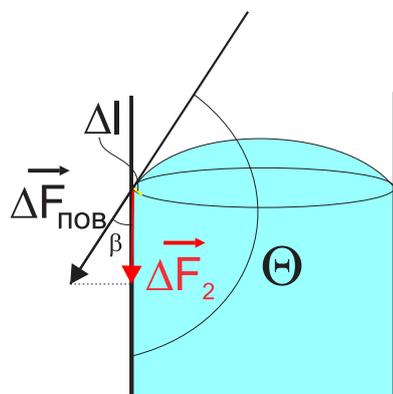
В узких сосудах практически вся поверхность имеет форму мениска.

Площадь поверхности мениска больше чем площадь сечения трубки, поэтому под действием сил поверхностного натяжения искривленная поверхность жидкости стремится выпрямится и этим создает дополнительное давление.

При смачивании (вогнутый мениск) направлено от жидкости к газу

При несмачивании (выпуклый мениск) от газа к жидкости

Рассмотрим более подробно случай несмачивания.



несмачивание

Искривленная поверхность образует сферический мениск, поверхность которого составляет угол  $\Theta$  с поверхностью трубки. На участок поверхности длиной  $\Delta l$  действует сила натяжения  $\Delta F_{\text{пов.н.}} = \sigma \Delta l$  по касательной к поверхности жидкости.

Разложим силу на две составляющие. Давление создает сила  $\Delta F_2$ :

$$\Delta F_2 = \Delta F \cos \beta = -\sigma \Delta l \cos \Theta$$

Сила  $\Delta F_2$  вызывает избыточное давление под искривленной поверхностью по сравнению с атмосферным давлением.

$$p = \frac{\Delta F_2}{S} = \frac{\sum \Delta F_{2i} \cos \Theta}{S} = -\frac{\sigma \cdot 2\pi R \cos \Theta}{\pi R^2}$$

$$p = -\frac{2\sigma \cos \Theta}{R}$$

Последняя формула дает выражение для Лапласовского давления. В этой формуле сразу учитывается случай смачивания и несмачивания. Т.е. в случае несмачивания давление под искривленной поверхностью будет меньше.

**Def.** Капиллярные явления - это подъем смачивающей жидкости и опускание несмачивающей жидкости в узких трубках, диаметр которых меньше одного миллиметра.

До каких пор будет подниматься жидкость в трубке? Пока лапласовское давление не будет скомпенсировано гидростатическим давлением:

$$\rho g h - \frac{2\sigma \cos \Theta}{R} = 0 \Rightarrow h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{\rho g R}$$

## 11.10 Классификация и свойства твердых тел. Тройная точка.

Рассматривая строение жидкостей и газов можно придти к выводу, что физические свойства определяются именно молекулярным строением веществ. Именно по своему строению твердые тела можно разделить на два класса: **кристаллические и аморфные**

### 11.10.1 Кристаллические тела

**Def.** Кристалл - тело определенной геометрической формы, ограниченные естественными плоскими гранями.

Демонстрация: кристаллы

Тело представляющее собой один кристалл, называется **монокристаллом**. Примером монокристалла является горный хрусталь (кварц). Но большинство кристаллических тел состоит из множества беспорядочно расположенных и сросшихся между собой мелких кристалликов. Такие тела называют **поликристаллами**. Поликристаллами являются металлы и минералы.

Форма: Кристаллы различных веществ имеют разнообразную форму, число возможных форм ограничено. Размеры кристаллов также различны. Размеры кристаллов поликристаллического типа могут с течением времени изменяться. Эти переходы возможны при внешних воздействиях.

Полиморфизм: Очень многие тела одинакового химического состава в кристаллическом состоянии в зависимости от условий могут существовать в двух или более разновидностях. Это свойство называется полиморфизмом (многоформностью). Например у льда в лаборатории известно до десяти разных форм, а в природе встречается только один.

У какого вещества вы еще знаете полиморфизм? Углерод - графит и алмаз!

Анизотропия: -Анизотропия различие свойств по направлениям. Например куски слюды легко расслаиваются в одном направлении и тяжело в другом. При нагревании кристаллы по разному расширяются в различных направлениях.

Поликристаллические тела **изотропны**, т.е. обнаруживают одинаковые свойства по различным направлениям. Это объясняется тем, что кристаллики, из которых состоит поликристаллическое тело, ориентированы друг по отношению к другу хаотически. В результате ни одно направление не отличается от других.

Кристаллическая решетка:

Вследствие теплового движения расстояния между частицами несколько меняются, так как они совершают колебания около определенных точек, называемых узлами кристаллической решетки.

В пространственной кристаллической решетке можно выделить наименьший фрагмент, повторением которого можно образовать всю решетку. Этот наименьший фрагмент называется элементарной ячейкой. Длина ребра элементарной ячейки называется периодом кристаллической решетки.

Существуют различные виды кристаллической решетки:

1. Молекулярная - в узлах находятся молекулы. Например: лед
2. Атомная - узлы являются атомами - германий, кремний
3. Ионная - узлы являются ионами - поваренная соль
4. Металлическая - узлы - положительно заряженные ионы - все проводники.

### 11.10.2 Аморфные тела

Есть целый ряд твердых веществ у которых отсутствует кристаллическая решетка.

**Def.** Аморфным телом называется твердое тело без кристаллической решетки.

Аморфные тела изотропны по всем направлениям. Атомы расположены хаотично и среднее расстояние между ними по всем направлениям оказывается одинаковым. Признаком аморфного тела является неправильная форма поверхности при изломе.

В зависимости от условий отвердевания расплава, в аморфном состоянии могут оказаться и такие вещества, которые при обычных условиях являются кристаллическими телами.

Аморфные тела обладают некоторыми свойствами жидкостей. Так при длительном воздействии силы тяжести, твердые тела меняют форму.

Потенциальная энергия вещества в аморфном состоянии больше, чем в кристаллическом, поэтому вещество стремится перейти из аморфного состояния в кристаллическое.

### 11.10.3 Жидкие кристаллы

Существуют вещества, которые совмещают в себе свойства кристаллического твердого тела и жидкости. Эти вещества называют жидкими кристаллами.

Подобно жидкостям они текучи, но обладают анизотропией.

Молекулы жидких кристаллов - это молекулы органических соединений, имеющие вытянутую сигарообразную форму. Строение их таково, что концы молекул очень слабо взаимодействуют. Боковые же поверхности взаимодействуют сильно.

Жидкие кристаллы бывают двух типов: **нематические** и **смектические**. В смектических кристаллах есть четко выраженные слои, а в нематических молекулы расположены беспорядочно, но ориентированы при этом определенным образом.

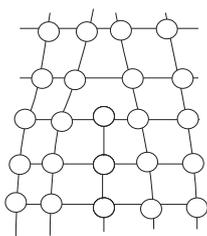
Жидкие кристаллы широко применяются в буквенно-цифровых индикаторах.

### 11.10.4 Дефекты в кристаллах

Отличие реальных кристаллов от идеальных заключается в том, что реальные кристаллы не обладают правильной кристаллической решеткой. В них всегда встречаются нарушения строгой периодичности. Эти нарушения называют **дефектами**.

Дефекты образуются при росте кристалла.

**Def.** Точечными дефектами называется замещение одного из атомов атомом примеси.



Наличие точечных дефектов сильно влияет на свойства кристалла.

### 11.10.5 Дислокации

**Def.** Дислокации - линейные дефекты, при которых нарушение структуры сосредоточены вблизи протяжных линий.

Рассмотрим краевую дислокацию. Под дислокацией здесь понимают лишнюю линию, проходящую вдоль края атомной плоскости.

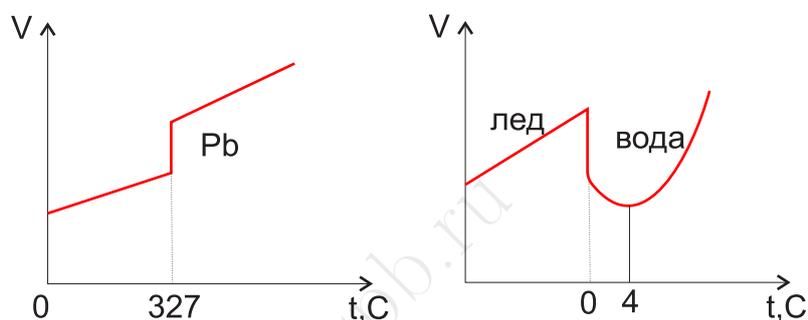
Любая царапинка может стать причиной краевой дислокации.

### 11.10.6 Изменение объема тела при плавлении и отвердевании.

Объем вещества при плавлении, как правило, увеличивается, а плотность уменьшается. При отвердевании, наоборот. Исключения составляют лед, чугун, висмут и несколько других веществ.

Особенности в поведении льда при плавлении связаны с формой его кристаллической решетки.

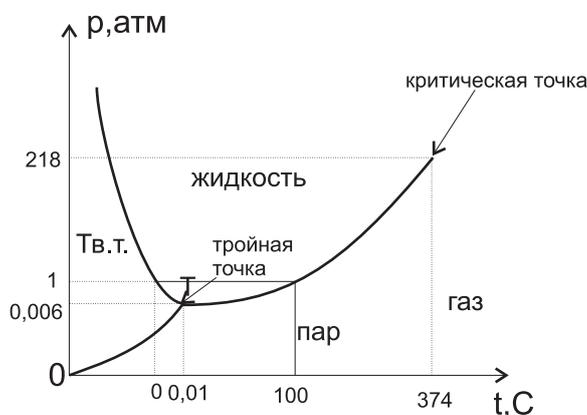
В кристалле льда молекулы расположены неравномерно. В одних местах молекулы сближены, а в других местах имеются большие пустоты. При переходе от кристаллического состояния к жидкому расположение молекул меняется и делается более равномерным. Поэтому объем воды становится меньше объема льда.



Увеличение объема воды при ее замерзании имеет огромное значение в природе. Например лед плавает в воде. Обладая плохой теплопроводностью, слой льда защищает воду от охлаждения. Замерзание воды в трещинах горных пород приводит к их разрушению.

### 11.10.7 Тройная точка

Вспомним график зависимости давления насыщенного пара от температуры. Кристаллические тела плавятся при определенной температуре, при которой твердая фаза находится в равновесии с жидкой. При этом температура плавления зависит от давления. Покажем эту зависимость на том же рисунке. Эта кривая является результатом проведенных опытов.



Все кривые пересекаются в одной точке (Т). В этой точке все три фазы вещества находятся в равновесии. Эта точка называется **тройной точкой**.

Для воды такой точкой является точка при температуре  $t = 0,01^\circ\text{C}$ . На рисунке приведена кривая для воды. Для обычных веществ кривая твердое тело-жидкость обычно отклонена в другую сторону от вертикали.

Пример: оксида углерода  $\text{CO}_2$  тройная точка достигается при  $-56,6^\circ\text{C}$ , 5,1 атм. Поэтому при обычном атмосферном давлении и температуре, близкой к комнатной, углекислота не может находиться в жидком состоянии. Твердая фаза этого оксида обычно называется сухим льдом. Он имеет очень низкую температуру и не плавится, а сразу испаряется (сублимация.)

Physics.spb.ru