

Глава 10

Реальные газы, жидкости и твердые тела

§ 60. Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

Модель идеального газа, используемая в молекулярно-кинетической теории газов, позволяет описывать поведение разреженных реальных газов при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При выводе уравнения состояния идеального газа размерами молекул и их взаимодействием друг с другом пренебрегают. Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому необходимо учитывать объем молекул и взаимодействие между ними. Так, в 1 м^3 газа при нормальных условиях содержится $2,68 \cdot 10^{25}$ молекул, занимающих объем примерно 10^{-4} м^3 (радиус молекулы примерно 10^{-10} м), которым по сравнению с объемом газа (1 м^3) можно пренебречь. При давлении 500 МПа ($1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$) объем молекул составит уже половину всего объема газа. Таким образом, при высоких давлениях и низких температурах ука-

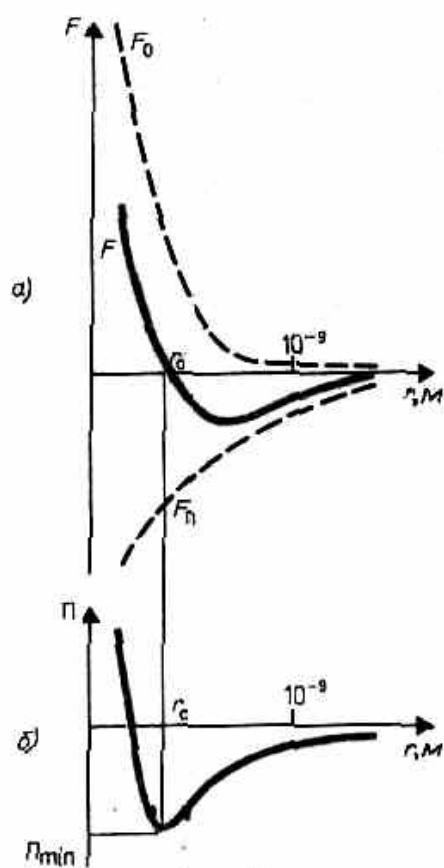


Рис. 88

При рассмотрении **реальных газов** — газов, свойства которых зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия**. Они проявляются на расстояниях $\leq 10^{-9} \text{ м}$ и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такие силы называются **короткодействующими**.

В XX в., по мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что между молекулами вещества одновременно действуют **силы притяжения и силы отталкивания**. На рис. 88, а приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между молекулами, где F_0 и F_n — соответственно силы отталкивания и притяжения, а F — их результирующая. Силы отталкивания считаются *положительными*, а силы взаимного притяжения — *отрицательными*.

На расстоянии $r = r_0$ результирующая сила $F=0$, т. е. силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга. Таким образом, расстояние r_0 соответствует равновесному расстоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения. При $r < r_0$

преобладают силы отталкивания ($F > 0$), при $r > r_0$ — силы притяжения ($F < 0$). На расстояниях $r > 10^{-9} \text{ м}$ межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют ($F \rightarrow 0$).

Элементарная работа δA силы F при увеличении расстояния между молекулами на dr совершается за счет уменьшения

взаимной потенциальной энергии молекул, т. е.

$$\delta A = F dr = -d\Pi. \quad (60.1)$$

Из анализа качественной зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними (рис. 88, б) следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ($r \rightarrow \infty$), то $\Pi = 0$. При постепенном сближении молекул между ними появляются силы притяжения ($F < 0$), которые совершают положительную работу ($\delta A = F dr > 0$). Тогда, согласно (60.1), потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при $r = r_0$. При $r < r_0$ с уменьшением r силы

отталкивания ($F > 0$) резко возрастают и совершаемая против них работа отрицательна ($\delta A = F dr < 0$). Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия ($r = r_0$) обладает минимальной потенциальной энергией.

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение величин Π_{\min} и kT . Π_{\min} — наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул — определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$); kT определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы хаотического теплового движения молекул.

Если $\Pi_{\min} \ll kT$, то вещество находится в газообразном состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния r_0 , т. е. вероятность образования агрегатов из молекул достаточно мала. Если $\Pi_{\min} \gg kT$, то вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемого r_0 . Если $\Pi_{\min} \approx kT$, то вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее r_0 . Таким образом, любое вещество в зависимости от температуры может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии, причем температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от значения Π_{\min} для данного вещества. Например, у инертных газов Π_{\min} мало, а у металлов — велико, поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

§61. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Как уже указывалось в § 60, для реальных газов необходимо учитывать размеры молекул и их взаимодействие друг с другом, поэтому модель идеального газа и уравнение Клапейрона—Менделеева (42.4) $pV_m = RT$ (для моля газа), описывающее идеальный газ, для реальных газов непригодны.

Учитывая собственный объем молекул и сил межмолекулярного взаимодействия, голландский физик И. Ван-дер-Ваальса (1837—1923) вывел уравнения состояния реального газа. Ван-дер-Ваальсом в уравнение Клапейрона—Менделеева введены две поправки.

1. Учет собственного объема молекул. Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не V_m , а $V_m - b$, где b — объем, занимаемый самими молекулами. Объем b равен учетверенному собственному объему молекул. Если, например, в сосуде находятся две молекулы, то центр любой из них не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее диаметра d молекулы. Это означает, что для центров обеих молекул оказывается недоступным сферический объем радиуса d , т. е. объем, равный восьми объемам молекулы, а в расчете на одну молекулу — учетверенный объем молекулы.

2. Учет притяжения молекул. Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого **внутренним давлением**. По вычислениям Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молярного объема, т. е.

$$p' = a/V_m^2, \quad (61.1)$$

где a — постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения, V_m — молярный объем.

Вводя эти поправки, получим **уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа (уравнение состояния реальных газов)**:

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT. \quad (61.2)$$

Для произвольного количества вещества ν газа ($\nu = m/M$) с учетом того, что $V = \nu V_m$, уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид

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

или

$$(p + v^2 a/V^2)(V - vb) = vRT,$$

где поправки a и b — постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем (записываются уравнения Ван-дер-Ваальса для двух известных из опыта состояний газа и решаются относительно a и b).

При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса сделан целый ряд упрощений, поэтому оно также весьма приближенное, хотя и лучше (особенно для несильно сжатых газов) согласуется с опытом, чем уравнение состояния идеального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса не единственное уравнение, описывающее реальные газы. Существуют и другие уравнения, некоторые из них даже точнее описывают реальные газы, но не рассматриваются из-за их сложности.

§ 62. Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ

Для исследования поведения реального газа рассмотрим **изотермы Ван-дер-Ваальса** — кривые зависимости p от V_m при заданных T , определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса (61.2) для моля газа. Эти кривые (рассматриваются для четырех различных температур; рис. 89) имеют довольно своеобразный характер. При высоких температурах ($T > T_k$) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой. При некоторой температуре T_k на изотерме имеется лишь одна точка перегиба K . Эта изотерма называется **критической**, соответствующая ей температура T_k — **критической температурой**. Критическая изотерма имеет лишь одну точку перегиба K , называемую **критической точкой**; в этой точке касательная к ней параллельна оси абсцисс. Соответствующие этой точке **объем V_k и давление p_k** называются также **критическими**. Состояние с критическими параметрами (p_k, V_k, T_k) называется **критическим состоянием**. При низких температурах ($T < T_k$) изотермы имеют волнообразный участок, сначала монотонно опускаясь вниз, затем монотонно поднимаясь вверх и

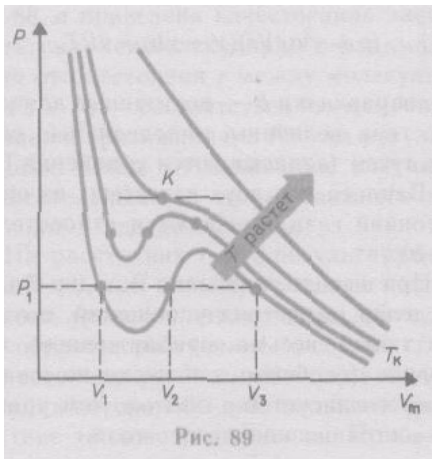


Рис. 89

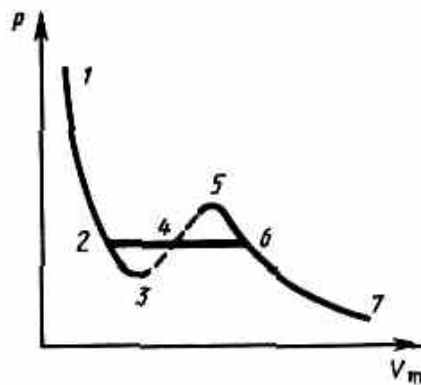


Рис. 90

Для пояснения характера изотерм преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса (61.2) к виду

$$pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0. \quad (62.1)$$

Уравнение (62.1) при заданных p и T является уравнением третьей степени относительно V_m ; следовательно, оно может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых, причем физический смысл имеют лишь вещественные положительные корни. Поэтому первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах (три значения объема газа V_1, V_2

и V_3 отвечают (символ «т» для простоты опускаем) одному значению давления p_1), второму случаю — изотермы при высоких температурах.

Рассматривая различные участки изотермы при $T < T_k$ (рис.90), видим, что на участках 1—3 и 5—7 при уменьшении объема V_m давление p возрастает, что естественно. На участке 3—5 сжатие вещества приводит к уменьшению давления; практика же показывает, что такие состояния в природе не осуществляются. Наличие участка 3—5 означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы. Таким образом, истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии 7—6—2—1. Часть 7—6 отвечает газообразному состоянию, а часть 2—1 — жидкому. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 6—2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества. Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется **паром**, а пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Данные выводы, следующие из анализа уравнения Ван-дер-Ваальса, были подтверждены опытами ирландского ученого Т. Эндрюса (1813—1885), изучавшего изотермическое сжатие углекислого газа. Отличие экспериментальных (Эндрюс) и теоретических (Ван-дер-Ваальс) изотерм заключается в том, что превращению газа в жидкость в первом случае соответствуют горизонтальные участки, а во втором — волнообразные.

Для нахождения критических параметров подставим их значения в уравнение (62.1) и запишем

$$p_k V_k^3 - (RT_k + p_k b) V_k^2 + a V_k - ab = 0 \quad (62.2)$$

(символ «т» для простоты опускаем). Поскольку в критической точке все три корня совпадают и равны V_k , уравнение приводится к виду

$$p_k (V - V_k)^3 = 0,$$

или

$$p_k V^3 - 3p_k V_k V^2 + 3p_k V_k^2 V - p_k V_k^3 = 0. \quad (62.3)$$

Так как уравнения (62.2) и (62.3) тождественны, то в них должны быть равны и коэффициенты при неизвестных соответствующих степеней. Поэтому можно записать

$$p_k V_k^3 = ab, \quad 3p_k V_k^2 = a, \quad 3p_k V_k = RT_k + p_k b. \quad (62.4)$$

Решая полученные уравнения, найдем: $V_k = 3b$, $p_k = a/(27b^2)$,
 $T_k = 8a/(27Rb)$.

Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая (рис. 91), ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму p, V_m под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенный пар), слева от нее находится область жидкого состояния, а справа — область пара. Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ же при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

Сравнивая изотерму Ван-дер-Ваальса с изотермой Эндрюса (верхняя кривая на рис. 92), видим, что последняя имеет прямолинейный участок 2—6, соответствующий двухфазным

состояниям вещества. Правда, при некоторых условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками ван-дер-ваальсово изотермы 5—6 и 2—3. Эти неустойчивые состояния называются **метастабильными**. Участок 2—3 изображает **перегретую жидкость**, 5—6 — **пересыщенный пар**. Обе фазы ограниченно устойчивы

При достаточно низких температурах изотерма пересекает ось V_m , переходя в область отрицательных давлений (нижняя кривая на рис. 92). Вещество под отрицательным давлением находится в со-

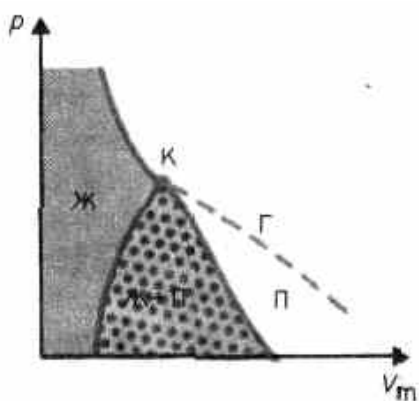


Рис. 91

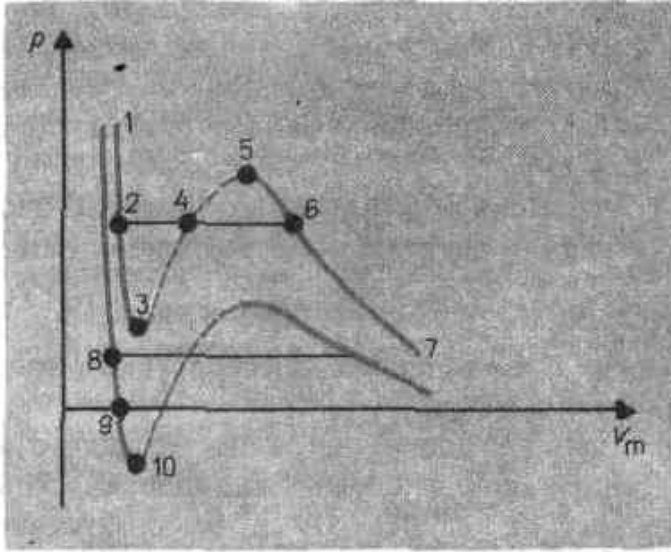


Рис. 92

стоянии растяжения. При некоторых условиях такие состояния также реализуются. Участок 8—9 на нижней изотерме соответствует **перегретой жидкости**, участок 9—10 — **растянутой жидкости**.

§ 63. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул (определяет внутреннюю энергию идеального газа, равную $C_V T$; см. § 53) и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего

$$p' = a/V_m^2$$

Работа, которая затрачивается для преодоления сил притяжения, действующих между молекулами газа, как известно из механики, идет на увеличение потенциальной энергии системы, т. е. $\delta A = p' dV_m = \delta \Pi$, или $\delta \Pi = (a/V_m^2) dV_m$, откуда

$$\Pi = -a/V_m$$

(постоянная интегрирования принята равной нулю). Знак минус означает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление p' , являются силами притяжения (см. § 60).

Учитывая оба слагаемых, получим, что внутренняя энергия моля реального газа

$$U_m = C_V T - a/V_m \quad (63.1)$$

растет с повышением температуры и увеличением объема.

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (адиабатический процесс, т. е. $\delta Q = 0$) и не совершает внешней работы (расширение газа в вакуум, т. е. $\delta A = 0$), то на основании первого начала термодинамики ($\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$) получим, что

$$U_1 = U_2. \quad (63.2)$$

Следовательно, при адиабатическом расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не изменяется.

Равенство (63.2) формально справедливо как для идеального, так и для реального газов, но физически для обоих случаев совершенно различно. Для идеального газа равенство $U_1 = U_2$ означает равенство температур ($T_1 = T_2$), т. е. при адиабатическом расширении идеального газа в вакуум его температура не изменяется. Для реального газа из равенства (63.2), учитывая, что для моля газа

$$U_1 = C_V T_1 - a/V_1, \quad U_2 = C_V T_2 - a/V_2, \quad (63.3)$$

получаем

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Так как $V_2 > V_1$, то $T_1 > T_2$, т. е. реальный газ при адиабатическом расширении в вакуум охлаждается. При адиабатическом сжатии реальный газ нагревается.

§ 64. Эффект Джоуля — Томсона

Если идеальный газ адиабатически расширяется и совершает при этом работу, то он охлаждается, так как работа в данном случае совершается за счет его внутренней энергии (см. § 55). Подобный

процесс, но с реальным газом — адиабатическое расширение реального газа с совершением внешними силами положительной работы — осуществили английские физики Дж. Джоуль (1818—1889) и У. Томсон (лорд Кельвин, 1824—1907).

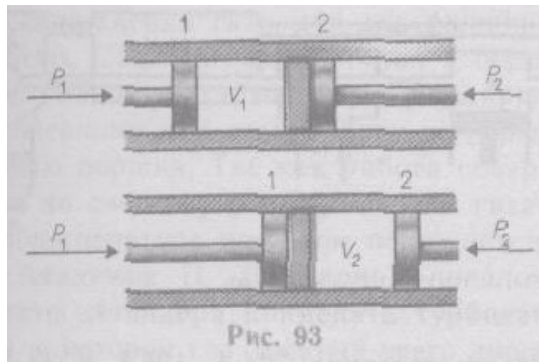


Рис. 93

Рассмотрим эффект Джоуля — Томсона. На рис. 93 представлена схема их опыта. В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой находится два поршня, которые могут перемещаться без трения. Пусть сначала слева от перегородки газ под поршнем 1 находится под давлением p_1 , занимает объем V_1 при температуре T_1 , а справа газ отсутствует (поршень 2 придвинут к перегородке). После прохождения газа через пористую перегородку в правой части газ характеризуется параметрами p_2 , V_2 , T_2 . Давления p_1 и p_2 поддерживаются постоянными ($p_1 > p_2$).

Так как расширение газа происходит без теплообмена с окружающей средой (адиабатически), то на основании первого начала термодинамики

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0. \quad (64.1)$$

Внешняя работа, совершаемая газом, состоит из положительной работы при движении поршня 2 ($A_2 = p_2 V_2$) и отрицательной при движении поршня 1 ($A_1 = p_1 V_1$), т.е. $\delta A = A_2 - A_1$. Подставляя выражения для работ в формулу (64.1), получим

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (64.2)$$

Таким образом, в опыте Джоуля — Томсона сохраняется (остается неизменной) величина $U + pV$. Она является функцией состояния и называется **энтальпией**.

Ради простоты рассмотрим 1 моль газа. Подставив в формулу (64.2) выражение (63.3) и рассчитанные из уравнения Ван-дер-Ваальса (61.2) значения $p_1 V_1$ и $p_2 V_2$ (символ «т» опять опускаем) и производя элементарные преобразования, получим

$$T_2 - T_1 = \frac{2a(1/V_2 - 1/V_1) - b(p_2 - p_1)}{C_V + R} - \frac{ab(1/V_2^2 - 1/V_1^2)}{C_V + R}. \quad (64.3)$$

Из выражения (64.3) следует, что знак разности $(T_2 - T_1)$ зависит от того, какая из поправок Ван-дер-Ваальса играет большую роль. Проанализируем данное выражение, сделав допущение, что

$p_2 \ll p_1$
и $V_2 \gg V_1$:

1) $a \approx 0$ — не учитываем силы притяжения между молекулами, а учитываем лишь размеры самих молекул. Тогда

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-b(p_2 - p_1)}{C_V + R} > 0,$$

т. е. газ в данном случае нагревается;

2) $b \approx 0$ — не учитываем размеров молекул, а учитываем лишь силы притяжения между молекулами. Тогда

$$T_2 - T_1 \approx \frac{2a(1/V_2 - 1/V_1)}{C_V + R} < 0,$$

т. е. газ в данном случае охлаждается;

3) учитываем обе поправки. Подставив в выражение (64.3) вычисленное из уравнения Ван-дер-Ваальса (61.2) значение p_1 , имеем

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-\frac{2a}{V_1} + \frac{bRT_1}{V_1 - b}}{C_V + R} + \frac{\frac{ba}{V_1^2} - \frac{ab}{V_1^2}}{C_V + R} = \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}, \quad (64.4)$$

т. е. знак разности температур зависит от значений начального объема V_1 и начальной температуры T_1 .

Изменение температуры реального газа в результате его адиабатического расширения, или, как говорят, **адиабатического дросселирования** — медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь **дроссель** (например, пористую перегородку), называется **эффектом Джоуля — Томсона**. Эффект Джоуля — Томсона принято называть **положительным**, если газ в процессе дросселирования охлаждается ($\Delta T < 0$), и **отрицательным**, если газ нагревается ($\Delta T > 0$).

В зависимости от условий дросселирования для одного и того же газа эффект Джоуля — Томсона может быть как положительным, так и отрицательным. Температура, при которой (для данного давления) происходит изменение знака эффекта Джоуля — Томсона, называется **температурой инверсии**.

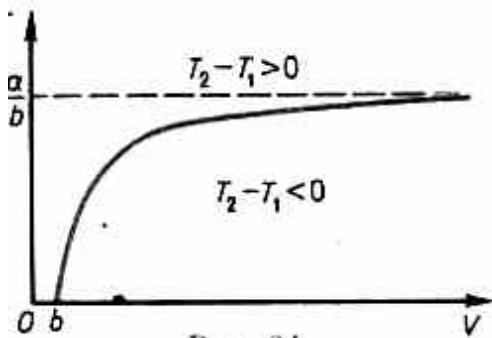


Рис. 94

Ее зависимость от объема получим, приравняв выражение (64.4) нулю:

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V} \right). \quad (64.5)$$

Кривая, определяемая уравнением (64.5), — **кривая инверсии** — приведена на рис. 94. Область выше этой кривой соответствует отрицательному эффекту Джоуля — Томсона, ниже — положительному. Отметим, что при больших перепадах давления на дросселе температура газа изменяется значительно.

Так, при дросселировании от 20 до 0,1 МПа и начальной температуре 17 °С воздух охлаждается на 35 °С.

Эффект Джоуля — Томсона обусловлен отклонением газа от идеальности. В самом деле, для моля идеального газа $pV_m = RT$, поэтому выражение (64.2) примет вид

$$C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2, \text{ откуда следует, что } T_1 = T_2$$

§ 65. Сжижение газов

Превращение любого газа в жидкость — **сжижение газа** — возможно лишь при температуре ниже критической (см. §62). При ранних попытках сжижения газов оказалось, что некоторые газы (Cl_2 ,

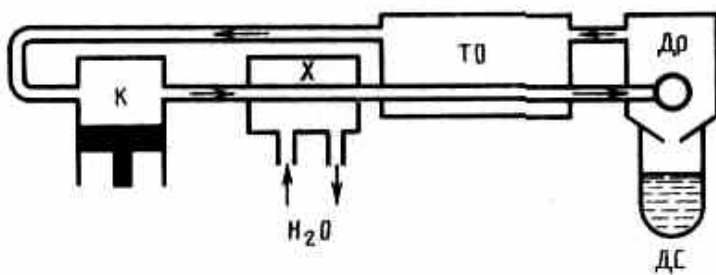


Рис. 95

не поддавался. Подобные неудачные попытки объяснил Д. И. Менделеев, показавший, что сжижение этих газов производилось при температуре, большей критической, и поэтому заранее было обречено на неудачу. Впоследствии удалось получить жидкий кислород, азот и водород (их критические температуры равны соответственно 154,4, 126,1 и 33 К), а в 1908 г. нидерландский физик Г. Камерлинг-Оннес (1853—1926) добился

сжижения гелия, имеющего самую низкую критическую температуру (5,3 К).

Для сжижения газов чаще применяются два промышленных метода, в основе которых используется либо эффект Джоуля — Томсона, либо охлаждение газа при совершении им работы.

Схема одной из установок, в которой используется эффект Джоуля Томсона, — **машины Линде** — представлена на рис. 95. Воздух в компрессоре (К) сжимается до давления в десятки мегапаскаль и охлаждается в холодильнике (Х) до температуры ниже температуры инверсии, в результате чего при дальнейшем расширении газа наблюдается положительный эффект Джоуля — Томсона (охлаждение газа при его расширении). Затем сжатый воздух проходит по внутренней трубе теплообменника (ТО) и пропускается через дроссель (Др), при этом он сильно расширяется и охлаждается. Расширившийся воздух вновь засасывается по внешней трубе теплообменника, охлаждая вторую порцию сжатого воздуха, текущего по внутренней трубе. Так как каждая следующая порция воздуха предварительно охлаждается, а затем пропускается через дроссель, то температура понижается все больше. В результате 6—8-часового цикла часть воздуха ($\approx 5\%$), охлаждаясь до температуры ниже критической, сжижается и поступает в дьюаровский сосуд (ДС) (см. §49), а остальная его часть возвращается в теплообменник.

Второй метод сжижения газов основан на охлаждении газа при совершении им работы. Сжатый газ, поступая в поршневую машину (**детандер**), расширяется и совершает при этом работу по передвижению поршня. Так как работа совершается за счет внутренней энергии газа, то его температура при этом понижается.

Академик П. Л. Капица предложил вместо детандера применять **турбодетандер**, в котором газ, сжатый всего лишь до 500—600 кПа, охлаждается, совершая работу по вращению турбины. Этот метод успешно применен Капицей для сжижения гелия, предварительное охлаждение которого производилось жидким азотом. Современные мощные холодильные установки работают по принципу турбодетандера.

§ 66. Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение

Жидкость является агрегатным состоянием вещества, промежуточным между газообразным и твердым, поэтому она обладает свойствами как газообразных, так и твердых веществ. Жидкости, подобно твердым телам, обладают определенным объемом, а подобно газам, принимают форму сосуда, в котором они находятся (см. § 28). Молекулы газа практически не связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия, и в данном случае средняя энергия теплового движения молекул газа гораздо больше средней потенциальной энергии, обусловленной силами притяжения между ними (см. § 60), поэтому молекулы газа разлетаются в разные стороны и газ занимает предоставленный ему объем. В твердых и жидких телах силы притяжения между молекулами уже существенны и удерживают молекулы на определенном расстоянии друг от друга. В этом случае средняя энергия хаотического теплового движения молекул меньше средней потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия, и ее недостаточно для преодоления сил притяжения между молекулами, поэтому твердые тела и жидкости имеют определенный объем.

Рентгеноструктурный анализ жидкостей показал, что характер расположения частиц жидкости промежуточен между газом и твердым телом. В газах молекулы движутся хаотично, поэтому нет никакой закономерности в их взаимном расположении. Для твердых тел наблюдается так называемый *дальний порядок* в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на больших расстояниях. В жидкостях имеет место так называемый *ближний порядок* в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на расстояниях, сравнимых с межатомными.

Теория жидкости до настоящего времени полностью не развита. Разработка ряда проблем в исследовании сложных свойств жидкости принадлежит Я. И. Френкелю (1894—1952). Тепловое движение в жидкости он объяснял тем, что каждая молекула в течение некоторого времени колеблется около определенного положения равновесия, после чего скачком переходит в новое

положение, отстоящее от исходного на расстоянии порядка межатомного. Таким образом, молекулы жидкости довольно медленно перемещаются по всей массе жидкости и диффузия происходит гораздо медленнее, чем в газах. С повышением температуры жидкости частота колебательного движения резко увеличивается, возрастает подвижность молекул, что, в свою очередь, является причиной уменьшения вязкости жидкости.

На каждую молекулу жидкости со стороны окружающих молекул действуют силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием (см. рис. 88); следовательно, начиная с некоторого минимального расстояния силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Это расстояние (порядка 10^{-9} м) называется **радиусом молекулярного действия** r , а сфера радиуса r — **сферой молекулярного действия**.

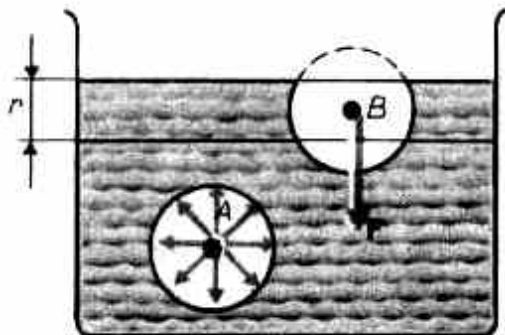


Рис. 96

Выделим внутри жидкости какую-либо молекулу A (рис. 96) и проведем вокруг нее сферу радиуса r . Достаточно, согласно определению, учесть действие на данную молекулу только тех молекул, которые находятся внутри сферы молекулярного действия. Силы, с которыми эти молекулы действуют на молекулу B направлены в разные стороны и в среднем скомпенсированы, поэтому результирующая сила, действующая на молекулу внутри жидкости со стороны других молекул, равна нулю. Иначе обстоит дело, если молекула, например молекула B , расположена от поверхности на расстоянии, меньшем r . В данном случае сфера молекулярного действия лишь частично расположена внутри

жидкости. Так как концентрация молекул в расположенном над жидкостью газе мала по сравнению с их концентрацией в жидкости, то равнодействующая сил F , приложенных к каждой молекуле поверхностного слоя, не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Таким образом, результирующие силы всех молекул поверхностного слоя оказывают на жидкость давление, называемое **молекулярным** (или **внутренним**). Молекулярное давление не действует на тело, помещенное в жидкость, так как оно обусловлено силами, действующими только между молекулами самой жидкости.

Суммарная энергия частиц жидкости складывается из энергии их хаотического теплового движения и потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Для перемещения молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой надо затратить работу. Эта работа совершается за счет кинетической энергии молекул и идет на увеличение их потенциальной энергии. Поэтому молекулы поверхностного слоя жидкости обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, которой обладают молекулы в поверхностном слое жидкости, называемая **поверхностной энергией**, пропорциональна площади слоя ΔS :

$$\Delta E = \sigma \Delta S, \quad (66.1)$$

где σ — поверхностное натяжение, определяемое как плотность поверхностной энергии.

Так как равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии, то жидкость при отсутствии внешних сил будет принимать такую форму, чтобы при заданном объеме она имела минимальную поверхность, т. е. форму шара. Наблюдая мельчайшие капельки, взвешенные в воздухе, можем видеть, что они действительно имеют форму шариков, но несколько искаженную из-за действия сил земного тяготения. В условиях невесомости капля любой жидкости (независимо от ее размеров) имеет сферическую форму, что доказано экспериментально на космических кораблях.

Итак, условием устойчивого равновесия жидкости является минимум поверхностной энергии. Это означает, что жидкость при заданном объеме должна иметь наименьшую площадь поверхности, т. е. жидкость стремится сократить площадь свободной поверхности. В этом случае поверхностный слой жидкости можно уподобить растянутой упругой пленке, в которой действуют силы натяжения.

Рассмотрим поверхность жидкости (рис. 97), ограниченную замкнутым контуром. Под действием сил поверхностного натяжения (направлены по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярно участку контура, на который они действуют) поверхность жидкости сократилась и рассматриваемый контур переместился в положение, отмеченное светло-серым цветом. Силы, действующие со стороны выделенного участка на граничащие с ним участки, совершают работу

$$\Delta A = f \Delta l / \Delta x,$$

где $f = F / \Delta l$ — сила поверхностного натяжения, действующая на единицу длины контура поверхности жидкости.

Из рис. 97 видно, что $\Delta l / \Delta x = \Delta S$, т. е.

$$\Delta A = f \Delta S. \quad (66.2)$$

Эта работа совершается за счет уменьшения поверхностной энергии, т. е.

$$\Delta A = \Delta E. \quad (66.3)$$

Из сравнения выражений (66.1) — (66.3) видно, что

$$\sigma = f, \quad (66.4)$$

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) (см. (66.4) и (66.1)).

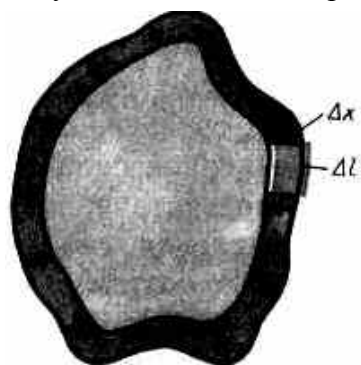


Рис. 97

Н/м. Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, так как увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости.

Поверхностное натяжение существенным образом зависит от примесей, имеющих в жидкостях.

Вещества, ослабляющие поверхностное натяжение жидкости, называются **поверхностно-активными**. Наиболее известным поверхностно-активным веществом по отношению к воде является мыло. Оно сильно уменьшает ее поверхностное натяжение (примерно с $7,5 \cdot 10^{-2}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м). Поверхностно-активными веществами, понижающими поверхностное натяжение воды, являются также спирты, эфиры, нефть и др.

Существуют вещества (сахар, соль), которые увеличивают поверхностное натяжение жидкости благодаря тому, что их молекулы взаимодействуют с молекулами жидкости сильнее, чем молекулы жидкости между собой. Например, если посолить мыльный раствор, то в поверхностный слой жидкости выталкивается молекул мыла больше, чем в пресной воде. В мыловаренной технике мыло «высаливается» этим способом из раствора.

§ 67. Смачивание

Из практики известно, что капля воды растекается на стекле и принимает форму, изображенную на рис. 98, в то время как ртуть на той же поверхности превращается в несколько сплюснутую каплю (рис. 99). В первом случае говорят, что жидкость *смачивает* твердую поверхность, во втором — *не смачивает* ее. Смачивание зависит от характера сил, действующих между молекулами поверхностных слоев соприкасающихся сред. Для смачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела больше, чем между молекулами самой жидкости, и жидкость стремится увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом. Для несмачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела меньше, чем между молекулами жидкости, и жидкость стремится уменьшить поверхность своего соприкосновения с твердым телом. К линии соприкосновения трех сред (точка O есть ее пересечение с плоскостью чертежа) приложены три силы поверхностного натяжения, которые направлены по касательной внутрь поверхности соприкосновения соответствующих двух сред (рис. 98 и 99). Эти силы, отнесенные к *единице длины* линии соприкосновения, равны соответствующим поверхностным

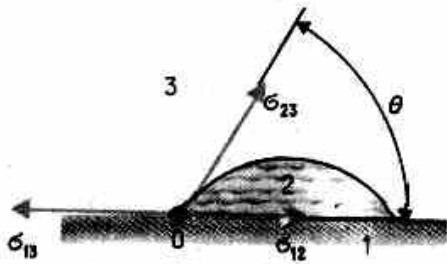


Рис. 98

натяжениям σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} . Угол θ между касательными к поверхности жидкости и твердого тела называется **краевым углом**. Условием равновесия капли (рис. 98) является равенство нулю суммы проекций сил поверхностного натяжения на направление касательной к поверхности твердого тела, т. е.

$$-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta = 0,$$

откуда

$$\cos \theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12}) / \sigma_{23}. \quad (67.1)$$

Из условия (67.1) вытекает, что краевой угол может быть острым или тупым в зависимости от значений σ_{13} и σ_{12} . Если $\sigma_{13} > \sigma_{12}$, то $\cos \theta > 0$ и угол θ — острый (рис. 98), т.е. жидкость смачивает твердую поверхность. Если $\sigma_{13} < \sigma_{12}$, то $\cos \theta < 0$ и угол θ — тупой (рис. 99), т. е. жидкость не смачивает твердую поверхность.

Краевой угол удовлетворяет условию (67.1), если

$$|\sigma_{13} - \sigma_{12}| / \sigma_{23} < 1. \quad (67.2)$$

Если условие (67.2) не выполняется, то капля жидкости 2 ни при каких значениях θ не может находиться в равновесии. Если

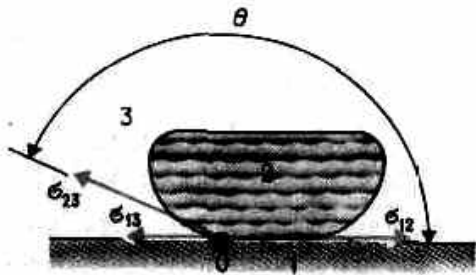


Рис. 99

$\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то жидкость растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (например, керосин на поверхности стекла), — имеет место **полное смачивание** (в данном случае $\theta = 0$). Если $\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23}$, то жидкость стягивается в шаровую каплю, в пределе имея с ней лишь одну точку соприкосновения (например, капля воды на поверхности парафина), — имеет место **полное несмачивание** (в данном случае $\theta = \pi$).

Смачивание и несмачивание являются понятиями относительными, т. е. жидкость, смачивающая одну твердую поверхность, не смачивает другую. Например, вода смачивает стекло, но не смачивает парафин; ртуть не смачивает стекло, но смачивает чистые поверхности металлов.

Явления смачивания и несмачивания имеют большое значение в технике. Например, в методе флотационного обогащения руды (отделение руды от пустой породы) ее, мелко раздробленную, взбалтывают в жидкости, смачивающей пустую породу и не смачивающей руду. Через эту смесь продувается воздух, а затем она отстаивается. При этом смоченные жидкостью частицы породы опускаются на дно, а крупинки минералов «прилипают» к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность жидкости. При механической обработке металлов их смачивают специальными жидкостями, что облегчает и ускоряет обработку.

§ 68. Давление под искривленной поверхностью жидкости

Если поверхность жидкости не плоская, а искривленная, то она оказывает на жидкость *избыточное (добавочное) давление*. Это давление, обусловленное силами поверхностного натяжения, для выпуклой поверхности положительно, а для вогнутой поверхности — отрицательно.

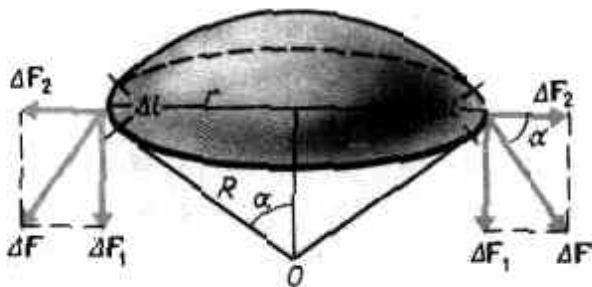


Рис. 100

Для расчета избыточного давления предположим, что свободная поверхность жидкости имеет форму сферы радиуса R , от которой мысленно отсечен шаровой сегмент, опирающийся на окружность радиуса $r = R \sin \alpha$ (рис. 100). На каждый бесконечно малый элемент длины Δl этого контура действует сила поверхностного натяжения $\Delta F = \sigma \Delta l$, касательная к поверхности сферы. Разложив ΔF на два компонента (ΔF_1 и ΔF_2), видим, что геометрическая сумма сил ΔF_2

равна нулю, так как эти силы на противоположных сторонах контура направлены в обратные стороны и взаимно уравновешиваются. Поэтому равнодействующая сил поверхностного натяжения, действующих на вырезанный сегмент, направлена перпендикулярно плоскости сечения внутрь жидкости и равна алгебраической сумме составляющих ΔF_1 :

$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin \alpha = \\ = \sum \sigma \Delta l \frac{r}{R} = \frac{\sigma r}{R} \sum \Delta l = \frac{\sigma r}{R} 2\pi r.$$

Разделив эту силу на площадь основания сегмента πr^2 , вычислим избыточное (добавочное) давление на жидкость, создаваемое силами поверхностного натяжения и обусловленное кривизной поверхности:

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\sigma\pi r^2}{R\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (68.1)$$

Если поверхность жидкости вогнутая, то можно доказать, что результирующая сила поверхностного натяжения направлена из жидкости и равна

$$\Delta p = -2\sigma/R. \quad (68.2)$$

Следовательно, давление внутри жидкости под вогнутой поверхностью меньше, чем в газе, на величину Δp .

Формулы (68.1) и (68.2) являются частным случаем **формулы Лапласа**, определяющей избыточное давление для произвольной поверхности жидкости двойкой кривизны:

$$\Delta p = \sigma (1/R_1 + 1/R_2), \quad (68.3)$$

где R_1 и R_2 — радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости в данной точке. Радиус кривизны положителен, если центр кривизны соответствующего сечения находится внутри жидкости, и отрицателен, если центр кривизны находится вне жидкости.

Для сферической искривленной поверхности ($R_1=R_2=R$) выражение (68.3) переходит в (68.1), для цилиндрической ($R_1=R$ и $R_2=\infty$) — избыточное давление

$$\Delta p = \sigma(1/R + 1/\infty) = \sigma/R.$$

Для плоской поверхности ($R_1=R_2=\infty$) силы поверхностного натяжения избыточного давления не создают.

§ 69. Капиллярные явления

Если поместить узкую трубку (**капилляр**) одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то вследствие смачивания или несмачивания жидкостью стенок капилляра кривизна поверхности жидкости в капилляре становится значительной. Если жидкость смачивает материал трубки, то внутри ее поверхность жидкости — **мениск** — имеет вогнутую форму, если не смачивает — выпуклую (рис. 101).

Под вогнутой поверхностью жидкости появится отрицательное избыточное давление, определяемое по формуле (68.2). Наличие этого давления приводит к тому, что жидкость в капилляре поднимается, так как под плоской поверхностью жидкости в широком сосуде избыточного давления нет. Если же жидкость не смачивает стенки капилляра, то положительное избыточное давление приведет к опусканию жидкости в капилляре. Явление изменения высоты уровня жидкости в капиллярах называется **капиллярностью**. Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h , при которой давление столба жидкости (**гидростатическое давление**) ρgh уравновешивается избыточным давлением Δp , т. е.

$$2\sigma/R = \rho gh,$$

где ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения.

Если m — радиус капилляра, θ — краевой угол, то из рис. 101 следует, что $(2\sigma\cos\theta)/r = \rho gh$, откуда

$$h = (2\sigma\cos\theta)/(\rho gr). \quad (69.1)$$

В соответствии с тем, что смачивающая жидкость по капилляру поднимается, а несмачивающая — опускается, из формулы (69.1) при $\theta < \pi/2$ ($\cos\theta > 0$) получим положительные значения h , а при $\theta > \pi/2$ ($\cos\theta < 0$) — отрицательные. Из выражения (69.1) видно также, что высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу. В тонких капиллярах жидкость поднимается достаточно высоко. Так, при полном смачивании ($\theta = 0$) вода ($\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$, $\sigma = 0,073 \text{ Н/м}$) в капилляре диаметром 10 мкм поднимается на высоту $h \approx 3 \text{ м}$.

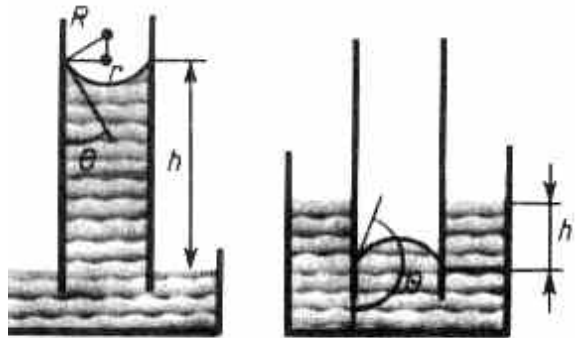


Рис. 101

Капиллярные явления играют большую роль в природе и технике. Например, влагообмен в почве и в растениях осуществляется за счет поднятия воды по тончайшим капиллярам. На капиллярности основано действие фитилей, впитывание влаги бетоном и т. д.

§ 70. Твердые тела. Моно- и поликристаллы

Твердые тела (кристаллы) характеризуются наличием значительных сил межмолекулярного взаимодействия и сохраняют постоянными не только свой объем, но и форму. Кристаллы имеют правильную геометрическую форму, которая, как показали рентгенографические исследования немецкого физика-теоретика М. Лауэ (1879-1960), является результатом упорядоченного расположения частиц (атомов, молекул, ионов), составляющих кристалл. Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трех измерениях, называется **кристаллической решеткой**. Точки, в которых расположены частицы, а точнее — точки, относительно которых частицы совершают колебания, называются **узлами кристаллической решетки**.

Кристаллические тела можно разделить на две группы: монокристаллы и поликристаллы. **Монокристаллы** — твердые тела, частицы которых образуют единую кристаллическую решетку. Кристаллическая структура монокристаллов обнаруживается по их внешней форме. Хотя внешняя форма монокристаллов одного вида может быть различной, но углы между соответствующими гранями у них остаются постоянными. Это **закон постоянства углов**, сформулированный М. В. Ломоносовым. Он сделал важный вывод, что правильная форма кристаллов связана с закономерным размещением частиц, образующих кристалл. Монокристаллами являются большинство минералов. Однако крупные природные монокристаллы встречаются довольно редко (например, лед, поваренная соль, исландский шпат). В настоящее время многие монокристаллы выращиваются искусственно.

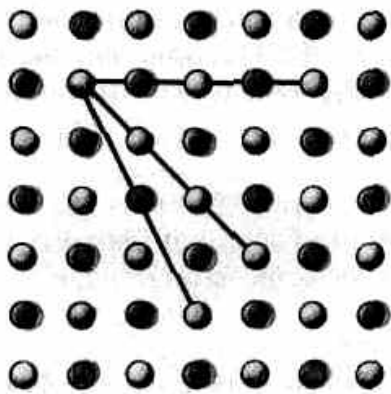


Рис. 102

Условия роста крупных монокристаллов (чистый раствор, медленное охлаждение и т. д.) часто не выдерживаются, поэтому большинство твердых тел имеет мелкокристаллическую структуру, т. е. состоит из множества беспорядочно ориентированных мелких кристаллических зерен. Такие твердые тела называются **поликристаллами** (многие горные породы, металлы и сплавы).

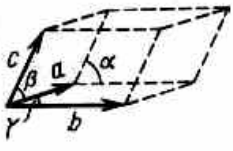
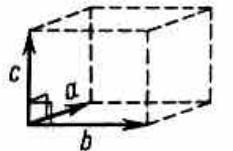
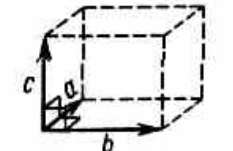
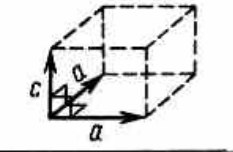
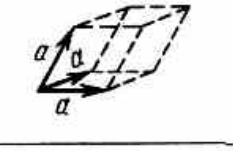
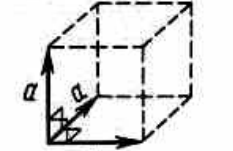
Характерной особенностью монокристаллов является их **анизотропность**, т. е. зависимость физических свойств — упругих, механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических — от направления. Анизотропия монокристаллов объясняется тем, что в кристаллической решетке различно число частиц, приходящихся на одинаковые по длине, но разные по

направлению отрезки (рис. 102), т. е. плотность расположения частиц кристаллической решетки по разным направлениям не одинакова, что и приводит к различию свойств кристалла вдоль этих направлений. В поликристаллах анизотропия наблюдается только для отдельных мелких кристалликов, но их различная ориентация приводит к тому, что свойства поликристалла по всем направлениям в среднем одинаковы.

§71. Типы кристаллических твердых тел

Существует два признака для классификации кристаллов: 1) кристаллографический; 2) физический (природа частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, и характер сил взаимодействия между ними).

Таблица 3

Кристаллографическая система	Характеристика элементарной ячейки	Форма элементарной ячейки
Триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Моноклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
Ромбическая	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Тетрагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ромбоэдрическая (тригональная)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Гексагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	
Кубическая	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

1. Кристаллографический признак кристаллов. В данном случае важна только пространственная периодичность в расположении частиц, поэтому можно отвлечься от их внутренней структуры, рассматривая частицы как геометрические точки.

Кристаллическая решетка может обладать различными видами симметрии. **Симметрия кристаллической решетки** — ее свойство совмещаться с собой при некоторых пространственных перемещениях, например параллельных переносах, поворотах, отражениях или их комбинациях и т. д. Кристаллической решетке, как доказал русский кристаллограф Е. С. Федоров (1853—1919), присущи 230 комбинаций элементов симметрии, или 230 различных **пространственных групп**.

С переносной симметрией в трехмерном пространстве связывают понятие трехмерной периодической структуры — **пространственной решетки**, или **решетки Бравэ**, представление о которой введено французским кристаллографом О. Бравэ (1811 —1863). Всякая пространственная решетка может быть составлена повторением в трех различных направлениях одного и того же структурного элемента — **элементарной ячейки**. Всего существует 14 типов решеток Бравэ, различающихся по виду переносной симметрии. Они распределяются по семи **кристаллографическим системам**, или **сингониям**, представленным в порядке возрастающей симметрии в табл. 3. Для описания элементарных ячеек пользуются кристаллографическими осями координат, которые проводят параллельно ребрам элементарной ячейки, а начало координат выбирают в левом углу передней грани элементарной ячейки. Элементарная кристаллическая ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на ребрах a, b, c

углами α , β и γ между ребрами (табл. 3). Величины a , b и c и α , β и γ называются **параметрами элементарной ячейки** и однозначно ее определяют.

2. Физический признак кристаллов.

В зависимости от рода частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, и характера сил взаимодействия между ними кристаллы разделяются на четыре типа: ионные, атомные, металлические, молекулярные.

Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются поочередно ионы противоположного знака. Типичными ионными кристаллами являются большинство галоидных соединений щелочных металлов (NaCl, CsCl, KBr и т.д.), а также оксидов различных элементов (MgO, CaO и т.д.). Структуры решеток двух наиболее характерных ионных кристаллов — NaCl (решетка представляет собой две одинаковые гранецентрированные кубические решетки, вложенные друг в друга; в узлах одной из этих решеток находятся ионы Na^+ , в узлах другой — ионы Cl) и CsCl (кубическая объемно центрированная решетка — в центре каждой элементарной решетки находится ион) — показаны на рис. 103. Силы взаимодействия между ионами являются в основном электростатическими (кулоновскими). **Связь**, обусловленная кулоновскими силами притяжения между разноименно заряженными ионами, называется **ионной** (или **гетерополярной**). В ионной решетке нельзя выделить отдельные молекулы: кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу.

Атомные кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные атомы, удерживаемые в узлах решетки **гомеополярными**, или **ковалентными, связями** квантово-механического происхождения (у соседних атомов обобществлены валентные электроны, наименее связанные с атомом). Атомными кристаллами являются алмаз и графит (два различных состояния углерода), некоторые неорганические соединения (ZnS, BeO и т.д.), а также типичные полупроводни-

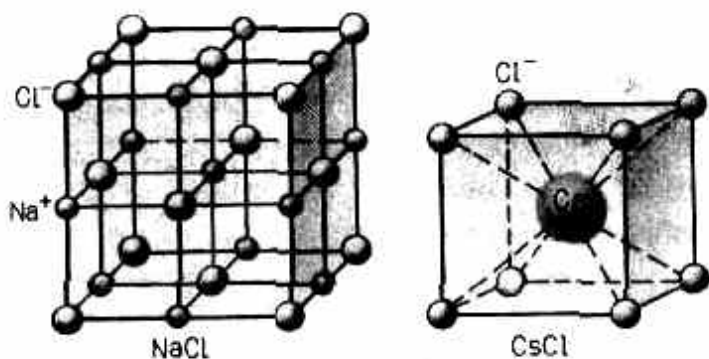


Рис. 103

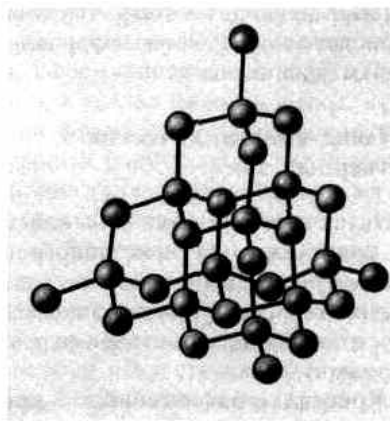


Рис. 104

Структура решетки алмаза приведена на рис. 104, где каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдров.

Валентные связи осуществляются парами электронов, движущихся по орбитам, охватывающим оба атома, и носят направленный характер: ковалентные силы направлены от центрального атома к вершинам тетраэдра. В отличие от графита решетка алмаза не содержит плоских слоев, что не позволяет сдвигать отдельные участки кристалла, поэтому алмаз является прочным соединением.

Металлические кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются положительные ионы металла. При образовании кристаллической решетки валентные электроны, сравнительно слабо связанные с атомами, отделяются от атомов и коллективизируются: они уже принадлежат не одному атому, как в случае ионной связи, и не паре соседних атомов, как в случае гомеополярной связи, а всему • кристаллу в целом. Таким образом, в металлах между положительными ионами хаотически,

подобно молекулам газа, движутся «свободные» электроны, наличие которых обеспечивает хорошую электропроводность металлов. Так как металлическая связь не имеет направленного действия и положительные ионы решетки одинаковы по свойствам, то металлы должны иметь симметрию высокого порядка. Действительно, большинство металлов имеют кубическую объемно центрированную (Li, Na, K, Rb, Cs) и кубическую гранецентрированную (Cu, Ag, Pt, Au) решетки. Чаще всего металлы встречаются в виде поликристаллов.

Молекулярные кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные молекулы вещества, силы взаимодействия между которыми обусловлены незначительным взаимным смещением электронов в электронных оболочках атомов. Эти силы называются ван-дер-ваальсовыми, так как они имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приводящими к отклонению газов от идеальности. Молекулярными кристаллами являются, например, большинство органических соединений (парафин, спирт, резина и т. д.), инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) и газы CO_2 , O_2 , N_2 в твердом состоянии, лед, а также кристаллы брома Br_2 , иода I_2 . Ван-дер-ваальсовы силы довольно слабые, поэтому молекулярные кристаллы легко деформируются. В некоторых твердых телах одновременно может осуществляться несколько видов связи. Примером этому служит графит (гексагональная решетка). Решетка графита (рис. 105) состоит из ряда параллельных плоскостей, в которых атомы углерода расположены в вершинах правильных

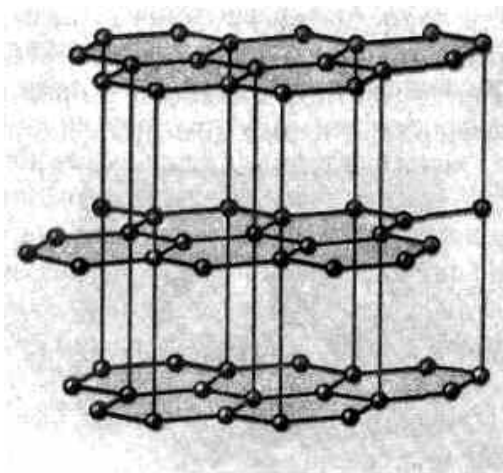


Рис. 105

Расстояние между плоскостями более чем в два раза превышает расстояние между атомами шестиугольника. Плоские слои связаны друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами. В пределах слоя три валентных электрона каждого атома углерода образуют ковалентную связь с соседними атомами углерода, а четвертый электрон, оставаясь «свободным», коллективизируется, но не во всей решетке, как в случае металлов, а в пределах одного слоя. Таким образом, в данном случае осуществляется три вида связи: гомеоплярная и металлическая — в пределах одного слоя; ван-дер-ваальсова — между слоями. Этим объясняется мягкость графита, так как его слои могут скользить друг относительно друга.

Различие в строении кристаллических решеток двух разновидностей углерода — графита и алмаза — объясняет

различие в их физических свойствах: мягкость графита и твердость алмаза; графит — проводник электричества, алмаз — диэлектрик (нет свободных электронов) и т. д.

Расположение атомов в кристаллах характеризуется также **координационным числом** — числом ближайших одноподобных с данным атомом соседних атомов в кристаллической решетке или молекул в молекулярных кристаллах. Для модельного изображения кристаллических структур из атомов и ионов пользуются системой плотной упаковки шаров. Рассматривая простейший случай плотной упаковки шаров одинакового радиуса на плоскости, приходим к двум способам их расположения (рис. 106, а, б). Правая упаковка является более плотной, так как при равном числе шаров площадь



а)



б)

Рис. 106

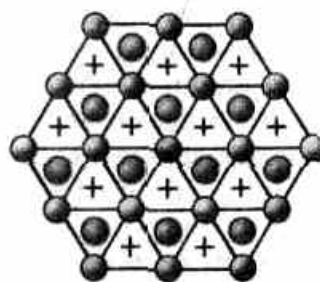


Рис. 107

различие в упаковках сводится к различию координационных чисел: в левой упаковке координационное число равно 4, в правой — 6. Т. е. чем плотнее упаковка, тем

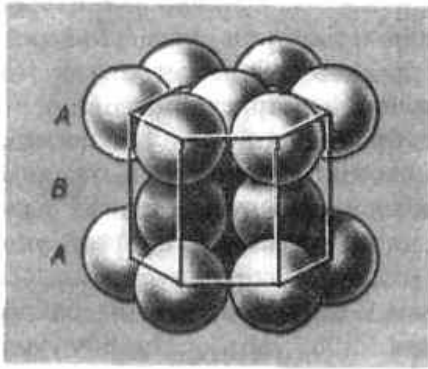


Рис. 108

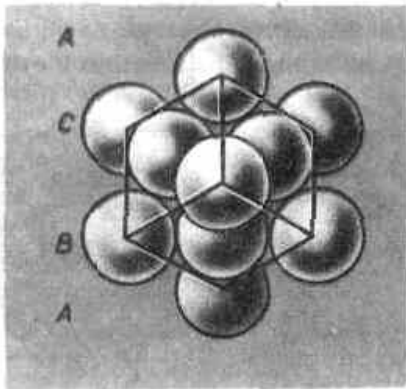


Рис. 109

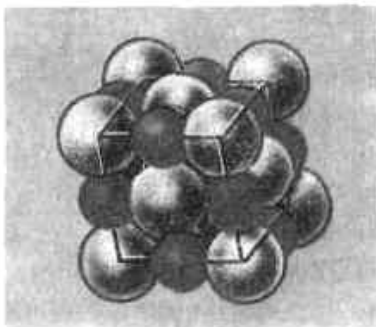


Рис. 110

больше координационное число.

Рассмотрим, при каких условиях плотная упаковка шаров в пространстве может соответствовать той или иной кристаллической структуре, приводимой ранее. Начнем строить решетку со слоя шаров, представленных на рис. 106,б. Для упрощения дальнейших рассуждений спроецируем центры шаров на плоскость, на которой они лежат, обозначив их серыми кружками (рис. 107). На эту же плоскость спроецируем центры просветов между шарами, которые обозначены на рис. 107 соответственно зелеными кружками и крестиками. Любой плотноупакованный слой будем называть слоем *A*, если центры его шаров расположены над серыми кружками, слоем *B* — если над зелеными кружками, слоем *C* — если над крестиками. Над слоем *A* уложим второй плотноупакованный слой так, чтобы каждый шар этого слоя лежал на трех шарах первого слоя. Это можно сделать двояко: взять в качестве второго слоя либо *B*, либо *C*. Третий слой можно опять уложить двояко и т. д. Итак, плотную упаковку можно описать как последовательность *ABCBCA...*, в которой не могут стоять рядом слои, обозначенные одинаковыми буквами.

Из множества возможных комбинаций в кристаллографии реальное значение имеют два типа упаковки: 1) двухслойная упаковка *ABABAB...* — гексагональная плотноупакованная структура (рис. 108); 2) трехслойная упаковка *ABCABC...* — кубическая гранецентрированная структура (рис. 109). В обеих решетках координационное число равно 12 и плотность упаковки одинакова — атомы занимают 74 % общего объема кристалла. Координационное число, соответствующее кубической объемно центрированной решетке, равно 8, решетке алмаза (см. рис. 104) равно 4.

Кроме двух- и трехслойных упаковок можно построить многослойные с большим периодом повторяемости одинаковых слоев, например *ABCBA CABCBAC...* — шестислойная упаковка. Существует модификация карбида SiC с периодом повторяемости 6, 15 и 243 слоя.

Если кристалл построен из атомов различных элементов, то его можно представить в виде плотной упаковки шаров разных размеров. На рис. 110 приведено модельное изображение кристалла поваренной соли.

Крупные ионы хлора ($r=181$ пм) образуют плотную трехслойную упаковку, у которой большие пустоты заполнены меньшими по размеру ионами натрия ($r=98$ пм). Каждый ион Na окружен шестью ионами Cl, и, наоборот, каждый ион Cl — шестью ионами Na.

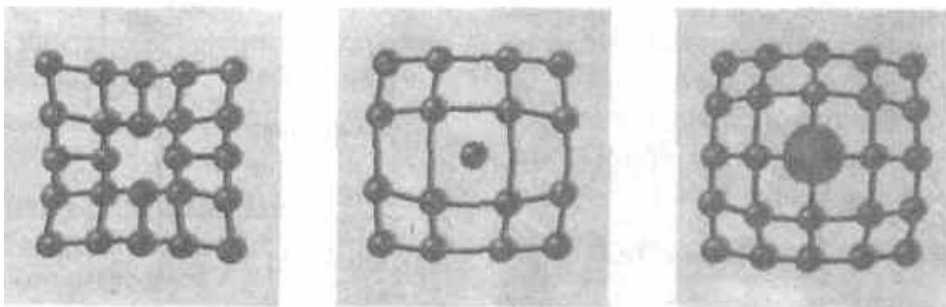


Рис. 111

§ 72. Дефекты в кристаллах

Рассмотренные в § 71 идеальные кристаллические структуры существуют лишь в очень малых объемах реальных кристаллов, в которых всегда имеются отклонения от упорядоченного расположения частиц в узлах решетки, называемые **дефектами кристаллической решетки**. Дефекты делятся на **макроскопические**, возникающие в процессе образования и роста кристаллов (например, трещины, поры, инородные макроскопические включения), и **микроскопические**, обусловленные микроскопическими отклонениями от периодичности. **Микродефекты** делятся на **точечные и линейные**. Точечные дефекты бывают трех типов: 1) **вакансия** — отсутствие атома в узле кристаллической решетки (рис. 111, а); 2) **междоузельный атом** — атом, внедрившийся в междоузельное пространство (рис. 111, б); 3) **примесный атом** — атом примеси, либо замещающий атом основного вещества в кристаллической решетке (**примесь замещения**, рис. 111, в), либо внедрившийся в междоузельное пространство (**примесь внедрения**, рис. 111, г; только в междоузели вместо атома основного вещества располагается атом примеси). Точечные дефекты нарушают лишь ближний порядок в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка, — в этом состоит их характерная особенность.

Линейные дефекты нарушают дальний порядок. Как следует из опытов, механические свойства кристаллов в значительной степени определяются дефектами особого вида — дислокациями. **Дислокации** - линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей.

Дислокации бывают **краевые и винтовые**. Если одна из атомных плоскостей обрывается внутри

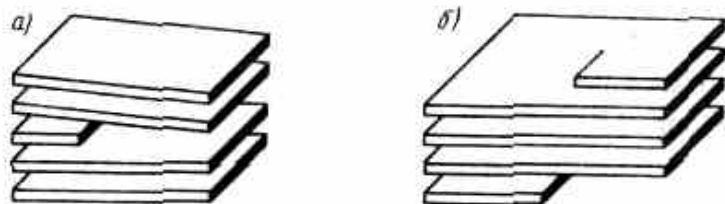


Рис. 112

кристалла, то край этой плоскости образует краевую дислокацию (рис. 112, а). В случае винтовой дислокации (рис. 112, б) ни одна из атомных плоскостей внутри кристалла не обрывается, а сами плоскости лишь приблизительно параллельны и смыкаются друг с другом так, что фактически кристалл состоит из одной атомной плоскости, изогнутой по винтовой поверхности.

Плотность дислокаций (число дислокаций, приходящихся на единицу площади поверхности кристалла) для совершенных монокристаллов составляет 10^2 — 10^3 см⁻², для деформированных кристаллов 10^{10} — 10^{12} см⁻². Дислокации никогда не обрываются, они либо выходят на поверхность, либо разветвляются, поэтому в реальном кристалле образуются плоские или пространственные сетки дислокаций. Дислокации и их движение можно наблюдать с помощью электронного микроскопа, а также методом избирательного травления — в местах выхода дислокации на поверхность возникают ямки травления (интенсивное разрушение кристалла под действием реагента), «проявляющие» дислокации.

Наличие дефектов в кристаллической структуре влияет на свойства кристаллов, анализ которых проведем ниже.

§ 73. Теплоемкость твердых тел

В качестве модели твердого тела рассмотрим правильно построенную кристаллическую решетку, в узлах которой частицы (атомы, ионы, молекулы), принимаемые за материальные точки, колеблются около своих положений равновесия — узлов решетки — в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Таким образом, каждой составляющей кристаллическую решетку частице приписывается три колебательных степени свободы, каждая из которых, согласно закону равнораспределения энергии по степеням свободы (см. § 50), обладает энергией kT .

Внутренняя энергия моля твердого тела

$$U_m = 3N_A kT = 3RT,$$

где N_A — постоянная Авогадро; $N_A k = R$ (R — молярная газовая постоянная).
Молярная теплоемкость твердого тела

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = 3R \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (73.1)$$

т. е. молярная (атомная) теплоемкость *химически простых тел* в кристаллическом состоянии одинакова (равна $3R$) и не зависит от температуры. Этот закон был эмпирически получен французскими учеными П. Дюлонгом (1785—1838) и Л. Пти (1791—1820) и носит название **закона Дюлонга и Пти**.

Если твердое тело является химическим соединением (например, NaCl), то число частиц в моле не равно постоянной Авогадро, а равно nN_A , где n — число атомов в молекуле (для NaCl число частиц в моле равно $2N_A$, так, в одном моле NaCl содержится N_A атомов Na и N_A атомов Cl). Таким образом, молярная теплоемкость *твердых химических соединений*

$C_V = 3\pi R \approx 25n$ Дж/(моль·К), т. е. равна сумме атомных теплоемкостей элементов, составляющих это

Т а б л и ц а 4

Вещество	С, Дж/(моль·К)	
	Теоретическое значение	Экспериментальное значение
Алюминий Al	25	25,5
Алмаз С	25	5,9
Бериллий Be	25	15,6
Бор В	25	13,5
Железо Fe	25	26,8
Серебро Ag	25	25,6
NaCl	50	50,6
AgCl	50	50,9
CaCl_2	75	75,2

Как показывают опытные данные (табл. 4), для многих веществ закон Дюлонга и Пти выполняется с довольно хорошим приближением, хотя некоторые вещества (C , Be , B) имеют значительные отклонения от вычисленных теплоемкостей. Кроме того, так же как и

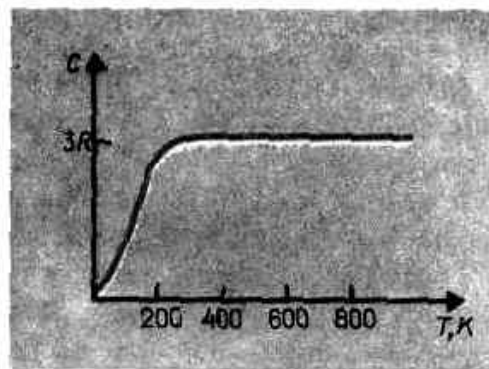


Рис. 113

в случае газов (см. § 53), опыты по измерению теплоемкости твердых тел при низких температурах показали, что она зависит от температуры (рис. 113). Вблизи нуля Кельвина теплоемкость тел пропорциональна T^3 , и только при достаточно высоких температурах, характерных для каждого вещества, выполняется условие (73.1). Алмаз, например, имеет теплоемкость, равную $3R$ при 1800 К! Однако для большинства твердых тел комнатная температура является уже достаточно высокой. Расхождение опытных и теоретических значений теплоемкостей, вычисленных на основе классической теории, объяснили, исходя из квантовой теории теплоемкостей, А. Эйнштейн и П. Дебай (1884—1966).

§ 74. Испарение, сублимация, плавление и кристаллизация. Аморфные тела

Как в жидкостях, так и в твердых телах всегда имеется некоторое число молекул, энергия которых достаточна для преодоления притяжения к другим молекулам и которые способны оторваться от поверхности жидкости или твердого тела и перейти в окружающее их пространство. Этот процесс

для жидкости называется **испарением** (или **парообразованием**), для твердых тел — **сублимацией** (или **возгонкой**).

Испарение жидкостей идет при любой температуре, но его интенсивность с повышением температуры возрастает. Наряду с процессом испарения происходит компенсирующий его процесс **конденсации** пара в жидкость. Если число молекул, покидающих жидкость за единицу времени через единицу поверхности, 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** (см. также § 62).

Для большинства твердых тел процесс сублимации при обычных температурах незначителен и давление пара над поверхностью твердого тела мало; оно повышается с повышением температуры. Интенсивно сублимируют такие вещества, как нафталин, камфора, что обнаруживается по резкому, свойственному им запаху. Особенно интенсивно сублимация происходит в вакууме — этим пользуются для изготовления зеркал. Известный пример сублимации — превращение льда в пар —

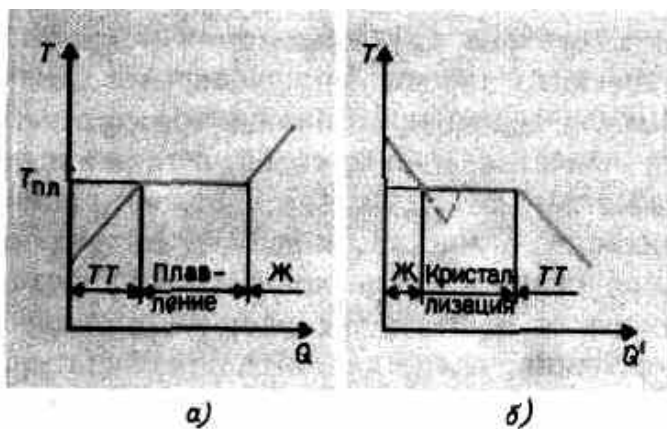


Рис. 114

Если твердое тело нагревать, то его *внутренняя энергия* (скапливается из энергии колебаний частиц в узлах решетки и энергии взаимодействия этих частиц) возрастает. При повышении температуры амплитуда колебаний частиц увеличивается до тех пор, пока кристаллическая решетка не разрушится, — твердое тело плавится. На рис. 114, а изображена примерная зависимость $T(Q)$, где Q — количество теплоты, полученное телом при плавлении. По мере сообщения твердому телу теплоты его температура повышается, а при температуре плавления $T_{пл}$ начинается переход

тела из твердого состояния в жидкое. Температура $T_{пл}$ остается постоянной до тех пор, пока весь кристалл не расплавится, и только тогда температура жидкости вновь начнет повышаться.

Нагревание твердого тела до $T_{пл}$ еще не переводит его в жидкое состояние, поскольку энергия частиц вещества должна быть достаточной для разрушения кристаллической решетки. В процессе плавления теплота, сообщаемая веществу, идет на совершение работы по разрушению кристаллической решетки, а поэтому $T_{пл} = \text{const}$ до расплавления всего кристалла. Затем подводимая теплота пойдет опять-таки на увеличение энергии частиц жидкости и ее температура начнет повышаться. Количество теплоты, необходимое для расплавления 1 кг вещества, называется **удельной теплотой плавления**.

Если жидкость охлаждать, то процесс протекает в обратном направлении (рис. 114, б; Q' — количество теплоты, отданное телом при кристаллизации): сначала температура жидкости понижается, затем при постоянной температуре, равной $T_{пл}$, начинается **кристаллизация**, после ее завершения температура кристалла начинает понижаться. Для кристаллизации вещества необходимо наличие так называемых **центров кристаллизации** — кристаллических зародышей, которыми могут быть не только кристаллики образующегося вещества, но и примеси, а также пыль, сажа и т. д. Отсутствие центров кристаллизации в чистой жидкости затрудняет образование микроскопических кристалликов, и вещество, оставаясь в жидком состоянии, охлаждается до температуры, меньшей температуры кристаллизации, при этом образуется **переохлажденная жидкость** (на 114, б ей соответствует штриховая кривая). При сильном переохлаждении начинается спонтанное образование центров кристаллизации и вещество кристаллизуется довольно быстро.

Обычно переохлаждение расплава происходит от долей до десятков градусов, но для ряда веществ может достигать сотен градусов. Из-за большой вязкости сильно переохлажденные жидкости теряют текучесть, сохраняя, как и твердые тела, свою форму. Эти тела получили название **аморфных**

твердых тел; к ним относятся смолы, воск, сургуч, стекло. Аморфные тела, являясь, таким образом, переохлажденными жидкостями, **изотропны**, т. е. их свойства во всех направлениях одинаковы; для них, как и для жидкостей, характерен *ближний порядок* в расположении частиц; в них в отличие от жидкостей подвижность частиц довольно мала. Особенностью аморфных тел является отсутствие у них определенной точки плавления, т. е. невозможно указать определенную температуру, выше которой можно было бы констатировать жидкое состояние, а ниже — твердое. Из опыта известно, что в аморфных телах со временем может наблюдаться процесс кристаллизации, например в стекле появляются кристаллики; оно, теряя прозрачность, начинает мутнеть и превращаться в поликристаллическое тело.

В последнее время широкое распространение в народном хозяйстве получили **полимеры** — органические аморфные тела, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых длинных молекулярных цепочек, соединенных химическими (валентными) связями. К полимерам относятся как естественные (крахмал, белок, каучук, клетчатка и др.), так и искусственные (пластмасса, резина, полистирол, лавсан, капрон и др.) органические вещества. Полимерам присущи прочность и эластичность; некоторые полимеры выдерживают растяжение, в 5—10 раз превышающее их первоначальную длину. Это объясняется тем, что длинные молекулярные цепочки могут при деформации либо сворачиваться в плотные клубки, либо вытягиваться в прямые линии. Эластичность полимеров проявляется только в определенном интервале температур, ниже которого они становятся твердыми и хрупкими, а выше — пластичными. Хотя синтетических полимерных материалов создано очень много (искусственные волокна, заменители кожи, строительные материалы, заменители металлов и др.), но теория полимеров до настоящего времени полностью не разработана. Ее развитие определяется запросами современной техники, требующей синтеза полимеров с заранее заданными свойствами.

§75. Фазовые переходы I и II рода

Фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Если, например, в закрытом сосуде находится вода, то эта система является *двухфазной*: жидкая фаза — вода; газообразная фаза — смесь воздуха с водяными парами. Если в воду бросить кусочки льда, то эта система станет трехфазной, в которой лед является твердой фазой. Часто понятие «фаза» употребляется в смысле агрегатного состояния, однако надо учитывать, что оно шире, чем понятие «агрегатное состояние». В пределах одного агрегатного состояния вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лед, например, встречается в пяти различных модификациях — фазах). Переход вещества из одной фазы в другую — **фазовый переход** — всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую).

Различают фазовые переходы двух родов. **Фазовый переход I рода** (например, плавление, кристаллизация и т. д.) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой **теплотой фазового перехода**. Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объема. Объяснение этому можно дать следующим образом. Например, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. В подобных переходах — из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние — степень беспорядка увеличивается, т. е., согласно второму началу термодинамики, этот процесс связан с возрастанием энтропии системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются **фазовыми переходами II рода**. Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. Общая трактовка фазовых переходов II рода предложена советским ученым Л. Д. Ландау (1908—1968). Согласно этой трактовке, фазовые переходы II рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Примерами фазовых переходов II рода являются: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризующееся скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) при $T = 2,9$ К в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами сверхтекучести.

§ 76. Диаграмма состояния. Тройная точка

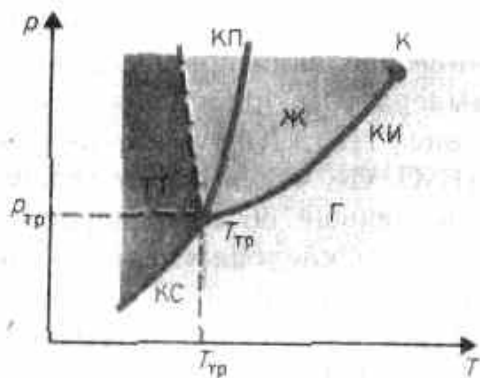


Рис. 115

Если система является однокомпонентной, т. е. состоящей из химически однородного вещества или его соединения, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния. Согласно § 60, одно и то же вещество в зависимости от соотношения между удвоенной средней энергией, приходящейся на одну степень свободы хаотического теплового движения молекул, и наименьшей потенциальной энергией взаимодействия молекул может находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном. Это соотношение, в свою очередь, определяется внешними условиями - температурой и давлением. Следовательно, фазовые превращения также определяются изменениями

температуры и давления. Для наглядного изображения фазовых превращений используется **диаграмма состояния** (рис. 115), на которой в координатах p, T задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз. Кривые на диаграмме называются **кривыми фазового равновесия**, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз: КП — твердого тела и жидкости, КИ — жидкости и газа, КС — твердого тела и газа.

Точка, в которой пересекаются эти кривые и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества, называется **тройной точкой**. Каждое вещество имеет только одну тройную точку. Тройная точка воды характеризуется температурой 273,16 К (по шкале Цельсия ей соответствует температура 0,01 °С) и является основной реперной точкой для построения термодинамической температурной шкалы.

Термодинамика дает метод расчета кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества. Согласно **уравнению Клапейрона — Клаузиуса**, производная от равновесного давления по температуре

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \quad (76.1)$$

где L — теплота фазового перехода, $(V_2 - V_1)$ — изменение объема вещества при переходе его из первой фазы во вторую, T — температура перехода (процесс изотермический).

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса позволяет определить наклоны кривых равновесия. Поскольку L и T положительны, наклон задается знаком $V_2 - V_1$. При испарении жидкостей и сублимации твердых

тел объем вещества всегда возрастает, поэтому, согласно (76.1), $dp/dT > 0$; следовательно, в этих процессах повышение температуры приводит к увеличению давления, и наоборот. При плавлении большинства веществ объем, как правило, возрастает, т. е. $dp/dT > 0$; следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления (сплошная КП на рис. 115). Для некоторых же веществ (H_2O , Ge, чугун и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, т. е. $dp/dT < 0$; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления (штриховая линия на рис. 115).

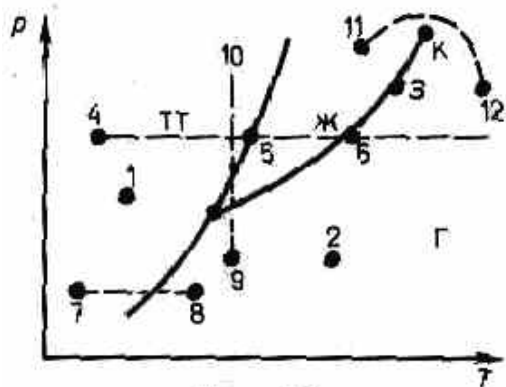


Рис. 116

Диаграмма состояния, строящаяся на основе экспериментальных данных, позволяет судить, в каком состоянии находится данное вещество при определенных p и T , а также какие фазовые переходы будут происходить при том или ином процессе. Например, при условиях, соответствующих точке 1 (рис. 116), вещество находится в твердом состоянии, точке 2 — в газообразном, а точке 3 — одновременно в жидком и газообразном состояниях. Допустим, что вещество в твердом состоянии, соответствующем точке 4, подвергается изобарному нагреванию, изображенному на диаграмме состоянием горизонтальной штриховой прямой 4—5—6. Из рисунка видно, что при температуре, соответствующей точке 5, вещество плавится, при более высокой температуре, соответствующей точке 6, — начинает превращаться в газ.

Если же вещество находится в твердом состоянии, соответствующем точке 7, то при изобарном нагревании (штриховая прямая 7—8) кристалл превращается в газ минуя жидкую фазу. Если вещество находится в состоянии, соответствующем точке 9, то при изотермическом сжатии (штриховая прямая 9—10) оно пройдет следующие три состояния: газ — жидкость — кристаллическое состояние.

На диаграмме состояний (см. рис. 115 и 116) видно, что кривая испарения заканчивается в критической точке К. Поэтому возможен *непрерывный* переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (переход 11—12 на рис. 116), т. е. такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями. Это возможно благодаря тому, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным (оба эти состояния, например, являются изотропными). Переход же кристаллического состояния (характеризуется анизотропией) 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 идет в точку, где

$$p=0 \text{ и } T=0.$$