

12

Реальные газы,  
жидкости и твердые  
тела

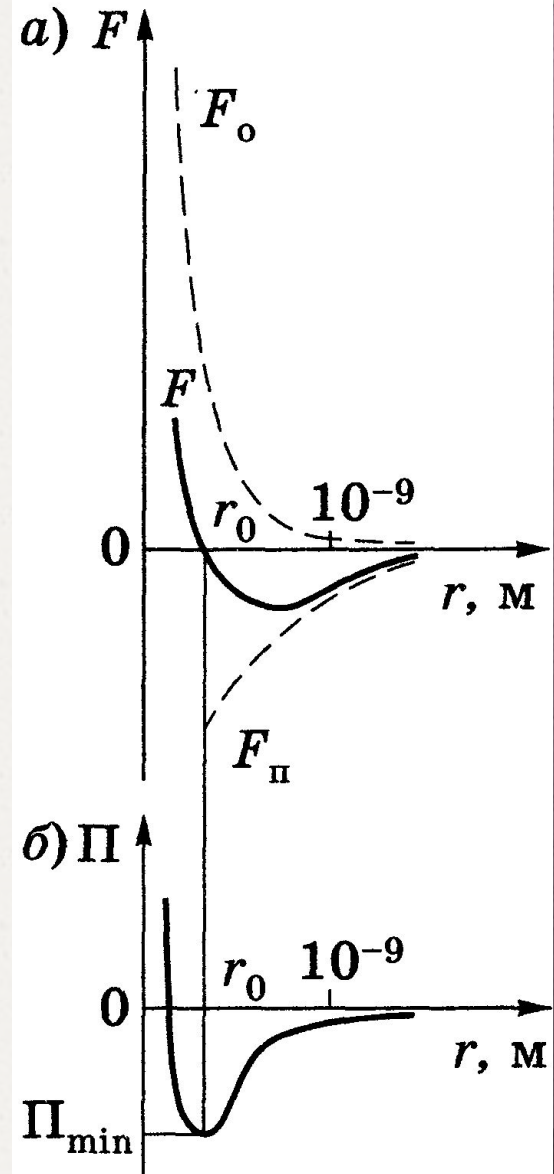
## Реальный газ

Газ, свойства которого зависят от взаимодействия молекул.

## Силы межмолекулярного взаимодействия

Силы взаимодействия между молекулами и атомами газа, не приводящие к образованию химических соединений.

Эти силы — короткодействующие (проявляются на расстояниях  $< 10^{-9}$  м).





**Критерием различных агрегатных состояний вещества** является соотношение между величинами  $\Pi_{\min}$  и  $kT$ ;  $\Pi_{\min}$  — 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.

## Газообразное состояние вещества

$$\Pi_{\min} \ll kT$$

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.



## Твердое состояние вещества

$$\Pi_{\min} \gg kT$$

Вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемых расстоянием  $r_0$

## Жидкое состояние вещества

$$\Pi_{\min} \approx kT$$

Вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее  $r_0$ .



**Вывод.** 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  $P_{\min}$  для данного вещества.

Например, у инертных газов  $P_{\min}$  мало, а у металлов велико поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

## Поправки, вносимые при рассмотрении реальных газов

### 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.



## 2 Учет притяжения молекул

Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого внутренним давлением  $p'$ .

[ $a$  — постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения;  $V_m$  — молярный объем]

$$p' = \frac{a}{V_m^2}$$

## Уравнение Ван-дер-Ваальса

---

Для 1 моль газа

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

Уравнение получается при введении поправок в уравнение  $pV_m = RT$

Для произвольной массы газа

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

Уравнение получаем, учитывая, что  $V = vV_m$ ,  $\left( v = \frac{m}{M} \right)$ .

[ $a$  и  $b$  — постоянные для каждого газа величины;  $p$  — давление газа;  $V$  — молярный объем;  $R$  — молярная газовая постоянная;  $T$  — термодинамическая температура;  $v$  — количество вещества;  $m$  — масса газа;  $M$  — его молярная масса;  $V$  — объем газа]

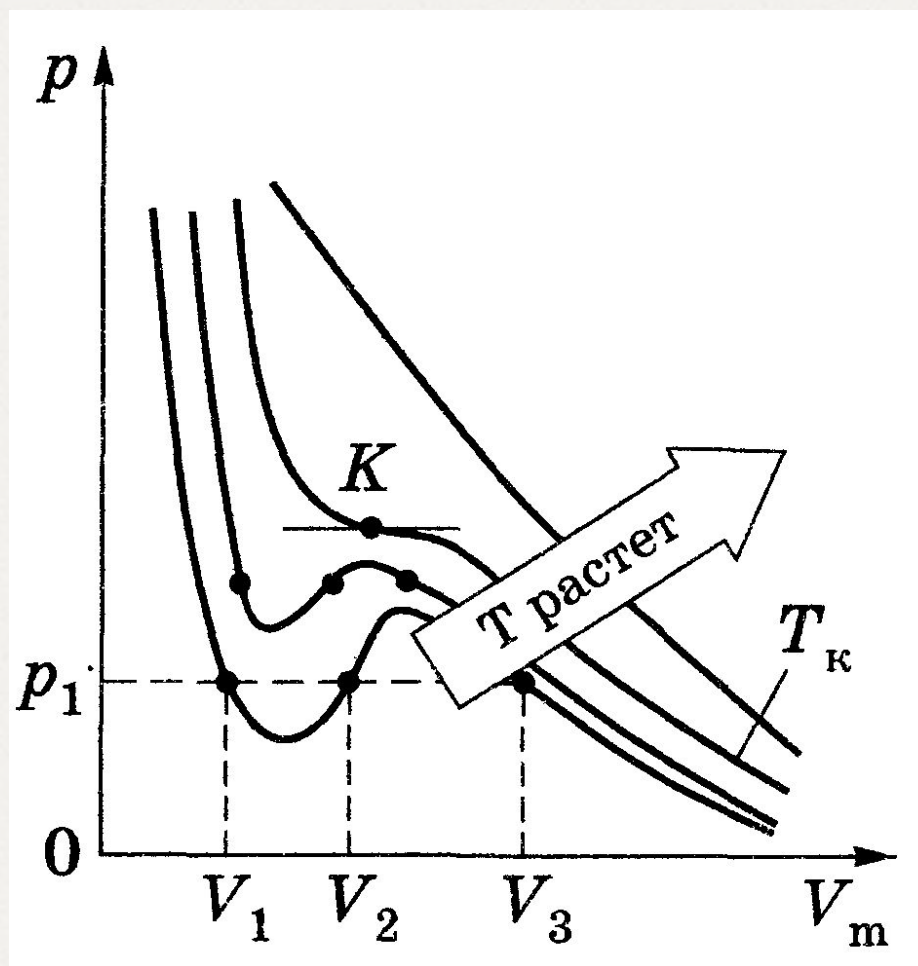


## Определение поправок (a и b) Ван-дер-Ваальса

Записывают уравнения Ван-дер-Ваальса для двух известных из опыта состояний газа, которые решаются относительно a и b.

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

# Изотермы Ван-дер-Ваальса





## **Критическая изотерма**

Изотерма, на которой наблюдается лишь одна точка перегиба.

## **Критическая температура**

Температура  $T_k$ , соответствующая критической изотерме.

## **Критическая точка**

Точка перегиба  $K$  на критической изотерме.

## **Критические объем и давление**

Объем  $V_k$  и давление  $p_k$ , соответствующие критической точке  $K$ .

## **Критическое состояние**

Состояние с критическими параметрами  $(p_k, V_k, T_k)$ .

# Определение критических параметров

$$V_{\text{к}} = 3b,$$

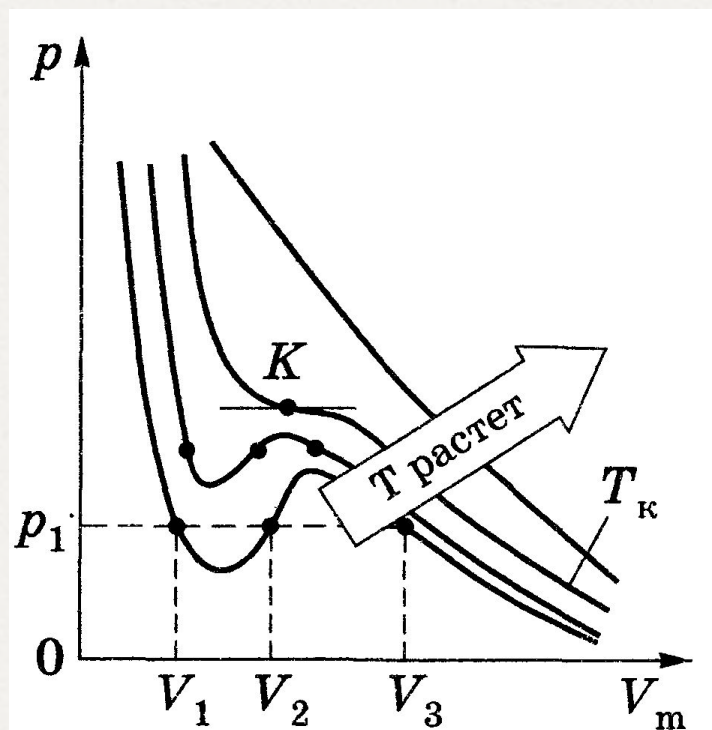
$$p_{\text{к}} = \frac{a}{27b^2},$$

$$T_{\text{к}} = \frac{8a}{27Rb}$$

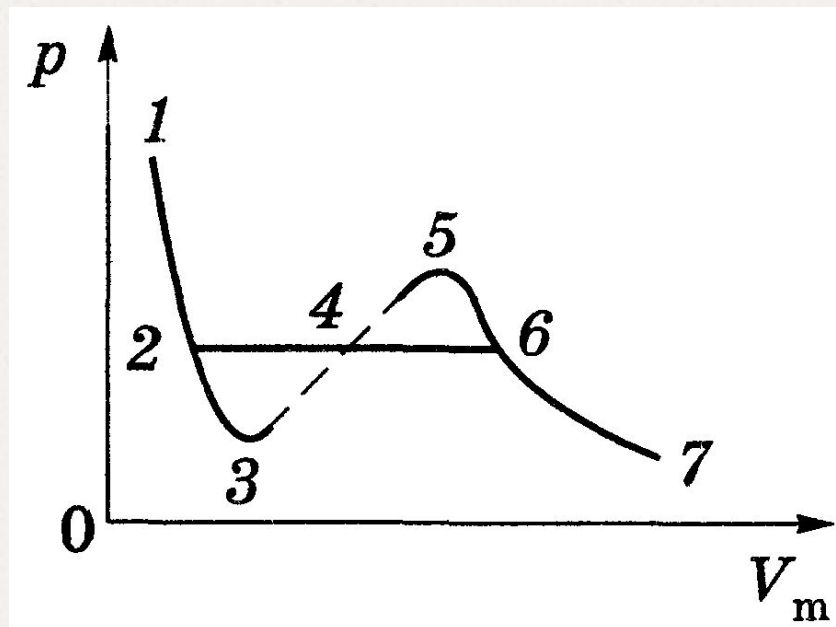


## Изотермы Ван-дер-Ваальса при $T > T_k$

При  $T > T_k$  изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой.



## Изотермы Ван-дер-Ваальса при $T < T_k$



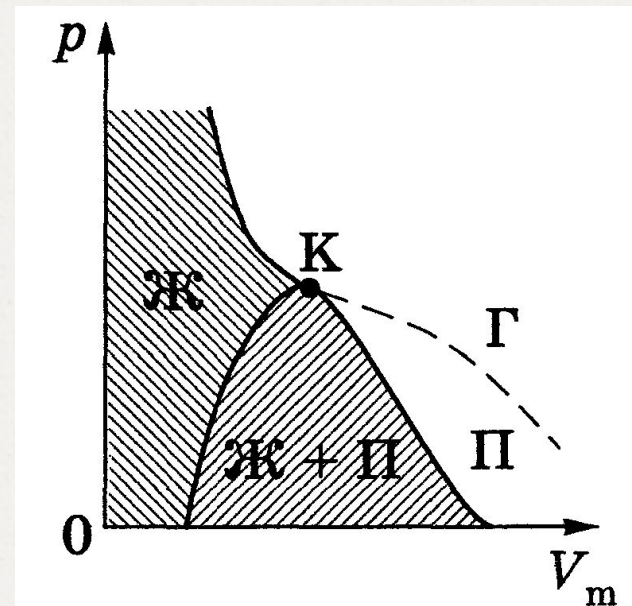
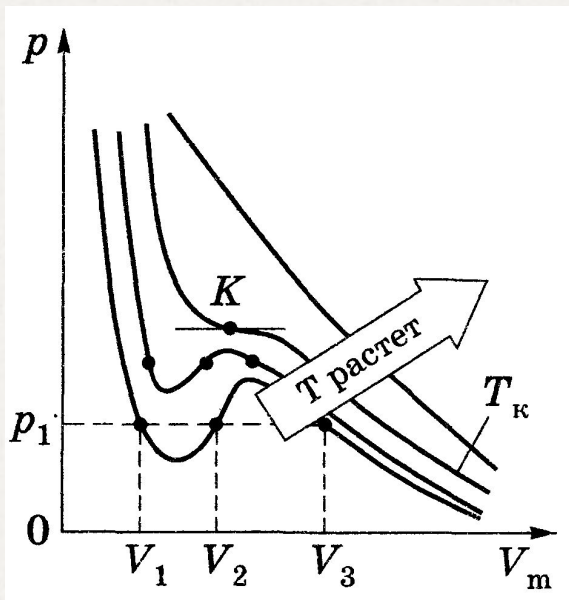


## Пар

Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической.

## Насыщенный пар

Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью.



**Внутренняя энергия реального газа.** Равна сумме кинетической энергии  $\varepsilon$  хаотического теплового движения молекул и их взаимной потенциальной энергии  $\Pi$ .

$$U = \varepsilon + \Pi$$

**Кинетическая энергия хаотического движения молекул.** Свойства большинства реальных газов близки к свойствам идеального, если они находятся при температурах, когда можно пренебречь взаимодействием молекул, и потому эта составляющая внутренней энергии определяется внутренней энергией для идеального газа.

$$C_V T$$

(для  
1 моль)



## Взаимная потенциальная энергия молекул реального газа

Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами.

$$\Pi = -\frac{a}{V_m}$$

(для  
1 моль)

## Внутренняя энергия 1 моль реального газа

Внутренняя энергия растет с повышением температуры и увеличением давления.

$$U_m = C_v T - \frac{a}{V_m}$$

## Внутренняя энергия при адиабатном расширении газа в вакуум

$$U = \text{const}$$

Если газ расширяется *без теплообмена с окружающей средой* (адиабатный 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  $U_1 = U_2$ .

◆ Равенство  $U_1 = U_2$  формально справедливо как для идеального, так и реального газов, но результат, получаемый при его применении, для обоих случаев совершенно различен.



$$\underline{U_1 = U_2 \text{ (идеальный газ)}}$$

$$T_1 = T_2$$

При адиабатном расширении идеального газа в вакуум его температура не изменяется ( $U_m = C_V T$ ; рассматриваем 1 моль газа).

$$\underline{U_1 = U_2 \text{ (реальный газ)}}$$

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

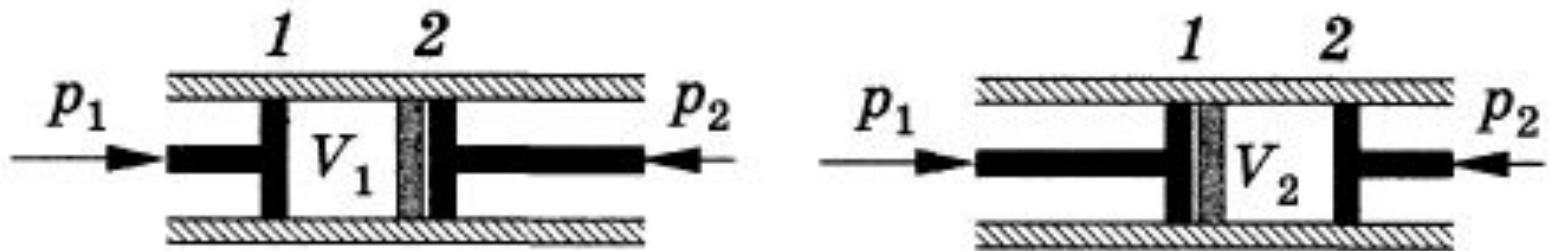
Для 1 моль  $U_1 = C_V T - \frac{a}{V_1}$ ,  $U_2 = C_V T - \frac{a}{V_2}$ .

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

## Эффект Джоуля—Томсона

Изменение температуры реального газа в результате его адиабатного расширения (адиабатного дросселирования — медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь дроссель (например, пористую перегородку)).

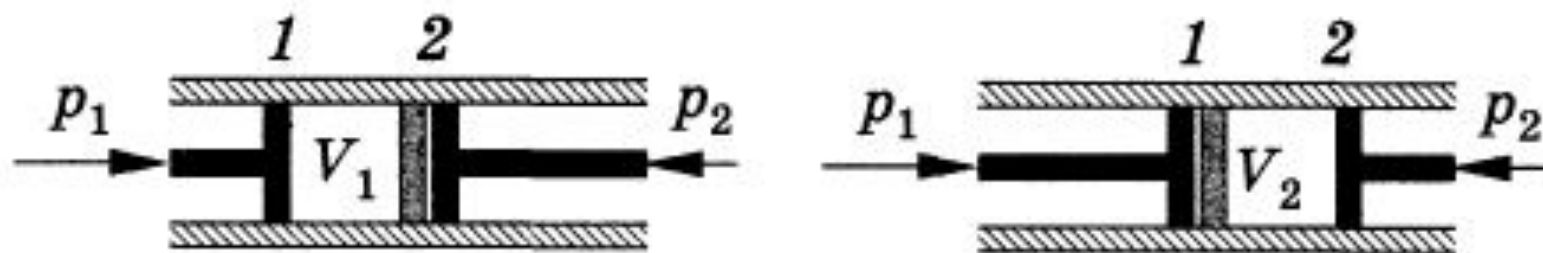
### Схема опыта





## Схема опыта Джоуля—Томсона

В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой находятся два поршня, которые могут перемещаться без трения. Вначале 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 ( $p_1 > p_2$ ).



## Энтальпия

$$U + pV$$

Функция состояния термодинамической системы.

[ $U$  — внутренняя энергия;  $p$  — давление;  $V$  — объем]

Сохранение энтальпии в адиабатном процессе

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

Так как расширение газа происходит адиабатно, то, согласно первому началу термодинамики,

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

Внешняя работа, совершаемая газом, состоит из положительной работы при движении поршня 2 ( $A_2 = p_2V_2$ ) и отрицательной при движении поршня 1 ( $A_1 = p_1V_1$ ), т. е.  $\delta A = A_2 - A_1$ . Подставляя выражения для работ в первое начало термодинамики, получаем  $U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$ .



## Условие сохранения энтальпии — основа теории эффекта Джоуля—Томсона

### Расчет разности температур (1 моль)

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

Подставив в формулу  $U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$

выражения

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \quad U_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2},$$

а также рассчитанные из уравнения Ван-дер-Ваальса значения  $p_1V_1$  и  $p_2V_2$ , и произведя элементарные преобразования, получим записанное выражение для  $T_2 - T_1$ .

**Вывод.** Знак разности  $T_2 - T_1$  зависит от того, какая из поправок Ван-дер-Ваальса играет большую роль.

**Анализ выражения  $T_2 - T_1$ , при допущении**  
 $p_2 \ll p_1; V_2 \gg V_1$

$$a \approx 0$$

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

Если не учитывать силы притяжения между молекулами, а учитывать лишь размеры молекул, то газ нагревается

Если не учитывать размеров молекул, а учитывать лишь силы притяжения между молекулами, то газ охлаждается

$$b \approx 0$$

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

$$a \neq 0, b \neq 0$$

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

В общую формулу подставили  $p_1$  (из уравнения Ван-дер-Ваальса)



## Эффект Джоуля—Томсона

положительный  $\Delta T < 0$  (газ в процессе дросселирования охлаждается).

отрицательный  $\Delta T > 0$  (газ в процессе дросселирования нагревается).

*Эффект Джоуля—Томсона обусловлен отклонением газа от идеальности.*

## Температура инверсии

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

## Зависимость температуры инверсии от объема

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

Эта формула получается, если приравнять  $T_2 - T_1$  при  $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$  нулю.

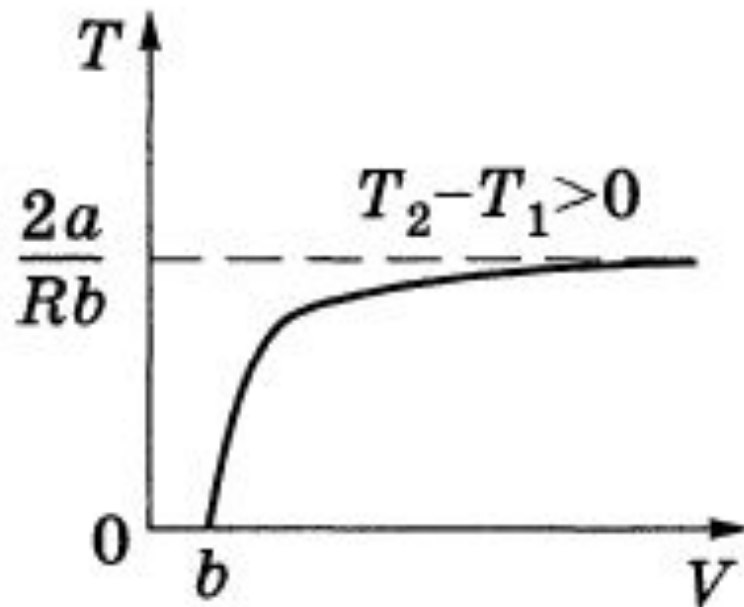
### Кривая инверсии

Кривая, определяемая уравнением  $T = \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$ .

Область выше кривой инверсии соответствует отрицательному эффекту Джоуля—Томсона, ниже — положительному. Например, при дросселировании от 20 до 0,1 МПа и начальной температуре 17 °С воздух охлаждается на 35 °С.



## Кривая инверсии



## **Поведение жидкостей**

Жидкость — агрегатное состояние вещества, **промежуточное 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.

В жидкостях имеет место так называемый **ближний порядок** в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на расстояниях, сравнимых с межатомными.



Согласно Френкелю, 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.

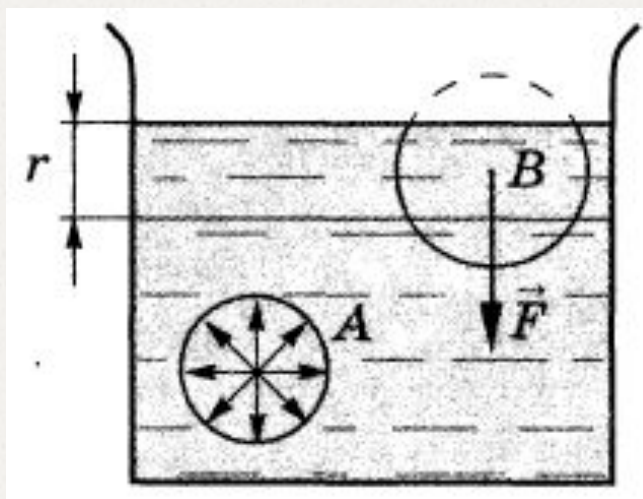
С повышением температуры жидкости частота колебательного движения резко увеличивается, возрастает подвижность молекул, что, в свою очередь, является причиной уменьшения вязкости жидкости.

## Радиус ( $r$ ) и сфера молекулярного действия

Расстояние (порядка  $10^{-9}$  м), при котором можно пренебречь силами притяжения между молекулами жидкости. Сфера радиусом  $r$  называется сферой молекулярного действия.

## Молекулярное (внутреннее) давление

Давление, оказываемое на жидкость результирующими силами всех молекул поверхностного слоя.

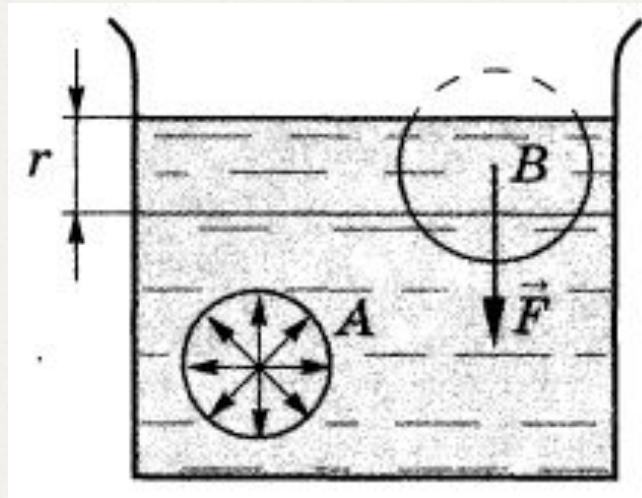




## Поверхностная энергия

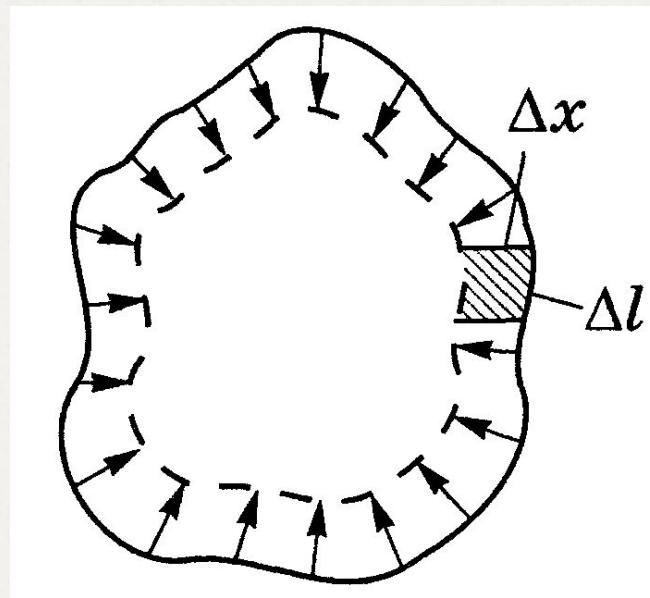
$$\Delta E = \sigma \Delta S$$

Дополнительная энергия, которой обладают молекулы в поверхностном слое жидкости.



## Силы поверхностного натяжения

Силы, направленные по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярные участку контура (на рисунке рассмотрена поверхность жидкости, ограниченная замкнутым контуром), на который они действуют, и **стремящиеся сократить поверхность до минимума.**





## Работа сил поверхностного натяжения

Силы, действующие со стороны выделенного участка на граничащие с ним участки, совершают работу  $\Delta A = f\Delta l\Delta x$ . Имеем

$$\Delta l\Delta x = \Delta S; \Delta A = f\Delta S.$$

## Поверхностное натяжение

$$\sigma = f$$

Равно силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность.

## Единица поверхностного натяжения

$$1 \text{ Н/м}$$

или

$$1 \text{ Дж/м}^2$$

## Поверхностно-активные вещества

Вещества, ослабляющие поверхностное натяжение жидкости.

**Примеры:** для воды — спирт, эфир, нефть и т. д.

## Вещества, повышающие поверхностное натяжение жидкости

Некоторые вещества (соль, сахар) повышают поверхностное натяжение жидкости, поскольку 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.



## Определение смачивания

Явление искривления свободной поверхности жидкости при соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела.

Смачивание определяется характером сил, действующих между молекулами поверхностных слоев соприкасающихся тел.

### Силы поверхностного натяжения на границе жидкости с твердым телом

а) Газ (3)



б) Газ (3)



## Краевой угол ( $\theta$ )

Угол между касательными к поверхности жидкости и твердого тела.

Условия равновесия на границе жидкости с твердым телом

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}$$

Условие равновесия капли — равенство нулю суммы проекций сил поверхностного натяжения на направление касательной к поверхности твердого тела, т. е.  $-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta = 0$ .



# Смачивающая и несмачивающая жидкости

Смачивающая жидкость а) Газ (3)

$$0 < \theta < \frac{\pi}{2}$$

Полное смачивание

$$\theta = 0$$



Несмачивающая жидкость б) Газ (3)

$$\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$$

Полное несмачивание

$$\theta = \pi$$



## **Давление под искривленной поверхностью жидкости**

Давление, обусловленное силами поверхностного натяжения и оказываемое на нижележащие слои жидкости со стороны поверхностного слоя.

Это избыточное (добавочное) давление положительно для выпуклой поверхности, и отрицательно — для вогнутой.

## **Избыточное давление под искривленной поверхностью жидкости**

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$



## Формула Лапласа

Общая формула, определяющая избыточное давление для произвольной поверхности жидкости двойкой кривизны.

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

[ $R_1$  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]

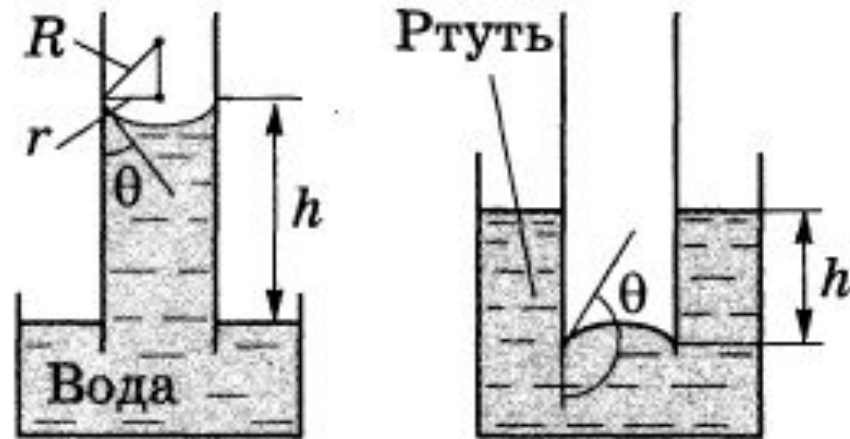
## Применение формулы Лапласа для различных искривленных поверхностей

Сферическая поверхность	$R_1 = R_2 = R$	$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$
Цилиндрическая поверхность	$R_1 = R_2; R_2 = \infty$	$\Delta p = \frac{\sigma}{R}$
Плоская поверхность	$R_1 = R_2 = \infty$	$\Delta p = 0$



## Капилляры

Узкие цилиндрические трубки (их диаметр  $\leq 1$  мм).



Если жидкость смачивает материал трубки, то внутри ее поверхность жидкости — **мениск** — имеет вогнутую форму, если не смачивает — выпуклую (см. рисунок).

## Капиллярность

Явление изменения высоты уровня жидкости в капиллярах.

## Высота поднятия (глубина опускания) жидкости в капилляре

---

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

Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту  $h$ , при которой давление столба жидкости (гидростатическое давление)  $\rho g h$  уравнивается избыточным дав-

$$\text{лением } \Delta p = \frac{2\sigma}{R} : \frac{2\sigma}{R} = \rho g h.$$

[ $\rho$  — плотность жидкости;  $r$  — радиус капилляра;  $R$  — радиус кривизны поверхности;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\theta$  — краевой угол]



## **Твердые тела**

Агрегатные состояния вещества, характеризующиеся постоянством формы и объема, причем тепловые движения частиц в них представляют собой хаотические колебания частиц относительно положений равновесия.

## **Кристаллические тела**

Твердые тела, имеющие упорядоченное, периодически повторяющееся расположение частиц (атомов, молекул, ионов).

## **Кристаллическая решетка**

Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трех измерениях.

## Монокристаллы

Твердые тела, частицы которых образуют единую кристаллическую решетку.

Внешняя форма монокристаллов одного вида может быть различной, **но углы между соответствующими гранями постоянны — закон постоянства углов, сформулированный Ломоносовым**. Монокристаллами являются большинство минералов.

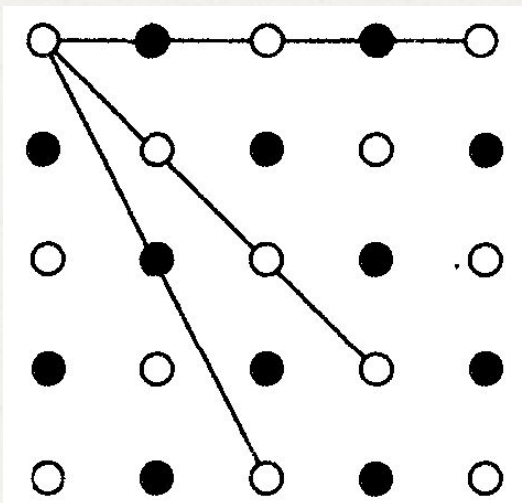




## Анизотропия монокристаллов

Зависимость физических свойств — упругих, механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических — от направления.

Объясняется тем, что плотность **расположения частиц кристаллической решетки по разным направлениям неодинакова**, что и приводит к различию свойств кристаллов вдоль этих направлений.



## **Поликристаллы**

Твердые тела, **имеющие мелкокристаллическую структуру**, т. е. состоящие из множества беспорядочно ориентированных кристаллических зерен (например, горные породы, металлы, сплавы).

## **Изотропия поликристаллов**

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.

*Изотропны аморфные твердые тела которые представляют собой переохлажденные жидкости.*



## **Аморфные твердые тела и их свойства**

Твердые тела, физические свойства которых **одинаковы по всем направлениям** (наблюдается изотропия свойств).

Для аморфных твердых тел, 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**.

## Полимеры

Органические аморфные тела, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых длинных молекулярных цепочек, соединенных химическими (валентными) связями.

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.



## **Признаки классификации кристаллов**

### **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.

### **Физический признак кристаллов**

В данном случае важна природа частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, и характер сил взаимодействия между ними.

## **Симметрия кристаллической решетки**

Свойство решетки совмещаться с собой при некоторых пространственных перемещениях, например параллельных переносах, поворотах, отражениях или их комбинациях и т. д.

Кристаллической решетке присущи 230 комбинаций элементов симметрии, или 230 различных пространственных групп. Эти 230 групп разбиваются по признакам симметрии на 32 класса.



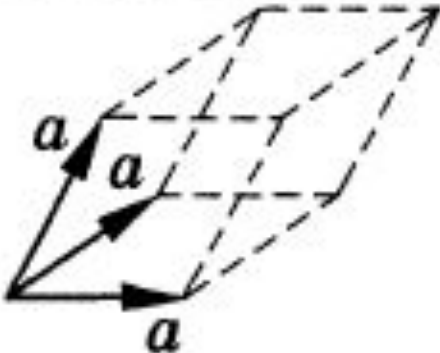
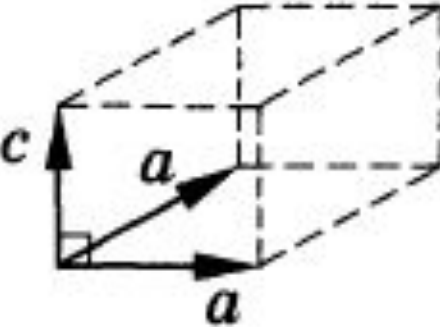
## **Кристаллографические системы (сингонии)**

Признак деления кристаллов по форме элементарной ячейки.

Всякая пространственная решетка может быть составлена повторением в трех различных направлениях элементарной решетки. Существует семь кристаллографических систем, каждая из которых включает в себя несколько классов симметрии.

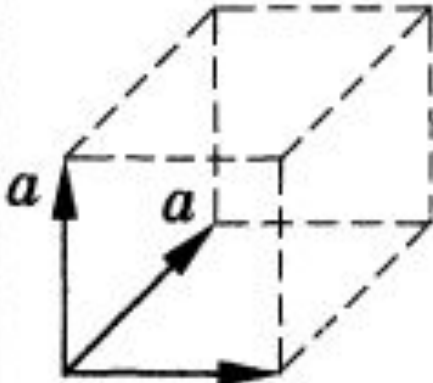
Кристаллографическая система	Характеристика элементарной ячейки	Форма элементарной ячейки
Триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	 <p>The diagram shows a 3D representation of a triclinic unit cell. Three axes are labeled: 'a' pointing towards the upper right, 'b' pointing towards the right, and 'c' pointing upwards. The angle between axes 'a' and 'b' is labeled with the Greek letter alpha (α). The angle between axes 'a' and 'c' is labeled with the Greek letter beta (β). The angle between axes 'b' and 'c' is labeled with the Greek letter gamma (γ). Dashed lines indicate the hidden edges of the parallelepiped.</p>
Моноклинные	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	 <p>The diagram shows a 3D representation of a monoclinic unit cell. Three axes are labeled: 'a' pointing towards the upper right, 'b' pointing towards the right, and 'c' pointing upwards. A right-angle symbol (90 degrees) is shown at the origin between axes 'a' and 'c'. The angle between axes 'a' and 'b' is not explicitly labeled but is implied to be 90 degrees. The angle between axes 'b' and 'c' is labeled with the Greek letter gamma (γ). Dashed lines indicate the hidden edges of the parallelepiped.</p>



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

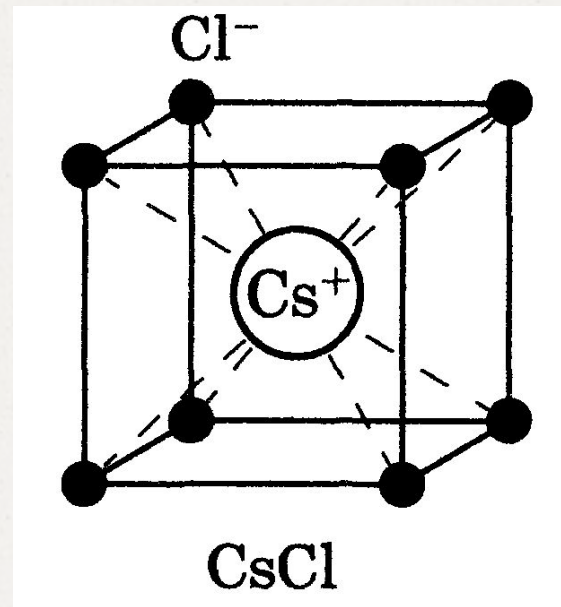
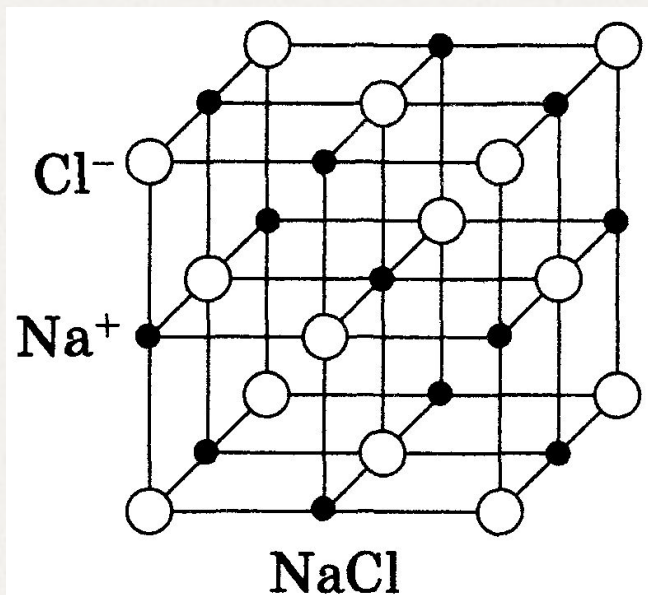
Кристаллографическая система	Характеристика элементарной ячейки	Форма элементарной ячейки
Ромбическая	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Тетрагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	



<i>Кристаллографическая система</i>	<i>Характеристика элементарной ячейки</i>	<i>Форма элементарной ячейки</i>
<b>Кубическая</b>	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

## Ионные кристаллы

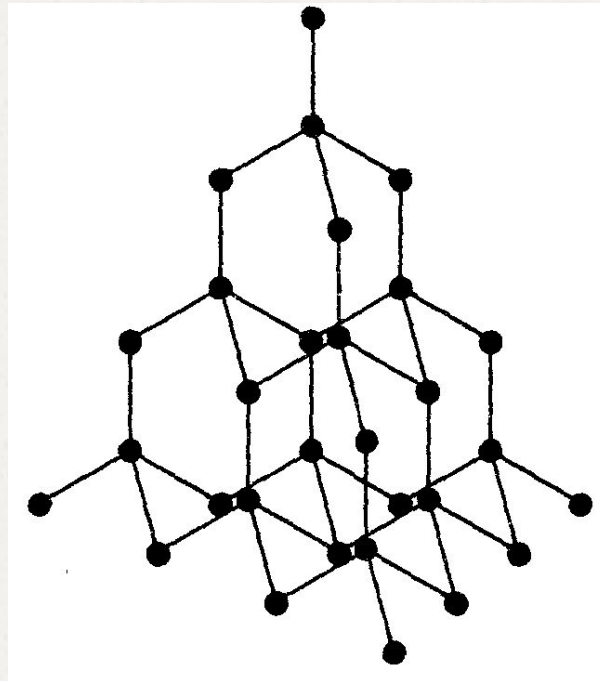
В узлах кристаллической решетки поочередно располагаются ионы противоположного знака.





## Атомные кристаллы

В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные атомы, удерживающиеся в узлах решетки ковалентными связями квантово-механической природы (у соседних атомов обобществлены валентные электроны, наименее связанные с атомом).



## **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, а всему кристаллу в целом.



## **Молекулярные кристаллы**

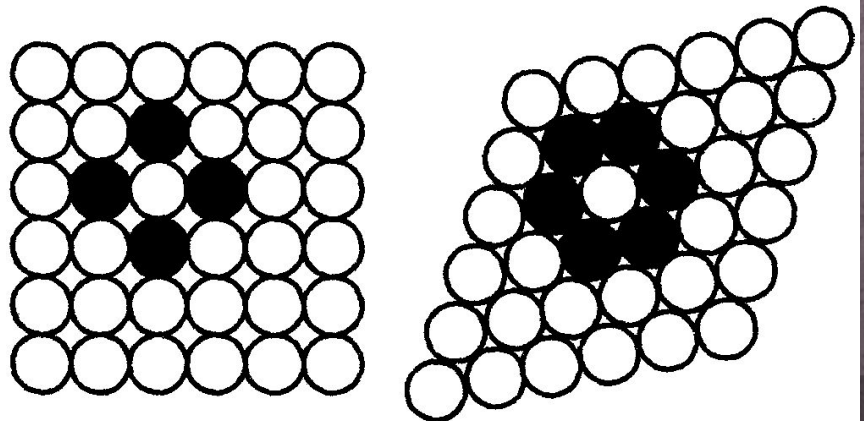
В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные молекулы вещества, силы взаимодействия между которыми обусловлены незначительным взаимным смещением электронов в электронных оболочках атомов.

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.

## Координационное число

Число ближайших однотипных с данным атомом соседних атомов в кристаллической решетке или молекул в молекулярных кристаллах.

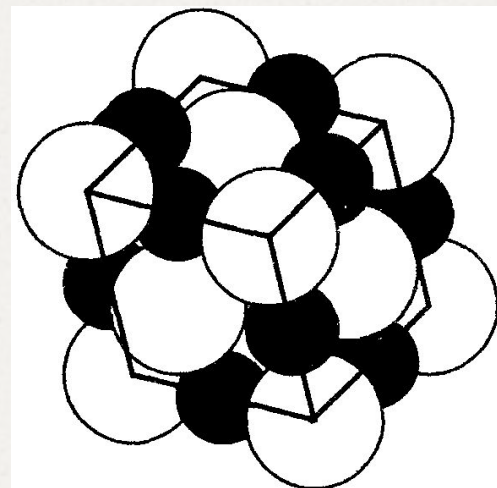
Для модельного изображения кристаллических структур пользуются системой плотной упаковки шаров. Правая упаковка более плотная. Различие в упаковках сводится к различию координационных чисел: в левой упаковке координационное число равно 4, в правой — 6.





## Модельное изображение кристалла поваренной соли (NaCl)

Если кристалл построен из атомов различных элементов, то его можно представить в виде плотной упаковки шаров разных размеров. 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.



## **Дефекты кристаллической решетки**

Всякие отклонения от строгой периодичности расположения частиц в узлах кристаллической решетки.

Дефекты делятся на ***макроскопические и микроскопические.***

### **Макроскопические дефекты**

Дефекты, возникающие в процессе образования и роста кристаллов. К ним относятся всякого рода трещины, макроскопические пустоты, инородные макроскопические включения.

### **Микроскопические дефекты**

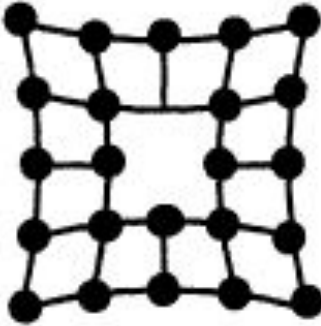
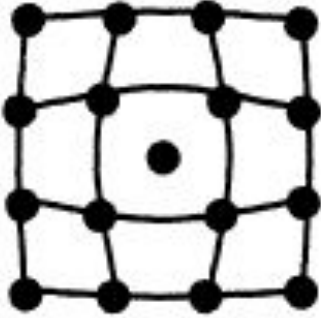
Дефекты, обусловленные микроскопическими отклонениями от периодичности.



Микродефекты делятся на **точечные и линейные**.

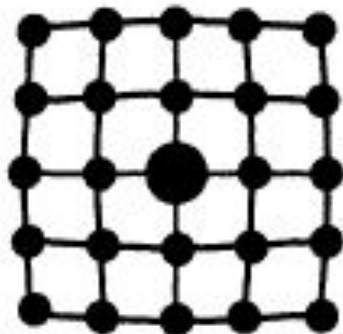
Точечные дефекты *нарушают лишь ближний порядок в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка*, — в этом состоит их характерная особенность.

### Точечные дефекты

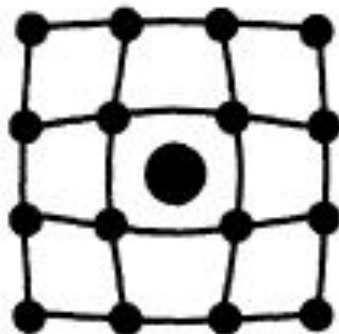
<i>Вакансия</i>	<i>Междоузельный атом</i>
	
Отсутствие атома в узле решетки	Атом, внедрившийся в междоузельное пространство

## Точечные дефекты

### *Примесный атом*



Атом примеси,  
замещающий  
атом основного  
вещества



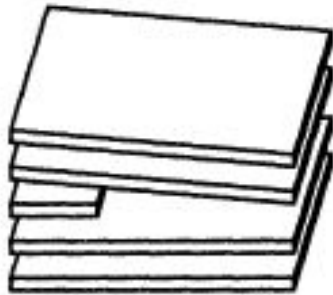
Атом примеси,  
внедрившийся  
в междоузельное  
пространство



## Линейные дефекты (дислокации)

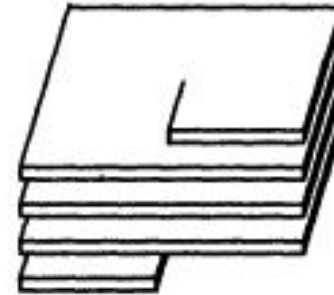
*Дислокации* — линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей.

### *Краевые дислокации*



Появляется лишняя атомная полуплоскость, как бы вдвинутая между плоскостями кристалла, край этой полуплоскости и образует краевую дислокацию

### *Винтовые дислокации*



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

**Линейные дефекты нарушают дальний порядок** и в значительной степени определяют механические свойства кристаллов.

Дислокации никогда не обрываются, они либо выходят на поверхность, либо разветвляются, поэтому в реальном кристалле образуются плоские или пространственные сетки дислокаций.



## **Модель твердого тела для определения теплоемкости**

Правильно построенная кристаллическая решетка, 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 обладает энергией  $kT$ .

## Внутренняя энергия 1 моль твердого тела

---

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

[ $N_A$  — постоянная Авогадро:  $N_A k = R$  ( $R$  — молярная газовая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана)]

## Закон Дюлонга и Пти

---

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

Молярная (атомная) теплоемкость *химически простых тел* в кристаллическом состоянии одинакова (равна  $3R$ ) и не зависит от температуры.



## Молярная теплоемкость твердых химических соединений

$$C_V = 3nR \approx 25n \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Равна сумме атомных теплоемкостей, составляющих это соединение.

Расчет произведен на примере NaCl.

Число частиц в 1 моль в данном случае

равно  $nN_A$ , где  $n$  — число атомов в молекуле

(для NaCl число частиц в 1 моль равно  $2N_A$ ;

так, в 1 моль NaCl содержится  $N_A$  атомов Na и  $N_A$  атомов Cl).

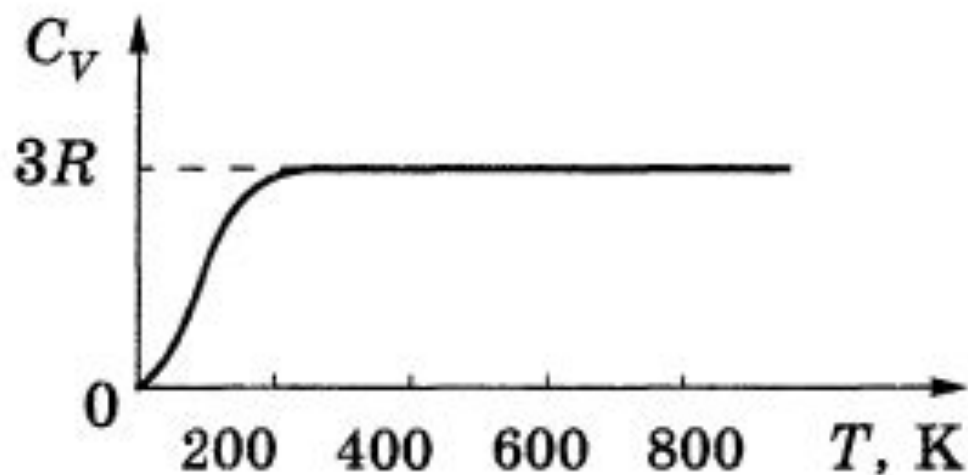
**Теоретические и экспериментальные значения  
молярной теплоемкости  
твердых тел и ее зависимость от температуры**

<i>Вещество</i>	$C_V$ (Дж/(моль · К))	
	<i>Теоретическое значение</i>	<i>Экспериментальное значение</i>
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 <sub>2</sub>	75	76,2



## Температурная зависимость молярной теплоемкости твердых тел

Опыт приводит к выводу, что теплоемкость твердых тел зависит от температуры. Около 0 К  $C_V \sim T^3$  и только при достаточно высоких температурах, характерных для каждого вещества,  $C_V = 3R$ .



## Парообразование

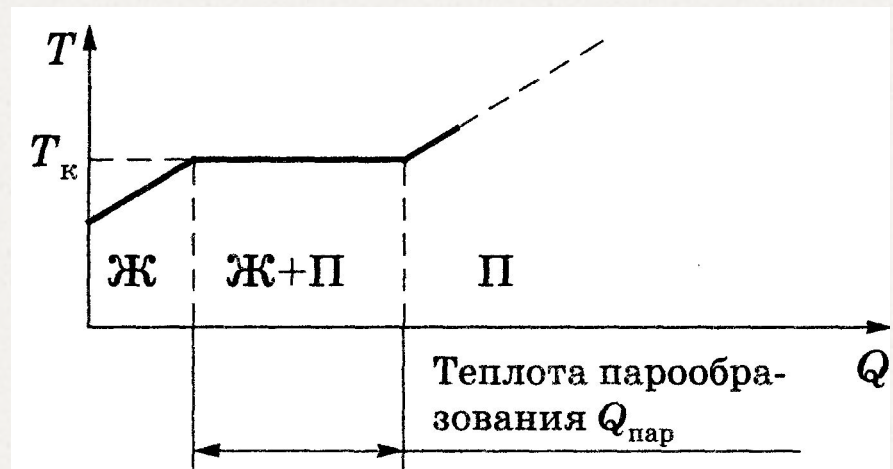
Физический процесс, при котором вещество из жидкого состояния при подведении теплоты переходит в газообразное состояние.

## Теплота парообразования

Количество теплоты, необходимое для перехода вещества из жидкого в газообразное состояние.

## Температура парообразования

Температура  
перехода жидкости  
в газ.





## Удельная теплота парообразования

Количество теплоты, необходимое, чтобы перевести 1 кг жидкости при постоянной температуре в газообразное состояние.

$$q = \frac{Q_{\text{пар}}}{m}$$

## Испарение

Парообразование, происходящее при любой температуре со свободной поверхности жидкости.

## Сублимация (возгонка)

Физический процесс прямого перехода вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу.

Процесс сублимации при обычных температурах незначителен, он активизируется с повышением температуры.

## Конденсация

Физический процесс, при котором вещество из газообразного состояния с отдачей теплоты переходит в жидкое состояние.

## Сравнение характеристик при испарении и конденсации

Конденсация — процесс, компенсирующий испарение. Подведенное при испарении количество теплоты отдается веществом при конденсации:

$$|Q_{\text{пар}}| = -|Q_{\text{конд}}|.$$

Температура кипения определенного вещества при постоянном давлении равна температуре конденсации:

$$T_{\text{к}} = T_{\text{конд}}.$$

Температура кипения повышается с увеличением давления.



## Плавление

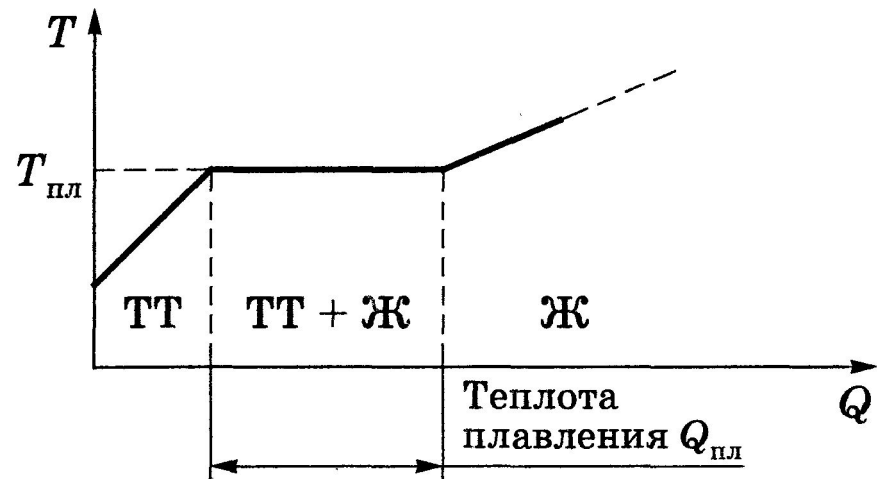
Физический процесс, при котором вещество из кристаллического (твердого) состояния при подведении теплоты переходит в жидкое состояние.

## Теплота плавления

Количество теплоты, необходимое для перевода вещества из кристаллического (твердого) в жидкое состояние.

## Температура плавления

Температура перехода кристаллического (твердого) состояния в жидкость.



## Удельная теплота плавления

Количество теплоты, необходимое, чтобы перевести 1 кг твердого вещества при постоянной температуре в жидкое состояние.

$$q = \frac{Q_{\text{пл}}}{m}$$

## Кристаллизация (затвердевание)

Физический процесс, при котором вещество из жидкого состояния с отдачей теплоты переходит в кристаллическое (твердое) состояние.

Для кристаллизации вещества необходимо наличие так называемых **центров кристаллизации** — кристаллических зародышей, которыми могут быть не только кристаллики образующегося вещества, но и примеси.



## Сравнение характеристик при плавлении и кристаллизации (затвердевании)

Подведенное при плавлении количество теплоты отдается веществом при кристаллизации (затвердевании):

$$|Q_{\text{пл}}| = -|Q_{\text{кр}}|.$$

Температура плавления определенного вещества при постоянном давлении равна температуре кристаллизации (затвердевания):

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}.$$

Температура плавления большинства веществ повышается с увеличением давления.

## Фаза

Термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества.

*Пример: если 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.*

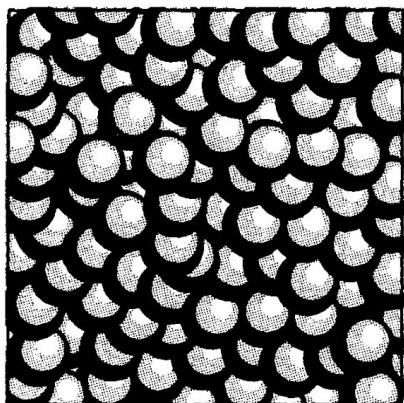


## **Агрегатные состояния**

Состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением его физических свойств.

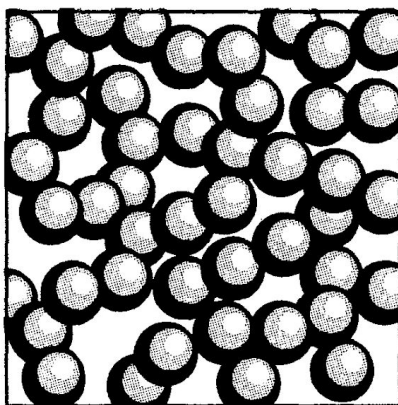
Вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: **твердом, жидком и газообразном.**

### Твердое состояние



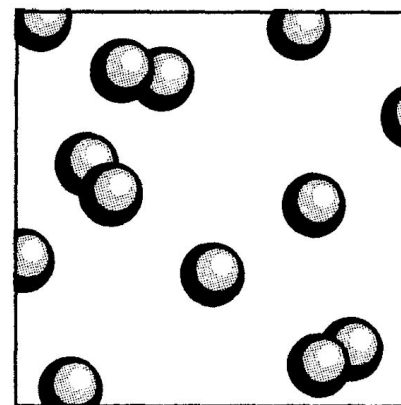
Твердые вещества имеют определенную форму и постоянный объем; молекулы и атомы сильно сцеплены друг с другом; молекулы и атомы образуют кристаллическую решетку и колеблются около узлов кристаллической решетки.

### Жидкое состояние



Жидкие вещества стремятся сохранить объем, но не сохраняют формы. Молекулы находятся близко друг к другу, но их относительные положения не фиксированы и они медленно меняют положение друг относительно друга.

### Газообразное состояние



Вещество в газообразном состоянии не сохраняет ни формы, ни объема. Объем и форма определяются сосудом, в котором газ находится. Молекулы газа, сталкиваясь время от времени друг с другом, меняют направление своего движения.



## Изменения агрегатного состояния

Переход в агрегатное состояние, отвечающее более высокой температуре, требует подвода энергии; переход же в агрегатное состояние, отвечающее более низкой температуре, сопровождается выделением энергии.



## **О понятиях «фаза» и «агрегатное состояние»**

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).



## Фазовый переход

Переход вещества из одной фазы в другую, связанный обязательно с качественными изменениями свойств вещества.

*Примеры: изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую).*

## **Фазовые переходы I рода**

Переходы, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты. Характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объема.

*Примеры: плавление, кристаллизация.*

## **Фазовые переходы II рода**

Переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема. Характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости.

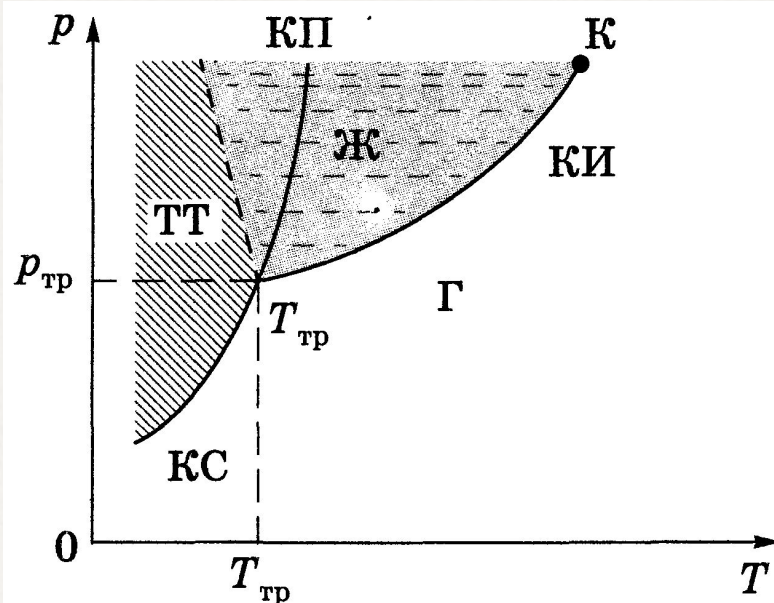
*Примеры: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и сплавов при температуре, близкой к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризуемое скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля.*



## Диаграмма состояния

Геометрическое изображение фазовых превращений, где 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 ( $\Gamma$ ) фаз.



## **Кривые фазового равновесия**

Кривые на диаграмме; каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз: КП — твердого тела и жидкости, КИ — жидкости и газа, КС — твердого тела и газа.



## Тройная точка

**Точка, в которой пересекаются кривые фазового равновесия** и которая, следовательно, определяет условия (температуру  $T$  и давление  $p_{\text{тр}}$ ) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества.

Каждое вещество имеет одну тройную точку.

Координаты тройной точки воды:  $T = 273,16 \text{ К}$  (или  $t = 0,01 \text{ }^\circ\text{С}$  (по шкале Цельсия)). Тройная точка воды — реперная точка для построения термодинамической температурной шкалы.

## Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

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

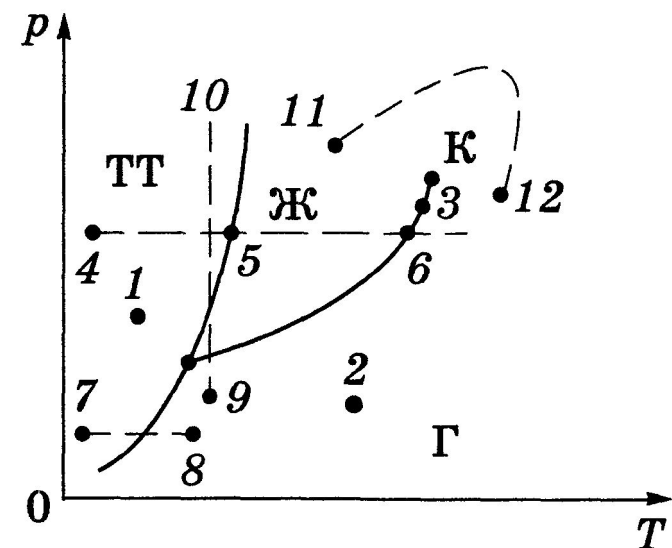
Метод расчета кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества.

[ $L$  — теплота фазового перехода;  $(V_2 - V_1)$  — изменение объема вещества при переходе его из первой фазы во вторую;  $T$  — температура перехода (процесс изотермический);  $p$  — равновесное давление]



## Возможности экспериментальных диаграмм состояния

На основе экспериментальной диаграммы состояния можно 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, 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 состояния 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 диаграммах состояния видно, что кривая испарения обрывается 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 рисунке), т. е. такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями.

Переход же кристаллического состояния в жидкое или газообразное может быть только скачкообразным (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации не обрываются.