

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Санкт-Петербургский
государственный университет аэрокосмического приборостроения

С. В. Богословский

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2001

УДК 629.7
ББК 053
Б74

Богословский С. В.

Б74 Физические свойства газов и жидкостей: Учеб. пособие/ СПбГУАП.
СПб., 2001. 73 с.: ил.

Составлено в соответствии с действующей программой курса «Аэродинамика». Содержит описание основных физических свойств газов и жидкостей, используемых при математическом моделировании движения аэрогидродинамических объектов.

Предназначено для студентов всех специальностей и форм обучения.

Рецензенты:

кафедра аэродинамики и динамики полета АГА;
кандидат технических наук доцент БГТУ *В.А. Бородавкин*

Утверждено

редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

© СПбГУАП, 2001

© С. В. Богословский, 2001

ПРЕДИСЛОВИЕ

При исследованиях и проектировании технических систем используется мощный математический аппарат и современная вычислительная техника. Однако определяющую роль в получении оптимальных решений играет инженер-проектировщик. Основная задача, которую должен решать проектировщик, заключается в разработке и исследовании адекватных математических моделей поведения как всей технической системы, так и ее функциональных частей (в том числе, органов и систем автоматического управления) в различных условиях полета.

Отечественными и зарубежными учеными к настоящему времени созданы теоретические основы качественного проектирования ТС, включающие аэростатику, кинематику и газовую динамику жидкостей и газов как сплошных сред. Все эти научные направления базируются на информации о физических свойствах газов и газовых потоков, основанной на молекулярно-кинетических теориях жидкостей и газов.

Физические свойства жидкостей и газов будем изучать с целью дальнейшего использования полученных знаний при решении задач: исследования и проектирования транспортных средств (ТС) новейших конструкций; это могут быть дирижабли, вертолеты, самолеты, космические аппараты; исследования причин нештатных ситуаций при эксплуатации ТС; разработки мероприятий по предотвращению и ликвидации нежелательных последствий нештатных ситуаций.

Информация о физических свойствах жидкостей и газов учитывается как при выборе вида математической модели, так и при определении коэффициентов (параметров) различных функциональных зависимостей и дифференциальных уравнений.

Для описания движения жидкостей и газов, как систем, состоящих из очень большого числа частиц, используются *методы математической статистики*. В тех случаях, когда описание свободномолекулярного движения газа (учитывающего движения единичных молекул) оказывается слишком громоздким, переходят к составлению макромоделей на основе понятия сплошной среды. Составление кинематических уравне-

ний движения макроскопических объемов газа используется в аэрогазодинамике. Задачи газовой динамики при проектировании ТС и других разнообразных аппаратов, двигателей и газовых машин состоят в определении сил давления и трения, температуры и теплового потока в любой точке обтекаемой газом поверхности в любой момент времени.

Изучение движения электропроводных газов в присутствии магнитных и электрических полей составляет предмет магнитогазодинамики. В *аэродинамике* разрабатываются методы определения аэродинамических сил и моментов, действующих на ТС в целом и на его части – крыло, фюзеляж, оперение, воздушные винты и т. д. В *динамике полета* разрабатываются методы определения параметров траектории и углового движения управляемых и неуправляемых ТС. Все эти методы базируются на использовании результатов аэродинамических расчетов.

Строгое разграничение между физикой и прикладными науками провести затруднительно, поэтому в данном пособии речь пойдет только о таких свойствах, которые либо могут быть формально выведены из свойств частиц газа (в том числе, из свойств атомов и молекул), либо могут быть сопоставлены некоторым числам (например, числам Авогадро, Больцмана, Лошмидта), являющимися физическими постоянными, используемыми в прикладной аэрогазодинамике.

В учебном пособии дается представление об основных понятиях и математических моделях физических свойств газов и жидкостей. Глубже изучить курс можно по литературе, указанной в библиографическом списке.

1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Агрегатные состояния вещества (от латинского *aggrego* – присоединяю, связываю) – это состояния одного и того же вещества, переходам между которыми соответствуют скачкообразные изменения свободной энергии, энтропии, плотности и других физических параметров вещества.

Газ (французское *gaz*, происшедшее от греческого *chaos* – хаос) – это агрегатное состояние вещества, в котором силы взаимодействия его частиц, заполняющих весь предоставленный им объем, пренебрежимо малы. В газах межмолекулярные расстояния велики и молекулы движутся практически свободно.

Газы можно рассматривать как значительно перегретые или малонасыщенные пары. Над поверхностью каждой жидкости вследствие испарения находится пар. При повышении давления пара до определенного предела, называемого давлением насыщенного пара, испарение жидкости прекращается, так как давление пара и жидкости становится одинаковым. Уменьшение объема насыщенного пара вызывает конденсацию части пара, а не повышение давления. Поэтому давление пара не может быть выше давления насыщенного пара. Состояние насыщения характеризуется массой насыщения, содержащейся в 1 м^3 массой насыщенного пара, которая зависит от температуры. Насыщенный пар может стать ненасыщенным, если увеличивать его объем или повышать температуру. Если температура пара много выше точки кипения, соответствующей данному давлению, пар называется *перегретым*.

Плазмой называется частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы. Солнце, звезды, облака межзвездного вещества состоят из газов – нейтральных или ионизованных (*плазмы*). В отличие от других агрегатных состояний плазма представляет собой газ заряженных частиц (ионов, электронов), которые электрически взаимодействуют друг с другом на больших расстояниях, но не обладают ни ближним, ни дальним порядками в расположении частиц.

Жидкость – это агрегатное состояние вещества, промежуточное между твердым и газообразным. Жидкостям присущи некоторые черты твердого вещества (сохраняет свой объем, образует поверхность, обладает определенной прочностью на разрыв) и газа (принимает форму сосуда, в котором находится). Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положений равновесия и частых перескоков из одного положения равновесия в другое. Одновременно происходят медленные перемещения молекул и их колебания внутри малых объемов. Частые перескоки молекул нарушают дальний порядок в расположении частиц и обуславливают текучесть жидкостей, а малые колебания около положений равновесия обуславливают существование в жидкостях ближнего порядка.

Жидкости и твердые вещества, в отличие от газов, можно рассматривать как высоко конденсированные среды. В них молекулы (атомы) расположены значительно ближе друг к другу и силы взаимодействия на несколько порядков больше, чем в газах. Поэтому жидкости и твердые вещества имеют существенно ограниченные возможности для расширения, заведомо не могут занять произвольный объем, а при постоянных давлении и температуре сохраняют свой объем, в каком бы объеме их не размещали.

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить и непрерывно. В связи с этим вместо понятия агрегатного состояния целесообразно пользоваться более широким понятием – понятием фазы.

Фазой называется совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом состоянии. Это оправдано одновременным существованием термодинамически равновесных фаз в многофазной системе: жидкости со своим насыщенным паром; воды и льда при температуре плавления; двух несмешивающихся жидкостей (смесь воды с триэтиламином), отличающихся концентрациями; существованием аморфных твердых веществ, сохраняющих структуру жидкости (аморфное состояние).

Аморфное твердое состояние вещества является разновидностью переохлажденного состояния жидкости и отличается от обычных жидкостей существенно большей вязкостью и численными значениями кинетических характеристик.

Кристаллическое твердое состояние вещества – это агрегатное состояние, которое характеризуется большими силами взаимодействия

между частицами вещества (атомами, молекулами, ионами). Частицы твердых тел совершают колебания около средних равновесных положений, называемых *узлами кристаллической решетки*; структура этих веществ характеризуется высокой степенью упорядоченности (дальним и ближним порядком) – упорядоченностью в расположении (координационный порядок), в ориентации (ориентационный порядок) структурных частиц, или упорядоченностью физических свойств (например, в ориентации магнитных моментов или электрических дипольных моментов).

Область существования нормальной жидкой фазы для чистых жидкостей, жидкого ${}^4\text{He}$ и жидких кристаллов ограничена со стороны низких температур фазовыми переходами соответственно в твердое (кристаллизацией), сверхтекучее и жидко-анизотропное состояние.

Тройная точка

Температуры плавления и кипения данного вещества зависят от давления. Эти функциональные зависимости можно представить графически (рис.1).

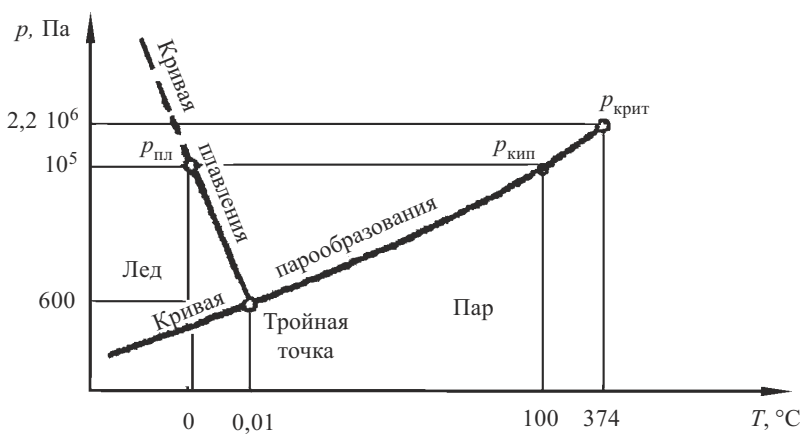


Рис. 1. Тройная точка на диаграмме состояния

Поскольку твердые вещества также обладают способностью испаряться (сублимироваться), а давление образующегося пара зависит от температуры, на диаграмме ($p - T$) данного вещества получаются три кривые:

- зависимость давления испарения жидкой фазы от температуры;
- зависимость давления плавления от температуры;
- зависимость давления испарения твердой фазы от температуры.

Все три кривые сходятся в одной точке, называемой *тройной точкой*. Координаты тройной точки воды: $T = 273,16 \text{ К}$ ($\approx 0,01^\circ\text{C}$), $p = 610,6 \text{ Па}$. Эти значения используются для определения основной единицы измерения температуры: 1 К равен $1/273,16$ части температуры тройной точки чистой воды.

В общем случае в многокомпонентных системах может существовать несколько тройных точек.

Критическое состояние – это предельное состояние равновесия двухфазной системы, в котором обе сосуществующие фазы становятся тождественными по своим свойствам. Критическим состояниям соответствуют предельные точки на кривых равновесия фаз – *критические точки*. Критическую точку определяют значения критического давления p_k и критической температуры T_k , при которых еще возможен фазовый переход жидкость-газ. При давлениях p ниже p_k жидкая фаза ограничена со стороны высоких температур T фазовым переходом в газообразное состояние – *испарением*. При давлениях $p > p_k$ фазовый переход отсутствует и по физическим свойствам жидкость в этой области неотличима от плотного газа.

Наличие критического состояния у системы жидкость–газ позволяет осуществить непрерывный переход из жидкого состояния в газообразное, минуя область, где газ и жидкости сосуществуют. Согласно *правилу фаз Гиббса*, критическая точка изолирована в случае двухфазного равновесия чистого вещества в случае, например бинарных (двухкомпонентных) растворов, критические точки образуют критическую кривую, крайними точками которой являются критические точки чистых компонентов. Значения параметров состояния системы, соответствующие критическому состоянию, называются критическими – критическое давление, критическая температура, критический объем, критическая концентрация.

С приближением к критическому состоянию различия в плотности, составе и других свойствах сосуществующих фаз, а также *теплота фазового перехода* и межфазное поверхностное натяжение уменьшаются и в критической точке равны нулю. В смесях значительно возрастают флуктуации плотности и концентрации. Эти особенности в структуре веществ и их свойствах приводят к наблюдаемым в критических состояниях кри-

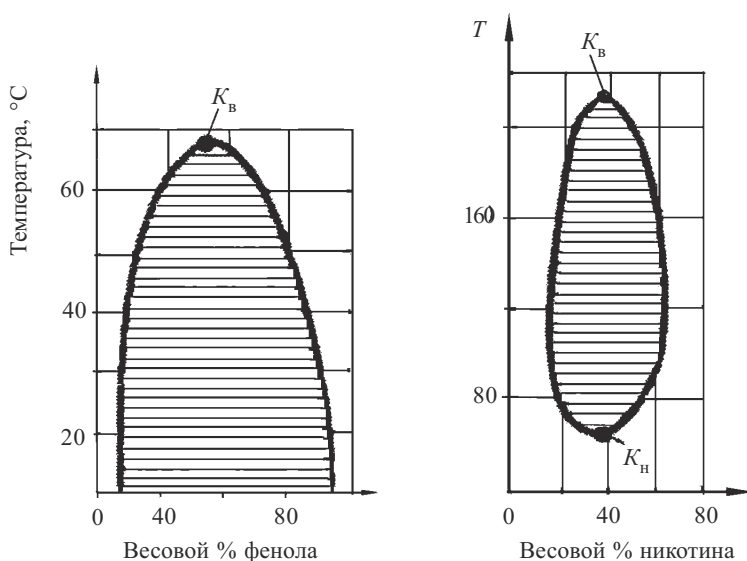


Рис. 2. Критические точки растворимости

тическим явлениям. В двухкомпонентных системах характерные для критического состояния явления наблюдаются не только в критической точке равновесия жидкость–газ, но и в критических точках растворимости, где взаимная растворимость компонентов становится неограниченной. Существуют двойные жидкие системы как с одной критической точкой растворимости, так и с двумя – верхней и нижней (рис.2). Эти точки являются температурными границами области расслаивания жидких смесей на фазы различного состава. Слева показана верхняя критическая точка жидкой смеси фенол–вода. Заштрихована область, в которой смесь состоит из двух фаз, имеющих различную концентрацию компонентов. Справа показана двухкомпонентная жидкая система никотин–вода. Эта система имеет как верхнюю, так и нижнюю критические точки растворения.

Аналогичной способностью к расслаиванию при определенной критической температуре обладают некоторые растворы газов и твердые растворы.

Переход системы из однофазного состояния в двухфазное вне критической точки и изменение состояния в самой критической точке существенно различаются. В первом случае расслаивание на две фазы начинается с появления небольшого количества 2-й фазы, что сопровождается

ся выделением или поглощением теплоты фазового перехода. Поскольку возникновение зародыша новой фазы приводит к появлению поверхности раздела фаз и поверхностной энергии, для его рождения требуются определенные энергетические затраты. Это означает, что такой фазовый переход (это фазовый переход 1-го рода) может начаться лишь при некотором переохлаждении (перегреве) вещества, способствующем появлению устойчивых зародышей новой фазы.

Фазовый переход в критической точке (предельной на кривой равновесия фаз) имеет много общего с фазовым переходом 2-го рода. В критической точке фазовый переход происходит в масштабах всей системы. Флуктуационно возникающая новая фаза по своим свойствам бесконечно мало отличается от свойств исходной фазы. Поэтому возникновение новой фазы не связано с поверхностной энергией, т. е. исключается перегрев (или переохлаждение) и фазовый переход не сопровождается выделением или поглощением теплоты, что характерно именно для фазовых переходов 2-го рода.

Знание свойств веществ в критическом состоянии необходимо во многих областях науки и техники: при создании энергетических установок на сверхкритических параметрах, установок для сжижения газов, разделения смесей и т. д.

Каждое состояние равновесия характеризуется определенными сочетаниями значений параметров состояния. Например, термодинамически равновесной однокомпонентной системой – индивидуальным веществом, имеющим максимально три фазовых состояния и сохраняющей во всех фазах постоянными два параметра состояния (давление и температуру) – является вода.

Если значение одного из параметров состояния (например, температуры) можно изменять, не совершая фазового перехода, говорят об одновариантной системе. В одновариантной системе значения других параметров состояния (например, давления) будут полностью определяться значением варьлируемого параметра.

Возможное число варьлируемых параметров N_v , которые можно изменять, сохраняя число существующих равновесных фаз N_ϕ неизменным, определяется выражением (*правилом фаз Гиббса*): $N_v = N_k + N_s - N_\phi$, где N_k – число компонентов термодинамически равновесной системы; N_s – число параметров состояния системы, имеющих одно и то же значение во всех фазах (обычно – температура и давление, при этом $N_s = 2$). Число N_v называется вариантностью систе-

мы. При $N_v = 0$ (безвариантная система) равновесие может иметь место при вполне определенных значениях параметров состояния (температуры, давления) и составах каждой фазы. При $N_v = 1$ (одновариантная система) одну из переменных, например T , можно варьировать; тогда другие переменные (давление, концентрации) в условиях равновесия будут полностью определяться температурой.

Следовательно, условие $N_v = 0$ определяет наибольшее возможное число фаз $N_{\phi \max}$ в равновесной системе, составленной из определенного числа компонентов. Для $k = 1$ (индивидуальное вещество, например, вода) $N_{\phi \max} = 3$ (в равновесии могут находиться пар, лед, вода: «тройная точка»). Для $k = 2$ (бинарная система, например, вода и соль) $N_{\phi \max} = 4$ (соль, лед, жидкий раствор, пар) и т. д.

Правило фаз Гиббса применяется при исследованиях многокомпонентных гетерогенных систем (неоднородных термодинамических систем, состоящих из различных по физическим свойствам или химическому составу частей – фаз).

2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Молекулой (новолатинское *molecula*) называется наименьшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и состоящая из атомов, соединенных между собой *химическими связями*.

Атомом называется наименьшая частица вещества, обладающая всеми химическими свойствами данного химического элемента. В состав атома входят положительно заряженное ядро и электроны, движущиеся в электрическом поле ядра. Заряд ядра по абсолютной величине равен суммарному заряду всех электронов атома. Электронными орбитами в атоме называются геометрические места точек, в которых с наибольшей вероятностью может быть обнаружен электрон. Простейшим атомом является атом водорода, состоящий из одного протона в ядре и одного электрона, движущегося в кулоновском электрическом поле ядра. Атомы инертных газов часто называют одноатомными молекулами.

Устойчивость молекулярного состояния зависит от температуры, давления и других внешних факторов. При достаточно высоких температурах молекулы всех газов распадаются на атомы.

Если молекула состоит из нескольких одинаковых или близких по строению групп атомов, то ее называют *макромолекулой*.

Ионом называется электрически заряженная частица, которая образуется при потере или приобретении атомом или молекулой одного или нескольких электронов.

Водородоподобными ионами (изоэлектронными водороду) являются ионы, имеющие одно ядро и один электрон (например, He^+ , Li^{++} , Be^{+++}).

Структура молекулы

Геометрию молекулы характеризуют набором внутренних параметров – длин связей, валентных и двугранных углов. На рис.3 представлена модель молекулы воды.

Валентным углом называется угол между двумя химическими связями, выходящими из одного атома. Так, в молекуле воды валентный угол равен 105 град.

Каждое устойчивое электронное состояние молекулы характеризуется равновесной конфигурацией химических связей, отвечающей минимальной энергии.

Для многоатомных молекул зависимость внутренней энергии молекулы от конфигурации химических связей может быть представлена многомерной поверхностью, называемой потенциальной поверхностью. Основными особенностями потенциальной поверхности являются потенциальные яма и барьер (рис. 4 и 5 соответственно).

Потенциальной ямой называется ограниченная область потенциальной поверхности, внутри которой потенциальная энергия частицы меньше, чем снаружи. Такая форма зависимости потенциальной энергии $U(x)$ проявляется, например в поле сил притяжения.

Характеристиками потенциальной ямы являются: глубина U_0 (разность потенциальных энергий на краю и на дне ямы) и ширина d (расстояние, на котором проявляется действие сил притяжения). Положение частицы на дне ямы соответствует устойчивому равновесию и нулевой кинетической энергии.

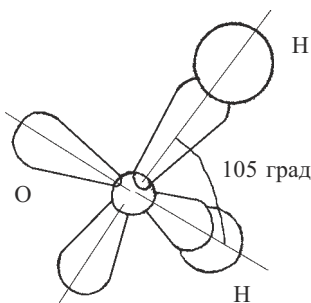


Рис. 3. Молекула воды H_2O

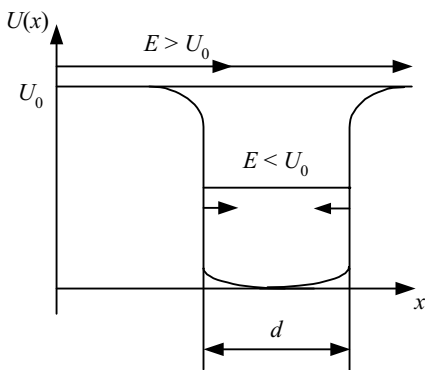


Рис. 4. Схематическое изображение потенциальной ямы

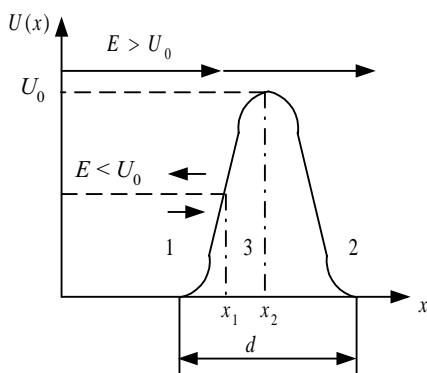


Рис. 5. Схематическое изображение потенциального барьера

Самый глубокий минимум потенциальной энергии молекулы соответствует ее равновесной конфигурации. Состояниям неустойчивого равновесия (метастабильным) отвечают менее глубокие минимумы.

Потенциальный барьер делит поверхность на три области: в областях 1 и 2 потенциальная энергия частицы меньше, чем в области 3.

Некоторые одинаковые по составу молекулы могут отличаться строением или расположением атомов. Соответствующие вещества называются изомерами. Различают структурные, поворотные и оптические изомеры.

Структурные изомеры имеют разную последовательность химических связей, и их молекулы изображаются разными структурными формулами (например, нормальный бутан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и изобу-

тан $\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right\} \text{CH}-\text{CH}_3$) и обладают разными физическими и химическими свойствами. Так, температура кипения нормального бутана равна $+0, 6^\circ\text{C}$, а изобутана $-(-11, 7^\circ\text{C})$.

Поворотные изомеры (ротамеры, конформеры) возникают при вращении атомов или атомных групп вокруг химических связей. Поворотные изомеры разделяются потенциальными барьерами, высота которых не превышает 100 кДж/моль . Время жизни этих изомеров составляет обычно $\sim (10^{-10} - 10^{-13}) \text{ с}$.

При более высоких потенциальных барьерах (например, при геометрической изомерии молекулы) время жизни изомеров возрастает и появляется возможность их пространственного разделения.

Оптические изомеры – это такие изомеры, молекулы которых зеркально симметричны одна по отношению к другой. Такие изомеры вращают плоскость поляризации света в противоположные стороны; остальные же физические свойства у них совершенно одинаковы.

Наиболее общие характеристики молекулы – молекулярная масса, состав и структурная формула, указывающая последовательность химических связей. Например, молекулярная масса молекулы воды 18, равная сумме масс входящих в нее атомов в *атомных единицах массы*, состав H_2O , структурная формула $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Прочность межатомной связи характеризуется энергией химической связи, которая составляет обычно несколько десятков кДж/моль .

Молекулы, как и атомы, не имеют четких границ. При нормальных условиях в 1 м^3 любого газа содержится одинаковое число молекул, равное числу Лошмидта $N_L = 2, 6868 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Химическая связь в молекуле обусловлена тем, что потенциальная энергия молекулы, как системы атомов, ниже суммарной потенциальной энергии этих атомов в изолированном состоянии. Соответствующая разность потенциальных энергий называется энергией образования молекул из атомов (или энергией обратного процесса – процесса атомизации), которая приближенно равна сумме энергий химических связей. Различают ковалентные и ионные химические связи.

Химической называется связь между атомами в молекуле или молекулярном соединении, возникающая в результате либо переноса электрона с одного атома на другой, либо обобществления электронов парой (или группой) атомов. Образование молекул и кристаллов из изолированных атомов или многоатомных групп связано с понижением энергии системы (и, следовательно, повышением ее устойчивости). Основные типы химической связи – ионная (электровалентная) и ковалентная (гомеополярная).

Ионная химическая связь образуется при переносе валентных электронов от одного атома к другому и стабилизируется электростатическим взаимодействием между возникающими при этом ионами. Такая связь характерна для молекул NaCl, KI и др.

Ковалентная связь возникает между атомами при обобществлении электронов парой соседних атомов. Ковалентное взаимодействие иногда называют *обменным взаимодействием*. Кратность ковалентной химической связи равна числу обобществленных электронных пар: если число пар равно 2 или 3, то химические связи называют соответственно двойными и тройными.

Преимущественно ковалентная химическая связь характерна для таких молекул, как Hg, CO, а также для большинства органических молекул; ионная – для молекул CsF, KI, многочисленных ионных кристаллов.

Ковалентные и ионные химические связи являются предельными; как правило, образуются смешанные химические связи – частично ковалентные, частично ионные. Если химическая связь частично ионная и частично ковалентная, то ее называют семиполярной. Энергия химической связи составляет $\sim (200 - 1000)$ кДж/моль.

Движение молекул

Молекулы всех тел находятся в постоянном движении и вследствие этого обладают кинетической энергией. В твердых телах они колеблют-

ся относительно определенного положения в кристаллической решетке. В жидкостях молекулы колеблются относительно равновесного положения, меняющегося со временем. В газах между молекулами нет взаимодействия, поэтому они движутся с довольно большими скоростями. В промежутке между столкновениями молекулы движутся прямолинейно.

Движение молекул в жидкостях и газах можно наблюдать косвенным методом с помощью микроскопа. Маленькие частицы взвешенного вещества (сажи, краски) под действием ударов молекул жидкости двигаются хаотично по зигзагообразной траектории. Такое движение называется *броуновским движением*. Первые опыты по изучению броуновского движения были выполнены (1906 г.) французским физиком Ж.-Б. Перреном.

Состояние молекулы как квантованной системы описывается *уравнением Шредингера*, которое учитывает электростатические взаимодействия электронов с ядрами, электронов друг с другом, а также кинетическую энергию электронов и ядер.

Для частицы массы m , движущейся под действием силы, порождаемой потенциалом $V(x, y, z, t)$ уравнение Шредингера имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(x, y, z, t) \psi,$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$; \hbar – постоянная Планка; ψ – волновая функция.

Решение уравнения Шредингера имеет вероятностную интерпретацию: $|\psi_n(x, y, z, t)|^2$ равен вероятности нахождения рассматриваемой частицы в момент времени t в состоянии n в точке с координатами x, y, z .

Функции ψ при $V(x, y, z, t) = W - U$, где $U = U(x, y, z)$, являются собственными функциями стационарного уравнения Шредингера

$$\Delta \psi - \frac{2m}{\hbar^2} (W - U) \psi = 0.$$

Они существуют лишь при дискретных значениях $W = W_n < 0$, где W_n – *собственные значения* стационарного уравнения Шредингера. Каждому значению W_n соответствует волновая функция $\psi_n(x, y, z)$ и знание полного набора собственных значений энергии W_n (энергетического спек-

тра) и собственных функций $\psi_n(x, y, z)$ позволяет получить полное представление об энергетических характеристиках молекулы.

Энергией связи электрона в атоме называется абсолютная величина W_n . Наименьшее значение W_1 (при $n = 1$) соответствует *основному*, или *нормальному, состоянию атома*. Все значения энергии при $n > 1$ характеризуют *возбужденные состояния атома*. Важнейшим отличием возбужденных состояний является конечное время τ ($\tau \approx 10^{-8}$ с) жизни электрона в этих состояниях. В нормальном состоянии атома, изолированного от внешних воздействий, время τ не ограничено. Наибольшее значение $W_{\max} = 0$ при $n \rightarrow \infty$ соответствует *ионизации* атома или иона, т. е. отрыву от него электрона. Энергия ионизации равна энергии связи электрона в атоме (или ионе).

Число электронных уровней в молекуле значительно больше числа уровней энергии системы атомов, принадлежащих молекуле. Это явление получило название «*эффект Штарка*». Оно обусловлено тем, что каждый атом находится в электрическом поле остальных атомов молекулы, в результате чего уровни их энергии расщепляются на многочисленные подуровни.

Квантованным значениям характеристик систем и их элементов (атома, ядра, молекулы и др.) принято ставить в соответствие целые или дробные числа – *квантовые числа*.

Например, важнейшей характеристикой оптических свойств атома является его спектр излучения. Частоты линий ν в дискретном линейчатом спектре водородоподобных ионов описываются формулой Бальмера – Ридберга:

$$\nu = Z c R' \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = Z R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

где Z – порядковый номер элемента в периодической системе Менделеева; n и m – *главные квантовые числа*, причем $m = n + 1, n + 2$ и т. д. ;

c – скорость света в вакууме; $R = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} = 3, 2931193 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и $R' = R/c = 1, 0973731 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ – *постоянные Ридберга*; m_e – масса электрона; e – заряд электрона, $\hbar = 6, 626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}$ – постоянная Планка, $\epsilon_0 = 8, 854187 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная.

Группы линий с одинаковыми n называются *сериями*. Серии линий водородного спектра получили специальные названия: $n = 1$ – *серия*

Лаймана; $n = 2$ – серия Бальмера; $n = 3$ – серия Пашена, $n = 4$ – серия Брэкета; $n = 5$ – серия Пфунда; $n = 6$ – серия Хемфри.

Энергетические свойства атома водорода достаточно полно описываются с помощью постулатов Бора.

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний): в атоме существует набор стационарных состояний, находясь в которых атом не излучает электромагнитных волн.

Второй постулат Бора (правило квантования орбит): в стационарном состоянии атома электрон, движущийся по круговой орбите, имеет квантованные значения момента импульса, удовлетворяющие условию

$$L_\ell = mVr = \ell\hbar,$$

где $\ell = (1, 2, 3, \dots)$; m – масса электрона; V – скорость; r – радиус ℓ -й орбиты; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Число ℓ для электрона равно числу длин волн де Бройля $\lambda = \frac{h}{mV}$, укладывающихся на длине круговой орбиты

$$\ell = \frac{2\pi r}{\lambda} = \frac{2\pi r mV}{h}.$$

Третий постулат Бора (правило частот): при переходе атома из одного стационарного состояния (с большей энергией) в другое (с меньшей энергией) испускается или поглощается (при другом направлении перехода) один фотон.

Энергия фотона равна разности энергий ($W_n - W_m$) в двух (n и m) состояниях атома: $h\nu = W_n - W_m$. При излучении фотона $h\nu > 0$, а при поглощении $-h\nu < 0$.

Спектры излучения, поглощения, комбинационного рассеяния света возникают при переходах молекулы с одного уровня энергии на другой; при этом молекула поглощает или излучает энергию, равную разности энергий этих уровней. Соответственно возникают электронные, колебательные и вращательные спектры молекул.

Суммарный момент количества движения электрона обусловлен перемещением электрона по орбите вокруг ядра и собственным вращением наподобие вращающегося волчка.

Орбитальный момент количества движения (орбитальный момент импульса) вычисляется по формуле

$$L_\ell = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar,$$

где орбитальное квантовое число ℓ принимает значения $\ell = (0, 1, \dots, n-1)$; n – главное квантовое число.

Во внешнем магнитном поле возможна лишь такая ориентация вектора орбитального момента импульса, при которой проекция $L_{\ell Z}$ вектора орбитального момента импульса на направление Z внешнего магнитного поля кратна \hbar

$$L_{\ell Z} = m_\ell \hbar,$$

где $m_\ell = (0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell)$ – магнитное квантовое число.

Момент количества движения (импульса) $L_{\ell s}$ собственного вращения электрона называется *спином электрона*.

Спин измеряется в единицах постоянной Планка \hbar и равен $J \hbar$, где ℓ – характерное для каждого сорта частиц целое или полуцелое положительное число, называемое спиновым квантовым числом или просто спином. Для электрона $J = \frac{1}{2}$.

Электрон как движущаяся заряженная частица обладает спиновым магнитным моментом \mathbf{p}_{ms} , проекция которого на направление магнитного поля равна магнетону Бора

$$\mathbf{p}_{msB} = \pm \mu_B = \pm \frac{\hbar e}{2m},$$

где e и m – заряд и масса электрона.

Важнейшей особенностью спина является наличие только двух его проекций на любое направление в пространстве и может принимать значения

$$(-J, -J+1, \dots, +J) \hbar,$$

где J – целое или полуцелое положительное число (*спиновое квантовое число*). Модуль спина равен $L_{sJ} = \sqrt{J(J+1)} \hbar$. В частности, для электрона ($J = \frac{1}{2}$) получаем $L_{sJ} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$.

Обычно J также называют спином; в этом смысле спин электрона, протона, нейтрона, нейтрино, так же, как и их античастиц, равен $1/2$, а

спин фотона равен 1. Проекция спина на направление магнитного момента также пропорциональна \hbar , а коэффициент пропорциональности называется магнитным спиновым числом, которое отличается от спинового числа тем, что может принимать два значения (+1/2 и -1/2)

Частица со спиновым числом J может находиться в $(2J + 1)$ спиновых состояниях. В частности, электрон может находиться в двух состояниях, что эквивалентно наличию у электрона дополнительной степени свободы.

В зависимости от значений орбитального квантового числа ℓ приняты следующие обозначения состояний электрона в атомах: s -состояние при $\ell = 0$, p -состояние при $\ell = 1$, d -состояние при $\ell = 2$, f -состояние при $\ell = 3$ и т. д.

Совокупностью *квантовых чисел* определяются электронные уровни молекулы, т.е. состояния всех электронов молекулы. Уровни, отвечающие значениям квантового числа $\ell = 0, 1, 2, \dots$, полного орбитального момента M обозначаются соответственно $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ (ℓ молекулы представляют собой сумму орбитальных квантовых чисел всех электронов). Спиновое (вращательное) квантовое число $J = 0, 1, 2, \dots$, определяет полный спиновый момент; внутреннее квантовое число $\Omega = \ell \pm J$ – полный момент молекулы. Электронный уровень молекулы обозначают $^{2J+1}\ell_{\Omega}$, где слева вверху приводится мультиплетность уровня $\chi = 2J + 1$.

Движение электрона по орбите в атоме эквивалентно некоторому замкнутому контуру с током (орбитальный ток). Орбитальный магнитный момент электрона

$$\mathbf{p}_m = I S \mathbf{n},$$

где $I = e v$ – сила тока; e – абсолютная величина заряда электрона; v – частота вращения электрона по орбите; S – площадь орбиты электрона; \mathbf{n} – единичный вектор нормали к площади S . Орбитальный магнитный момент пропорционален орбитальному моменту импульса электрона

$$\mathbf{p}_m = g \mathbf{L}_{\ell},$$

где $g = \frac{-e}{2m}$ – гиромагнитное отношение орбитальных моментов. Векторы \mathbf{p}_m и \mathbf{L}_{ℓ} направлены в противоположные стороны и перпендикулярны к плоскости орбиты электрона.

Орбитальным магнитным моментом атома и орбитальным моментом импульса атома являются векторные суммы соответствующих параметров всех Z электронов атома.

Спиновый магнитный момент \mathbf{p}_{sm} , пропорционален спину и направлен в противоположную сторону

$$\mathbf{p}_{sm} = g_s \mathbf{L}_{sJ},$$

где $g_s = \frac{-e}{m}$ – магнитомеханическое или гиромагнитное отношение спиновых моментов.

С позиций классической электродинамики указанное значение гиромагнитного отношения для движения заряженной частицы является аномальным (оно должно быть в два раза меньше по абсолютной величине).

Спиновый магнитный момент электрона \mathbf{p}_{ms} порождается взаимодействием магнитного поля вращающегося электрона с электрическим зарядом ядра при их относительном движении.

Пространственным квантованием называется доказанное в квантовой механике существование определенных дискретных ориентаций в пространстве вектора момента импульса \mathbf{L}_ℓ электрона. Возможны лишь такие ориентации \mathbf{L}_ℓ , при которых проекция $\mathbf{L}_{\ell z}$ вектора \mathbf{L}_ℓ на направление вектора напряженности магнитного поля атома принимает значения, кратные \hbar

$$\mathbf{L}_{\ell z} = m \hbar,$$

где m – магнитное квантовое число ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$).

Аналогично орбитальному моменту квантуется и проекция вектора спина на направление внешнего магнитного момента

$$\mathbf{L}_{sJ} = m_s \hbar,$$

где $m_s = \pm J$ – магнитное спиновое число, которое с точностью до знака совпадает со значением спинового числа, но в отличие от последнего может принимать два значения.

Закон Мозли утверждает, что корень квадратный из частоты ν характеристического рентгеновского излучения элемента и его атомный номер Z связаны линейной зависимостью

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n},$$

где R – постоянная Ридберга; S_n – постоянная экранирования, учитывающая влияние на отдельный электрон всех остальных электронов атома; n – главное квантовое число.

Закон Мозли позволяет решать задачу идентификации: по частоте ν характеристического рентгеновского излучения элемента определять его атомный номер Z .

Уравнение Шредингера для ядер содержит информацию о колебаниях молекулы и вращениях ее как целого. Решение этого уравнения для двухатомной молекулы приводит к дискретным колебательным уровням, отстоящим один от другого на $h\nu$, если колебания ядер считать гармоническими (ν – собственная частота осциллятора), и на $[h\nu - 2(\omega + 1)h\nu a]$ – при ангармонических колебаниях (ω – колебательное квантовое число, a – постоянная ангармоничности). Расстояние между колебательными уровнями реальных двухатомных молекул энергии убывают с ростом ω , а максимальная колебательная энергия равна энергии диссоциации (распада) молекулы, т. е. колебания реальных двухатомных молекул ангармоничны.

В многоатомной молекуле колебания отдельных атомов взаимозависимы. Сложные колебания многоатомной молекулы обычно представляют в виде суммы независимых гармонических (*нормальных*) колебаний определенной частоты.

Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы определяются выражением

$$E_B = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I},$$

где I – момент инерции молекулы относительно некоторой оси вращения; J – вращательное квантовое число. Аналогичные формулы, выведенные для многоатомных молекул, позволяют определять их геометрию по наблюдаемым чисто вращательным спектрам. Выражение для E_B резко усложняется, если, помимо вращения молекулы как целого, имеет место внутренняя вращение, приводящее к ротамерам. Наряду с чисто электронными, колебательными и вращательными уровнями энергии в спектрах проявляются уровни, обусловленные электронно-колебательными и колебательно-вращательными взаимодействиями.

3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Взаимодействовать могут как электрически полярные, так и электрически нейтральные молекулы.

Под межмолекулярным взаимодействием обычно понимают взаимодействие электрически нейтральных молекул или атомов. Оно проявляется в таких физических явлениях, как слипание хорошо шлифованных твердых тел и смачивание твердых тел жидкостями.

Впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик Я. Д. Ван-дер-Ваальс (1873 г.) для описания свойств реальных газов и жидкостей. Он получил уравнение состояния реального газа (*уравнение Ван-дер-Ваальса*) предполагая, что на малых расстояниях между молекулами преобладают силы отталкивания, а на больших расстояниях – силы притяжения. Силы межмолекулярного взаимодействия иногда называют силами Ван-дер-Ваальса. Это означает, что в равновесном состоянии молекулы располагаются на некотором (равновесном) расстоянии друг от друга. Равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия равна сумме сил отталкивания и притяжения, уравновешивающих друг друга при равновесном расстоянии между молекулами. Эти силы являются причиной поправки на внутреннее давление в уравнении состояния реального газа Ван-дер-Ваальса.

Межмолекулярные силы целесообразно учитывать на расстояниях, имеющих порядок эффективных размеров самих молекул – радиус межмолекулярного взаимодействия не превышает 10^{-9} м. При увеличении расстояния между молекулами на порядок эти силы можно считать практически равными нулю. В частности, при анализе движения газов при решении многих задач можно пренебречь действием межмолекулярных сил, так как расстояния между молекулами газов на порядок больше, чем между молекулами жидкостей или твердых тел. В случае твердых тел и жидкостей межмолекулярные силы настолько велики, что определяют объем тела.

Существуют *три типа сил Ван-дер-Ваальса*: ориентационные, индукционные и поляризационные.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, т. е. молекулами, обладающими дипольными и квадрупольными электрическими моментами.

Диполем (от греческого *di* – дважды, двойной, и *polos* – полюс) называется совокупность двух равных по абсолютной величине разноименных точечных зарядов $(+q, -q)$, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку и находящихся на некотором расстоянии ℓ друг от друга. Характеристикой диполя является его *электрический момент* $\mathbf{p}_e = q\boldsymbol{\ell}$. Вектор $\boldsymbol{\ell}$ считается направленным от отрицательного к положительному заряду. Модуль $|\boldsymbol{\ell}| = \ell$ называется *плечом диполя*. Вектор \mathbf{p}_e направлен в ту же сторону, что и вектор $\boldsymbol{\ell}$.

Квадруполь (от латинского *quadrum* – четырехугольник, квадрат и греческого *polos* – полюс) – система четырех равных по величине зарядов, помещенных в вершины параллелограмма так, что каждая сторона соединяет разноименные заряды. Это электрически нейтральная система заряженных частиц, которую можно рассматривать как совокупность двух диполей с равными по величине, но противоположными по знаку дипольными моментами, расположенных на некотором расстоянии a друг от друга. Основная характеристика квадруполя – его квадрупольный момент $Q = 2e\ell a$, где e – абсолютная величина электрического заряда; a – расстояние между центрами диполей; ℓ – размер диполей.

Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются по одной линии и зависят от их взаимной ориентации (поэтому силы межмолекулярного взаимодействия в этом случае и называются ориентационными).

Потенциальная энергия ориентации межмолекулярного взаимодействия $U_{\text{оп}}(r) \sim p_1 p_2 r^{-6}$, где p_1 и p_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но среднее по всем ориентациям значение силы имеет конечную, не равную нулю, величину

$$F_{\text{оп}} \sim -\frac{pe^4}{kT} \frac{1}{r^7} \sim r^{-7},$$

где r – расстояние между молекулами; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Следовательно, сила взаимодействия $F_{ор}$ убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных частиц ($F_{кул} \sim r^{-2}$).

Индукционные (поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами, а также между полярными молекулами. Индукционные силы притяжения $F_{инд}$ возникают в тех случаях, когда нейтральная молекула реального газа находится в электрическом поле, созданном другой молекулой, причем обе молекулы обладают высокой поляризуемостью.

Под *поляризацией* атомов, ионов, молекул понимается смещение электрических зарядов в атомарных системах под действием электрического поля \mathbf{E} . В результате такого смещения у этих частиц появляется дипольный момент \mathbf{p} . Такой индуцированный дипольный момент \mathbf{p} исчезает при выключении поля. Под поляризуемостью понимается свойство атомарных частиц приобретать дипольный момент под действием электрического поля. Понятие поляризуемости не относится к частицам, обладающим постоянным дипольным моментом, например, к полярным молекулам.

В относительно слабых полях зависимость \mathbf{p} от \mathbf{E} является линейной

$$\mathbf{p} = \alpha \varepsilon_0 \mathbf{E},$$

где α – количественная мера поляризуемости (также называется поляризуемостью), имеет размерность объема; \mathbf{E} – электрическое поле в месте нахождения частицы. Для изолированной частицы электрическое поле совпадает с внешним полем $\mathbf{E}_{внешн}$. В жидкости или кристалле к $\mathbf{E}_{внешн}$ добавляется $\mathbf{E}_{внутр}$, создаваемое окружающими частицу зарядами других атомарных частиц.

Для некоторых молекул значение поляризуемости зависит от направления \mathbf{E} (анизотропная поляризуемость). В сильных полях зависимость $\mathbf{p}(\mathbf{E})$ перестает быть линейной.

При появлении электрического поля время установления момента \mathbf{p} зависит от природы частиц и характера поля. Статическому полю отвечает статическое значение поляризуемости. В переменном поле \mathbf{E} , изменяющемся по гармоническому закону, поляризуемость зависит от частоты ω и времени τ установления дипольного момента \mathbf{p} . При достаточно низких ω и малых τ момент \mathbf{p} устанавливается синфазно с изменениями \mathbf{E} . При очень высоких ω и больших τ момент \mathbf{p} может вообще не возникнуть.

Различают несколько видов поляризуемости: электронную, ионную и атомную.

Электронная поляризуемость обусловлена смещением в поле \mathbf{E} электронных оболочек относительно атомных ядер.

Ионная поляризуемость (в ионных кристаллах) – со смещением в противоположных направлениях разноименных ионов из положения равновесия.

Атомная поляризуемость обусловлена смещением в молекуле атомов разного типа (она связана с несимметричным распределением в молекуле электронной плотности).

С ростом температуры поляризуемость всех видов несколько уменьшаются.

Электрическое поле любой в целом нейтральной системы на расстояниях, значительно превышающих ее размеры, приблизительно совпадает с полем эквивалентного диполя – электрическим полем диполя с таким же дипольным моментом, как и у системы зарядов.

Атомы, неполярные молекулы и ионы в электрический поле приобретают дипольный момент, так как составляющие их заряженные частицы несколько смещаются под действием внешнего поля. Такую деформированную молекулу можно рассматривать как электрический диполь с некоторым моментом $\mathbf{p}_e = q\ell$. В этом случае молекула создает вне себя электрическое поле, напряженность которого

$$E \approx \frac{p_e}{\epsilon_0 r^2}.$$

Дипольный момент определяет электрическое поле диполя на большом расстоянии r от диполя ($r \gg \ell$), а также воздействие на диполь внешнего электрического поля.

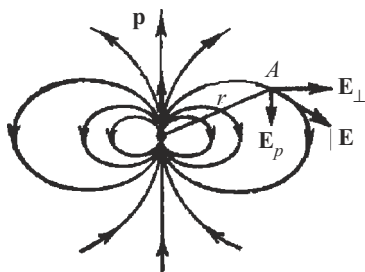


Рис. 6. Электрическое поле диполя

Вдали от диполя (рис. 6) напряженность его электрического поля \mathbf{E} в точке A , находящейся на расстоянии r от центра диполя; убывает с расстоянием как $1/r^3$, т. е. быстрее, чем поле точечного заряда ($\sim 1/r^2$). Компоненты напряженности поля \mathbf{E} вдоль оси диполя \mathbf{E}_p и в перпендикулярном направлении \mathbf{E}_\perp пропорциональны дипольному моменту p

$$\mathbf{E}_p = \frac{p}{\epsilon_0 r^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad \mathbf{E}_\perp = \frac{3p}{\epsilon_0 r^3} \cos \vartheta \sin \vartheta,$$

где ϑ – угол между \mathbf{p} и радиусом-вектором \mathbf{r} точки пространства, в которой измеряется поле диполя.

Полная напряженность

$$\mathbf{E} = \sqrt{E_p^2 + E_\perp^2}.$$

На оси диполя (при $\vartheta = 0$) E_p вдвое больше, чем при $\vartheta = 90^\circ$ ($E_\perp = 0$ в обоих случаях). Направление \mathbf{E} в первом случае параллельно \mathbf{p} , во втором – антипараллельно. Действие внешнего электрического поля на диполь проиллюстрировано на рис. 7 и 8. Однородное внешнее электрическое поле \mathbf{E} создает вращающий момент $M = p E \sin \alpha$, где α – угол между \mathbf{E} и \mathbf{p} , стремящийся повернуть диполь так, чтобы его дипольный момент был направлен по полю. В неоднородном электрическом поле на диполь, кроме вращающего момента, действует также сила, стремящаяся втянуть диполь в область более сильного поля.

Поле одной молекулы вызывает деформацию близлежащих молекул. На положительное ядро молекулы действует сила отталкивания, направленная вдоль вектора напряженности, а на отрицательно заряженное электронное облако – силы, направленные в противоположную сторону. Эти силы и деформируют молекулу.

Индукцированный дипольный момент определяется формулой

$$p'_e \approx \frac{\epsilon_0 \alpha p_e}{\epsilon_0 r^3}.$$

Две молекулы с одинаково ориентированными дипольными моментами p_e и p'_e притягиваются с конечной силой

$$f = -\frac{6p_e p'_e}{4\pi\epsilon_0 r^4}.$$

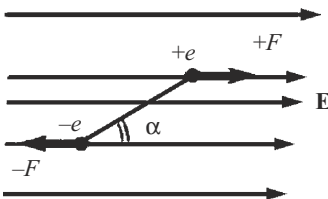


Рис. 7. Диполь в однородном поле

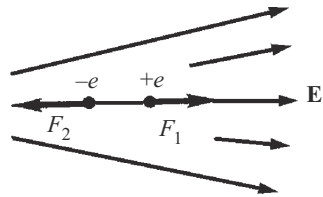


Рис. 8. Диполь в неоднородном поле

Если подставить в эту формулу выражение для момента p'_e индуцированного диполя, то окончательно получим

$$f \approx -\frac{\alpha p_e^2}{\epsilon_0 r^7}.$$

Таким образом, если молекулы индуцируют у ближайших соседей дипольный момент, то между ними возникает сила притяжения, обратно пропорциональная седьмой степени расстояния между ними.

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в этом случае пропорциональна дипольному моменту p_1 полярной молекулы и *поляризуемости* α_2 второй молекулы

$$U_{\text{инд}} \sim p_1 \alpha_2 r^{-6}.$$

Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие характеризует взаимодействие неполярных молекул. Его природа была выяснена только после создания квантовой механики. В среднем по времени дипольные моменты неполярных молекул, обусловленные движением электронов вокруг ядер, оказываются равными нулю, но мгновенное значение дипольного момента может быть отлично от нуля. Колебания электронов в двух молекулах происходят в одинаковой фазе и приводят к притяжению молекул (атомов). Возникающие при этом резонансные силы притяжения называются дисперсионными силами. Они играют основную роль при взаимодействии неполярных молекул. Силы дисперсионного притяжения также обратно пропорциональны седьмой степени расстояния между молекулами

$$F_{\text{дисп}} \sim -\frac{e^4 \hbar \nu_0}{k^2} \frac{1}{r^7},$$

где e – заряд электрона; \hbar – постоянная Планка; $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ – частота колебаний атомов; k – коэффициент квазиупругой силы; m – масса атома.

Потенциальная энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия

$$U_{\text{дисп}}(r) \sim \alpha_1 \alpha_2 r^{-6},$$

где α_1 и α_2 – поляризуемости взаимодействующих молекул.

Дисперсионные силы действуют между всеми молекулами и атомами, так как механизм их появления не зависит от наличия у молекул (атомов) постоянных дипольных моментов. Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные. Только при взаимодействии молекул с большими дипольными моментами, например молекул воды, $F_{\text{ор}} > F_{\text{дисп}}$ (в три раза для H_2O). При взаимодействии же таких полярных молекул, как CO , HI , HBr и др., $F_{\text{дисп}}$ на порядок превосходят все остальные. Существенно, что все три типа межмолекулярного взаимодействия одинаковым образом убывают с расстоянием

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}} \sim r^{-6}.$$

Силы отталкивания действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда приходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул. Принцип Паули утверждает о невозможности проникновения заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при сближении электронных оболочек силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения, от индивидуальных особенностей молекул. В общем случае

$$F_{\text{от}} \sim r^{-13},$$

а потенциальная энергия сил отталкивания возрастает с уменьшением расстояния по закону

$$U_{\text{от}}(r) \sim r^{-12}.$$

Зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами представлена на рис. 9. Значение

$$U(r) = \varepsilon$$

соответствует расстоянию, на котором силы взаимодействия молекул равны нулю $F = \frac{\partial U(r)}{\partial r} = 0$; ε – глубина потенциальной ямы (определяющая энергию связи молекул); $r = \sigma$ – наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами.

Для расчета $U(r)$ обычно пользуются эмпирической формулой

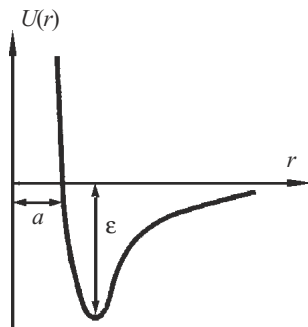


Рис. 9. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12} \text{ (формула Леннард-Джонса)}$$

или

$$U(r) = -ar^{-6} + b \exp(-cr) \text{ (формула Букингема)}.$$

Параметры a , b , c связаны простыми соотношениями с глубиной ϵ и положением σ потенциальной ямы. Они определяются из экспериментальных данных о значениях физических характеристик вещества (в частности, коэффициентов диффузии, теплопроводности, вязкости).

Приведенные выше формулы не учитывают силы ориентационного межмолекулярного взаимодействия, играющие исключительно важную роль в случае многоатомных молекул и особенно в кристаллах.

Взаимодействие систем заряженных частиц, обусловленное наличием у этих систем квадрупольного момента называется *квадрупольным взаимодействием*.

На больших расстояниях r от квадруполя напряженность электрического поля E убывает обратно пропорционально r^4 , а зависимость напряженности E электрического поля от зарядов и их расположения описывается в общем случае набором из пяти независимых величин, которые вместе составляют квадрупольный момент системы. Квадрупольный момент определяет также энергию квадруполя во внешнем, медленно меняющемся электрическом поле. Квадруполь является мультиполем 2-го порядка.

Мультиполем называется система электрических зарядов, обладающая определенной симметрией. Мультиполем нулевого порядка считается заряд, первого порядка – диполь, второго – квадруполь, третьего – октуполь и т. д.

В случаях, когда необходимо учитывать электрический заряд или *дипольный момент*, то квадрупольным взаимодействием можно пренебречь, так как оно по порядку величины значительно меньше электростатического и дипольного взаимодействий. Квадрупольное взаимодействие существенно для взаимодействия атомов на больших расстояниях, если квадрупольный момент обоих атомов отличен от нуля. Энергия квадрупольного взаимодействия атомов (не обладающих электрическим дипольным моментом) убывает с увеличением расстояния r пропорционально $1/r^5$, в то время как энергия взаимодействия дипольных моментов, наводимых в этих атомах вследствие их взаимной поляризуемости, меняется с расстоянием пропорционально $1/r^6$. Поэтому квадрупольное

взаимодействие атомов на больших расстояниях оказывается доминирующим. Квадрупольным моментом обладают многие атомные ядра, распределение электрического заряда в которых не обладает сферической симметрией.

Потенциальная энергия притяжения Ван-дер-Ваальса принимает значения в интервале $(0,4-4) \cdot 10^3$ Дж/моль.

Методы изучения свойств молекул

Электронные уровни энергии изучаются методами ультрафиолетовой, фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Колебательные уровни энергии проявляются в инфракрасных (ИК) спектрах и спектрах комбинационного рассеяния света.

Частоты вращательных линий лежат в радиодиапазоне, а также в дальней ИК области спектра.

Измерение диэлектрической проницаемости и поляризации вещества дает возможность приблизительно оценивать поляризуемость и величины постоянных дипольных моментов отдельных молекул, что позволяет делать выводы об их строении – симметрии, распределении электронной плотности, присутствии тех или иных групп атомов и их расположении.

Магнитные свойства молекул дают важные сведения о строении электронной оболочки. Большинство молекул – диамагнитные, т. е. не имеют постоянного магнитного момента. Поведение таких молекул в магнитном поле определяется их отрицательной магнитной восприимчивостью. *Парамагнитные* молекулы, обладающие постоянным магнитным моментом, во внешнем магнитном поле стремятся ориентироваться в направлении поля. Постоянным магнитным моментом (связанным со спином электронов, а также с их орбитальным движением) могут обладать как электронная оболочка, так и атомные ядра. Парамагнитные (обладающие неспаренным электроном) молекулы исследуют с помощью *электронного парамагнитного резонанса*. В спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проявляются взаимодействия спиновых моментов атомных ядер, зависящие от электронной структуры молекулы, и окружения каждого атома. На основании спектров ЯМР судят о направлении химических связей, различных проявлениях изомерии молекул, взаимном расположении атомов в молекуле, о динамике атомов в молекуле.

Важный метод изучения молекул – масс-спектрометрия. Масс-спектрометрические измерения основаны на расщеплении молекул на электрически заряженные фрагменты (радикалы) и определении масс этих фрагментов.

Геометрию молекул в кристаллах определяют с помощью дифракции рентгеновских лучей (рентгеноструктурный анализ) и нейтронов (нейтронография). В газовой фазе и парах геометрию молекул исследуют с помощью дифракции электронов (электронография) и микроволновых спектров. Эти исследования дают точность в определении координат атомов (ядер) порядка 0,001 нм; отсюда точность в определении длин связей составляет ~ 0,001 нм и в определении валентных и двугранных углов – (1–2) град.

Поглощение ультразвука (УЗ) используется для установления равновесного содержания изомеров в жидкостях и растворах. Для исследований в газах обычно применяется ультразвук в диапазоне частот (10^4 – 10^5) Гц, а в жидкостях и твердых телах – в диапазоне (10^5 – 10^{10}) Гц.

4. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

Явления переноса объединяют группу процессов, связанных с выравниванием неоднородностей плотности, температуры или скорости упорядоченного перемещения отдельных слоев вещества.

Явления переноса в газах и жидкостях состоят в том, что в этих веществах возникает упорядоченный, направленный перенос массы (диффузия), импульса (внутреннее трение) и внутренней энергии (теплопроводность).

Явлением диффузии называется взаимное проникновение и перемешивание частиц соприкасающихся веществ друг в друга вследствие теплового движения частиц вещества. Диффузия сопровождается уменьшением концентрации вещества и равномерным его распределением по занимаемому объему.

В химически однородном газе явление диффузии подчиняется *закону Фика*

$$m_c = -D \frac{d\rho}{dx},$$

где m_c – удельный поток, массы, численно равный массе вещества, которое диффундирует за единицу времени через плоскую поверхность с площадью равной единице, перпендикулярную к направлению переноса вещества; ρ – плотность газа; D – коэффициент диффузии; $\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности.

Коэффициент диффузии численно равен удельному потоку массы при единичном градиенте плотности. Знак минус в законе Фика показывает, что перенос массы осуществляется в направлении убывания плотности. Другая форма закона Фика

$$j \equiv \frac{m_c}{m} = -D \frac{dn_0}{dx},$$

где j – плотность потока молекул при диффузии, т. е. число молекул, диффундирующих за единицу времени через плоскую поверхность с

площадью равной единице, перпендикулярную к направлению переноса вещества; n_0 – концентрация молекул, равная их числу в единице объема; m – масса одной молекулы; $\rho = n_0 m$.

Выражение для коэффициента диффузии D , которое получается в кинетической теории газов

$$D = \frac{1}{3} u_{\text{ср}} \ell_{\text{ср}},$$

где $u_{\text{ср}}$ – средняя арифметическая скорость теплового движения молекул; $\ell_{\text{ср}}$ – средняя длина свободного пробега.

Явления переноса в жидкостях и газах сопровождаются внутренним трением. *Внутренним трением (вязкостью)* называется трение между движущимися слоями газа или жидкости. Силы внутреннего трения, которые возникают при этом, направлены по касательной к поверхности соприкосновения движущихся слоев.

Причиной внутреннего трения (вязкости) является совмещение упорядоченного и теплового хаотического движений молекул, находящихся в различных слоях газа. При хаотическом движении молекулы переносятся из слоя B , движущегося со скоростью \mathbf{V}_2 , в слой A , движущийся со скоростью \mathbf{V}_1 . При этом происходит перенос разности импульсов $(m\mathbf{V}_2 - m\mathbf{V}_1)$ упорядоченного движения молекул различных слоев газа (жидкости).

Параметры внутреннего трения определяются по *закону Ньютона*

$$\sigma_{\tau} = -\eta \frac{d\mathbf{V}}{dn},$$

где σ_{τ} – *напряжение трения*, т. е. физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади взаимодействия поверхностей; $\frac{d\mathbf{V}}{dn}$ – градиент скорости (изменение скорости движения слоев на единицу длины в направлении внутренней нормали \mathbf{n} к поверхности слоя; η – *коэффициент динамической вязкости*.

Коэффициент *динамической вязкости* вычисляется по формуле $\eta = \frac{1}{3} u_{\text{ср}} \ell_{\text{ср}} \rho$ и численно равен напряжению трения при градиенте скорости равном единице.

Коэффициент динамической вязкости не зависит от плотности газа, поскольку $\ell_{\text{ср}} \sim 1/\rho$. Физически объясняется это тем, что при изотерми-

ческом (при постоянной температуре) увеличении плотности газа в N раз во столько же раз увеличивается число переносчиков импульса, каждый из них проходит без столкновения в N раз меньшие расстояния – и в целом перенос импульса не меняется.

Коэффициентом кинематической вязкости называется величина, равная $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

Теплопроводность осуществляется при наличии разности температур, поддерживаемой внешними источниками. Тогда молекулы газа в разных местах его объема будут иметь различные средние кинетические энергии. В этих условиях хаотическое тепловое движение молекул приведет к направленному переносу энергии в форме теплоты. Молекулы, перешедшие из нагретых частей объема газа в более холодные, в процессе молекулярных соударений отдают часть своей средней кинетической энергии окружающим молекулам.

При одномерной теплопроводности, когда температура газа зависит только от одной координаты $T = T(x)$, перенос энергии в форме теплоты происходит вдоль оси OX , причем справедлив закон Фурье

$$q_c = -K \frac{dT}{dx},$$

где q_c – *удельный тепловой поток* (физическая величина, численно равная энергии, передаваемой в форме теплоты за единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, расположенную перпендикулярно к направлению переноса энергии); K – *коэффициент теплопроводности*.

Знак минус в законе Фурье указывает на то, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убыли температуры.

Согласно кинетической теории газов, коэффициент теплопроводности равен удельному тепловому потоку при градиенте температуры dT/dx , равном единице

$$K = \frac{1}{3} u_{cp} \ell_{cp} C_V \rho,$$

где C_V – удельная теплоемкость газа в изохорном (при постоянном объеме) процессе.

Поскольку $\ell_{cp} \sim 1/\rho$, можно сделать вывод о независимости коэффициента теплопроводности от плотности газа.

Законы переноса, приведенные выше, могут быть записаны и в другом виде

$$dM = -D \frac{d\rho}{dx} dS dt; \quad dF = -\eta \frac{dV}{dn} dS; \quad dQ = -K \frac{dT}{dx} dS dt,$$

где dM – масса, которая переносится при диффузии за время dt через элементарную площадку dS , расположенную перпендикулярно к направлению, вдоль которого происходит диффузия; dQ – количество энергии, которая в форме теплоты переносится при теплопроводности за время dt через ту же площадку dS , расположенную перпендикулярно к оси Ox ; dF – сила внутреннего трения, действующая на элемент поверхности слоя с площадью dS .

Между коэффициентами переноса имеются простые зависимости

$$\eta = \rho D; \quad \frac{K}{\eta C_V} = 1.$$

Из этих формул по одному из коэффициентов переноса могут быть найдены все остальные (при известных значениях ρ и C_V). В свою очередь, по известным коэффициентам переноса можно определить такие важнейшие характеристики газа, как средняя длина свободного пробега его молекул и эффективный диаметр молекулы.

Релаксация (от латинского *relaxatio* – ослабление, уменьшение) – это процесс установления *термодинамического равновесия* в макроскопических физических системах (газах, жидкостях, твердых телах) по каждому из многочисленных параметров, характеризующих такие системы.

Количественной характеристикой релаксации служит время релаксации. Строго говоря, время, необходимое для установления полного термодинамического равновесия, бесконечно велико. Проще всего это можно показать на примере линейной релаксации, когда параметры X_i , описывающие состояние системы (плотность ρ , температура T и др.), лишь незначительно отличаются от своих равновесных значений \bar{X}_i , а скорости их изменения пропорциональны отклонениям

$$\frac{dX_i}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} (X_i - \bar{X}_i),$$

где τ_i – средние времена релаксации, а $1/\tau_i = \nu_i$ – средние частоты релаксации. Значения τ_i определяются свойствами системы.

Следовательно,

$$(X_i(t) - \bar{X}_i) = (X_i - \bar{X}_i)_{t=0} e^{\frac{-t}{\tau_i}}.$$

Эта величина обращается в нуль лишь по истечении бесконечно большого времени t , что и требовалось доказать. Однако физическая система может, достигнув равновесного состояния по одним параметрам, остаться неравновесной по другим, т. е. находиться в состоянии частично равновесия.

Микроскопическая теория релаксации базируется на молекулярно-кинетической теории, рассматривающей процессы в макроскопических системах как проявление движения и взаимодействия атомных и субатомных частиц. Теория релаксации наиболее разработана применительно к газам, в которых равновесие устанавливается благодаря столкновению частиц газа. При столкновениях частицы обмениваются энергиями и импульсами. Частоты столкновений и эффективность обмена выражаются через вероятности столкновений. Вероятности обмена энергиями и импульсами при столкновениях для частиц различных сортов могут существенно отличаться, что сказывается на релаксационных процессах в системе. В электронно-ионной плазме, например, различие масс электронов и ионов приводит к тому, что эти частицы легко обмениваются импульсами, но обмен энергией между подсистемами электронов и ионов затруднен. В самих же подсистемах (при электрон-электронных и ион-ионных столкновениях) обмен импульсами и энергиями идет в одном темпе. В результате быстро устанавливается равновесие в ионной и электронной подсистемах плазмы в отдельности, но равновесие в плазме в целом устанавливается медленнее.

В этих условиях частично равновесное состояние может быть описано введением различных температур подсистем. Самый медленный процесс – выравнивание температур подсистем – последний этап релаксации.

Характеристиками столкновений в газе является среднее время свободного пробега частиц $\tau_{\text{пр}}$ и его длина $L = V \tau_{\text{пр}}$ (V – средняя скорость частиц). По порядку величины $\tau_{\text{пр}}$ совпадает с временем установления *локального* равновесия в объеме газа $\tau_{\text{пр}} \sim L^3$ (быстрая релаксация). Локально-равновесное состояние описывается макроскопическими параметрами (T , ρ и др.), которые различны для разных локально-равнес-

ных частей системы, но выравниваются, когда система приходит в полное равновесие. Газ можно считать макроскопической системой, если $L \ll L_x$, где L_x – характерное расстояние, например размер сосуда. Переход от локального к полному равновесию (выравниванию температур, плотности) требует макроскопически большого числа столкновений (медленная релаксация) и из-за случайности столкновений имеет диффузионный характер. Этот этап релаксации описывается уравнениями гидродинамики, диффузии, теплопроводности, содержащими релаксационные и кинетические коэффициенты. Кинетические коэффициенты могут быть выражены через частоты релаксации и длины свободного пробега (или через вероятности столкновений). Так, например, время выравнивания температуры

$$\tau_T \approx \frac{L_x^2}{\chi},$$

где $\chi \sim LV$ – коэффициент температуропроводности.

Формуле можно придать вид

$$\tau_T = \tau_{\text{пр}} \left(\frac{L_x}{L} \right)^2,$$

из которого следует, что релаксация температуры происходит в результате $\left(\frac{L_x}{L} \right)^2$ столкновений.

Математическая модель быстрой релаксации составляется на основе кинетического уравнения Больцмана, квантового кинетического уравнения и других уравнений математической физики.

Кинетическое уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \left(\mathbf{v} \frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{1}{m} \left(\mathbf{F} \frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{v}} \right) = \left. \frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right|_{\text{ст}},$$

где $\frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial t}$ – изменение плотности числа частиц около точки (\mathbf{v}, \mathbf{r}) в

момент времени t за единицу времени; $\left. \frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right|_{\text{ст}}$ – изменение плотности числа частиц около точки \mathbf{v}, \mathbf{r} в момент времени t за единицу времени за счет столкновений; $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ – сила, действующая на частицу.

Кинетическое уравнение Больцмана учитывает только парные столкновения молекул и справедливо лишь при условии, что длина свободного пробега молекул значительно больше их диаметра. Поэтому кинетическое уравнение Больцмана применимо для не слишком плотных газов.

5. СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Идеальный газ – это газ, средняя кинетическая энергия частиц (атомов, молекул) которого много больше энергии их взаимодействия. Такой газ не конденсируется при охлаждении вплоть до абсолютного нуля температуры.

Свойства классического идеального газа описываются законами классической физики: законом Бойля-Мариотта, законом Гей-Люссака, законом Авогадро и их теоретическим обобщением: уравнением Менделеева-Клапейрона.

Изменение параметров состояния газов при постоянной температуре описывается законом Бойля-Мариотта:

при постоянной температуре объем находящегося в замкнутом сосуде газа обратно пропорционален его давлению

$$pV = \text{const},$$

где p – давление; V – объем.

Изменение параметров состояния газов при постоянном объеме происходит в соответствии с законами Гей-Люссака:

при постоянном давлении объем газа пропорционален его абсолютной температуре T ;

давление газа при постоянном объеме пропорционально абсолютной температуре T .

Часто бывает удобно относить объем и массу газа к количеству вещества

$$M = \frac{m}{n}, \quad V_n = \frac{V}{n}; \quad V_m = \frac{V_n}{M} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho},$$

где m – масса газа; V – объем газа, n – количество вещества (газа); M – молярная (отнесенная к количеству вещества) масса; V_n – молярный (отнесенный к количеству вещества) объем; $V_m = V/m$ – удельный объем газа; ρ – плотность газа.

Количество вещества n характеризует число структурных элементов, содержащихся в данной системе. Это могут быть атомы, молекулы, а также ионы, электроны и другие частицы. Единица СИ количества ве-

щества – 1 моль ($[n] = \text{моль}$). Это такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных элементов, сколько атомов в 12 г изотопа (нуклида) углерода – $12(^{12}\text{C})$. В количестве вещества, равном 1 моль, содержится $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (единица СИ количества вещества – 0,012 кг углерода атомной массы 12).

Один киломоль любого газа занимает при нормальных условиях ($P_{\text{н}} = 101,325 \text{ кПа}$, $T_{\text{н}} = 273,15 \text{ К}$) объем $V_{\text{нн}} = 22,41383 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, называемый нормальным молярным объемом.

Параметры состояния с числом молекул связывает один из основных законов идеального газа – закон Авогадро:

в равных объемах различных газов при одинаковых давлениях и температуре содержится одинаковое число молекул.

Число молекул в одном моле называется постоянной Авогадро.

Согласно кинетической теории газов, давление в газовой среде связано с передачей импульса при столкновениях находящихся в тепловом движении молекул газа друг с другом или с поверхностью граничащих с газом тел. Поэтому давление в газах пропорционально кинетической энергии частиц, а в соответствии с законами Гей-Люссака – абсолютной температуре. Таким образом, температура пропорциональна кинетической энергии идеального газа.

Давление газа при постоянной температуре пропорционально числу молекул газа, находящихся в данном объеме, т. е. массе газа. Законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро строго выполняются только для идеального газа. Для реальных газов, для которых объемом молекул и межмолекулярным взаимодействием пренебречь нельзя, законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро выполняются приближенно. Теоретическим обобщением этих законов является уравнение Клапейрона (Менделеева-Клапейрона), которое называется уравнением состояния идеального газа:

отношение произведения давления на объем к абсолютной температуре идеального газа является постоянной величиной.

Различные формы записи закона Менделеева-Клапейрона имеют вид

$$\frac{pV}{T} = \frac{M}{\mu} R = \text{const}; pV = mRT; pV = \frac{M}{\mu} RT; pV = NkT,$$

где R – универсальная газовая постоянная; μ – молярная масса газа; N – число частиц газа; M – молярная масса, кг/моль, равная отношению массы m к количеству вещества n .

Уравнение Менделеева-Клапейрона – наиболее простое уравнение состояния, применимое с определенной степенью точности и к реальным газам, но при низких давлениях и высоких температурах (например, к атмосферному воздуху, продуктам сгорания в газовых двигателях), когда они близки по свойствам к идеальным газам.

Учитывая, что уравнение состояния точно выполняется только для идеального газа, при точных расчетах параметров, входящих в уравнение состояния, следует пользоваться экспериментальными данными.

По *химическому составу* различают однокомпонентные, или чистые, газы и двух- или многокомпонентные газовые смеси. Приведенные выше законы получены для чистых газов. Для смесей химически нейтральных и обладающих малой растворимостью газов при далеких от критических значениях температур и давлений приближенно применимы *законы Дальтона*:

давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме парциальных давлений;

при постоянной температуре растворимость в данной жидкости каждого из компонентов газовой смеси, находящейся над жидкостью, пропорционально его парциальному давлению.

6. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Реальным газом называется газ, в математической модели движения частиц (атомов, молекул) которого учитываются силы межмолекулярного взаимодействия.

Удельные теплоемкости, коэффициенты вязкости и другие параметры не сильно разреженных реальных газов отличаются от значений соответствующих физических величин для идеальных газов, подчиняющихся уравнению Менделеева-Клапейрона. Поэтому для описания свойств реальных газов модель Менделеева-Клапейрона была уточнена в 1873 г. голландским физиком Ван-дер-Ваальсом (J. D. van der Waals).

Моделью Ван-дер-Ваальса называется такая модель реального газа, в которой молекулы рассматриваются как абсолютно твердые шарики с диаметром d и силами взаимодействия, отличными от нуля. Конечные размеры шариков означают, что принимаются во внимание и силы отталкивания между молекулами реального газа. В связи с короткодействующим характером сил притяжения каждая молекула взаимодействует лишь с теми молекулами, которые находятся от нее на расстояниях $r \leq r_M$, где r_M – *радиус молекулярного взаимодействия*. Сфера радиуса r_M ($r_M \sim 10^{-9}$ м), описанная из центра молекулы, называется *сферой молекулярного действия*.

Для одного моля газа модель Ван-дер-Ваальса имеет вид

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

Физический смысл поправок Ван-дер-Ваальса, заключается в том, что в уравнении Менделеева-Клапейрона $pV_\mu = RT$ вместо молярного объема V_μ учитывается «свободный» объем

$$V'_\mu = V_\mu - b ,$$

$$b = 4N_A \tilde{V} ,$$

где b – поправка Ван-дер-Ваальса на сумму собственных объемов молекул; N_A – число Авогадро; $\tilde{V} = \frac{1}{6} \pi d^3$ – объем одной молекулы.

Следовательно, поправка b равна учетверенному объему всех молекул, содержащихся в одном моле газа.

Молекулы, находящиеся в слое газа, пограничном со стенкой сосуда, испытывают силу притяжения к другим молекулам газа, направленную внутрь сосуда. Если со стороны стенок сосуда молекулы газа не испытывают притяжения, то при соударении со стенкой такая молекула передает стенке меньший импульс. Поэтому давление p , которое оказывает на стенки реальный газ, по сравнению с давлением $p_{ид}$ идеального газа меньше на величину поправки p^* Ван-дер-Ваальса

$$p = p_{ид} - p^* .$$

Поправка Ван-дер-Ваальса называется *внутренним давлением* и обусловлена действием сил взаимного притяжения. Она равна

$$p^* = \frac{a}{V_{\mu}^2} ,$$

где a – коэффициент Ван-дер-Ваальса, зависящий от химической природы газа; V_{μ} – молярный объем газа .

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы реального газа, имеющего молярную массу μ имеет вид

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

Для сильно разреженных газов $Vm \gg b$, $p^* \ll p$ и уравнение Ван-дер-Ваальса не отличается от уравнения Менделеева-Клапейрона.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является приближенным и количественно определяет свойства реальных газов лишь в области высоких температур T и низких давлений p . Однако оно позволяет качественно судить и о параметрах газа при высоких p , при конденсации и в окрестности критического состояния.

Изотермой называется зависимость давления газа от молярного объема при неизменной температуре. На рис.10 приведены изотермы, рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса для различных значений температур ($T_1 < T_2 < T_3 < T_k < T_4 < T_5$). Линия *DKE* ограничивает область неустойчивых состояний и называется спинодалью. Линия *A, A₁, A₂, K*,

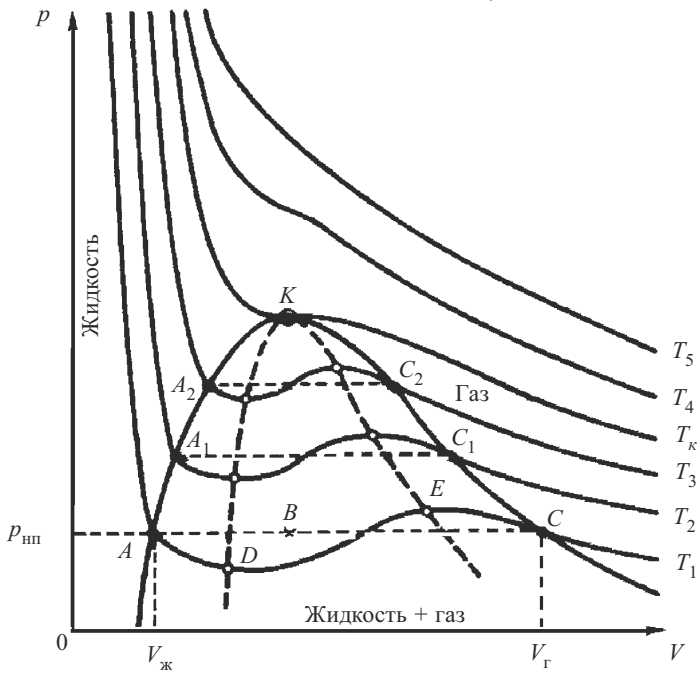


Рис. 10. Диаграмма состояния и изотермы вещества в координатах $p - V$

C, C_1, C_2 ограничивает область совместного существования газа и жидкости и называется бинадалью. Буквой K обозначена критическая точка.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно молярного объема V_m с коэффициентами, зависящими от давления, температуры и химической природы газа. Это уравнение имеет или один, или три действительных корня в зависимости от численных значений давления p и температуры T . При низких температурах T все три корня уравнения Ван-дер-Ваальса – действительные, а выше критической температуры T_k остается лишь один действительный корень. Это означает, что при $T > T_k$ вещество может находиться только в одном (газообразном) состоянии, а при $T \ll T_k$ – в трех состояниях (в двух стабильных – жидком $V_{ж}$ и газообразном $V_{г}$ – и в одном нестабильном). Изотерма реального газа при $T = T_k$ называется *критической* изотермой. Касательная к критической изотерме в точке K параллельна оси OV , т. е. критическая точка K является точкой перегиба на критической изо-

терме. В критическом состоянии полностью исчезают различия между жидким и газообразным состояниями вещества. В критическом состоянии обращаются в нуль разности молярных объемов кипящей жидкости и сухого насыщенного пара, удельная теплота парообразования и коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Точки прямой AC отвечают равновесию жидкости и ее насыщенного пара. В условиях равновесия, например в состоянии, соответствующем точке \hat{A} , относительные количества жидкости и пара определяются отношением отрезков $\frac{BC}{BA}$ («правило моментов»). Равновесию фаз при определенной температуре T соответствует давление насыщенного пара $p_{н.п}$ и интервал объемов от $V_{ж}$ до $V_{г}$. При более низких давлениях p (за областью, где возможно одновременное существование газа и жидкости) изотерма характеризует свойства газа. Левая, почти вертикальная часть изотермы отражает малую сжимаемость вещества в жидком состоянии. Участки AD и EC (и аналогичные участки других изотерм) относятся, соответственно, к перегретой жидкости и переохлажденному пару (метастабильные состояния). Участок DE физически неосуществим, так как здесь происходит увеличение V при увеличении p .

Значения критических параметров давления $p_{к}$, молярного объема $V_{мк}$ и температуры $T_{к}$ выражаются через коэффициенты a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса и универсальную газовую постоянную R

$$p_{к} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}; V_{мк} = 3b; T_{к} = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}.$$

Эти значения характерны для каждого вещества. Однако если в уравнение Ван-дер-Ваальса ввести относительные величины $T/T_{к}$, $p/p_{к}$ и $V/V_{г}$, то можно получить приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, пригодное для моделирования состояний различных веществ.

Свойства газов при пониженном давлении

Состояние газа при давлении меньше атмосферного называется *вакуумом* (от латинского *vacuum* – пустота). Вакуум считается низким, если давление составляет (10^3-10^2) Па, средним – (10^2-10^1) Па, высоким – (10^1-10^3) Па и сверхвысоким – менее 10^{-3} Па.

Газ называется *разреженным*, если его плотность столь мала, что средняя длина свободного пробега молекул $\ell_{ср}$ может быть сравнима с линейными размерами L_x сосуда, в котором находится газ.

В состоянии вакуума уменьшается число носителей импульса или внутренней энергии в явлениях вязкости и теплопроводности. Коэффициенты переноса в этих явлениях прямо пропорциональны плотности газа. В сильно разреженных газах внутреннее трение по существу отсутствует. Вместо него возникает внешнее трение движущегося газа о стенки сосуда, связанное с тем, что молекулы изменяют свои импульсы только при взаимодействии со стенками сосуда. В этих условиях напряжение трения в первом приближении пропорционально плотности газа и скорости его движения. Удельный тепловой поток в сильно разреженных газах пропорционален плотности газа и разности температур.

Стационарное состояние разреженного газа, находящегося в двух сосудах, соединенных узкой трубкой, возможно при условии равенства встречных потоков частиц, перемещающихся из одного сосуда в другой:

$$n_1 u_{1\text{ср}} = n_2 u_{2\text{ср}},$$

где n_1 и n_2 – числа молекул в 1 см^3 , $u_{1\text{ср}}$ и $u_{2\text{ср}}$ – средние арифметические скорости теплового движения молекул в соответствующих сосудах.

Условие стационарности можно переписать в виде уравнения, выражающего *эффект Кнудсена*

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

где T_1 и T_2 – значения температуры газа в сосудах; p_1 и p_2 – значения давлений разреженного газа в сосудах.

К эффекту Кнудсена примыкает *радиометрический эффект*, который заключается в возникновении силы отталкивания между двумя близко расположенными в разреженном газе пластинами, находящимися при разных температурах ($T_1 > T_2$). Холодная пластина со стороны, обращенной к горячей, бомбардируется молекулами газа, имеющими в среднем более высокую энергию, чем молекулы, бомбардирующие эту пластину с противоположной стороны. В результате между пластинами возникает сила F отталкивания. При достаточно низких давлениях газа p , когда средняя длина свободного пробега молекул больше расстояния между пластинами, величину этой силы, приходящуюся на единицу площади, можно рассчитать по формуле

$$F = \exp\left(-\frac{1}{2} p \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1\right)\right) \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{1}{2} p \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1\right)\right] \right\}.$$

При малых значениях показателя экспоненты сила F пропорциональна давлению p . При повышении давления p быстрые молекулы, соударяясь с более медленными, теряют часть энергии. В результате при больших p сила F оказывается в обратной зависимости от давления p .

Понятие сверхвысокого вакуума связано не с величиной отношения λ/d , а со временем τ , необходимым для образования мономолекулярного слоя газа на поверхности твердого тела в вакууме, которое обратно пропорционально давлению.

Свойства газа в низком вакууме определяются частыми столкновениями между молекулами газа в объеме, сопровождающимися обменом энергией. Поэтому течение газа в низком вакууме носит вязкостный характер, а явления переноса (теплопроводность, внутреннее трение, диффузия) характеризуются плавным изменением (или постоянством) градиента переносимой величины. Например, температура газа в пространстве между горячей и холодной стенками в низком вакууме изменяется постепенно, и температура газа у стенки близка к температуре стенки. При прохождении тока в низком вакууме определяющую роль играет ионизация молекул газа.

В высоком вакууме поведение газа определяется столкновениями его молекул со стенками или другими твердыми телами; столкновения молекул друг с другом происходят редко и играют второстепенную роль. Движение молекул между твердыми поверхностями практически происходит по прямолинейным траекториям (режим молекулярного течения). Явления переноса характеризуются скачком переносимой величины на границе. Например, во всем пространстве между горячей и холодной стенками примерно половина молекул имеет скорость, соответствующую температуре холодной стенки, а остальные – скорость, соответствующую температуре горячей стенки. Следовательно, средняя температура газа во всем пространстве одинакова и отлична от температуры как горячей, так и холодной стенок. Количество переносимой теплоты прямо пропорционально давлению p . Прохождение тока в высоком вакууме возможно в результате электронной эмиссии с электродов. Ионизация молекул газа существенна только в тех случаях, когда длина пробега электронов становится значительно больше расстояния между электродами. Это достигается при движении заряженных частиц по сложным траекториям, например, в магнитном поле, или при их колебательном движении около электрода. Свойства газа в среднем вакууме являются промежуточными.

Для измерения давлений газов ниже атмосферного (в диапазоне от 10^5 до 10^{-11} Па) используются специальные приборы – *вакуумметры* (от вакуум и греческого *metreo* – измеряю). На примере вакуумметров можно проиллюстрировать, как прямо или косвенно используются различные физические свойства газов, находящихся при низком давлении.

Существуют две группы вакуумметров: абсолютные и относительные. Абсолютные измеряют непосредственно давление p , их показания не зависят от рода газа. Относительные вакуумметры измеряют величины, зависящие от давления; они градуируются по абсолютным образцовым вакуумметрам, их показания зависят от рода газа.

К абсолютным вакуумметрам относятся жидкостные, деформационные и компрессионные вакуумметры. Нижний предел измеряемых ими давлений – 10^{-4} Па.

В жидкостных вакуумметрах (рис.11), имеющих диапазон измерений ($10^5 - 1$) Па, измеряемое давление или разность давлений уравнивается давлением столба жидкости.

Вакуумметр представляет собой U-образную трубку, заполненную жидкостью (Hg или вакуумные масла). В одном из колен трубки находится газ при измеряемом давлении p , в другом – при известном давлении p_k . Разность давлений в коленях уравнивается столбом жидкости высотой h :

$$(p - p_k) = \rho g h,$$

где ρ – плотность жидкости, а g – ускорение свободного падения.

Применяют вакуумметр с открытым и закрытым коленом. В первом случае $p_k = p_{\text{атм}}$ и измеряется разность между атмосферным и измеряемым давлениями. Во втором случае p_k приравнивается к нулю и измеряется абсолютное давление газа. Масляные вакуумметры более чувствительны, так как плотность масла примерно в 15 раз меньше плотности Hg. Но масла хорошо растворяют газы.

В деформационном вакуумметре давление или разность давлений определяется по деформации упругого датчика (сильфон, мембрана, спи-

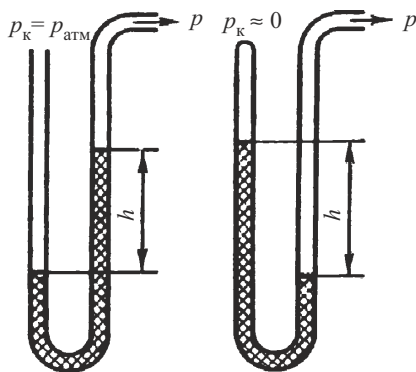


Рис. 11. Схема жидкостного вакуумметра

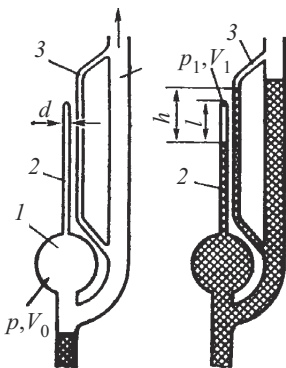


Рис.12. Компрессионный вакуумметр

Нг), которая отсекает в объеме V_0 газ при измеряемом давлении p и затем сжимает его в малом объеме V_1 запаянного капилляра до давления $p_1 \gg p$. Давление p_1 определяется по разности уровней h жидкости в капиллярах, а измеряемое давление p – из соотношения

$$p = \frac{V_1}{V_0} p_1 = \frac{V_1}{V_0} h.$$

Диапазон измеряемых давлений – $(10^3 - 10^{-3})$ Па. Компрессионный вакуумметр – абсолютный, погрешность его измерения может быть сведена до $(1 - 2)\%$. Он используется в качестве образцового для градуировки вакуумметров других типов.

Разновидностями относительных вакуумметров являются тепловые, вязкостные, радиометрические и ионизационные вакуумметры.

Действие *тепловых* вакуумметров основано на использовании зависимости теплопроводности разреженных газов от давления. В герметичном баллоне расположена тонкая нить, нагреваемая электрическим током. При изменении давления изменяется теплоотвод от нити. Если поддерживать постоянным ток I накала нити, то изменение давления вызовет изменение ее температуры T_n . Можно T_n поддерживать постоянной, тогда мерой давления служит ток I , подаваемый на нить напряжение или подводимая к ней мощность. Уравнение теплового баланса вакуумметра

$$I^2 R = Q_T + Q_{и} + Q_n$$

где R – сопротивление нити, Q_T , $Q_{и}$, $Q_{н}$ – соответственно: теплота, отводимая от нити за счет теплопроводности газа, теплота излучения нити и теплота нагрева держателей нити. Последние два вида тепловых потерь не зависят от давления и определяют нижний предел измерения, когда q_T становится меньше суммы ($Q_{и} + Q_{н}$). Обычно этот предел равен $\sim (1 - 10^{-2})$ Па. Верхний предел обусловлен тем, что при больших давлениях в вязкостном режиме теплопроводность газа перестает зависеть от давления. Зависимость теплопроводности от давления имеет место только в молекулярном и молекулярно-вязкостном режимах, когда λ превышает радиус нагретой нити. В режиме постоянной температуры верхний предел может быть доведен до $\sim 10^4$ Па. Различают термопарные вакуумметры, где температура нити измеряется присоединенной к ней термопарой, и вакуумметры сопротивления, в которых температура нити определяется по ее омическому сопротивлению.

Действие *вязкостного* вакуумметра основано на зависимости вязкости разреженного газа от его давления, если средняя длина $\lambda_{ср}$ свободного пробега молекул газа больше или сравнима с размерами датчика (манометрического преобразователя). Существуют два типа вязкостных вакуумметров: колебательный и с вращающимся элементом. В *колебательном вязкостном* вакуумметре мерой давления газа являются время затухания свободных колебаний вибратора, обычно кварцевой нити, закрепленной с одного или двух концов или соединенной с мембраной. В *вязкостном вакуумметре с вращающимся элементом* момент силы от быстро вращающегося элемента передается через газ к подвешенному на упругой подвеске чувствительному элементу. Угол закручивания последнего и служит мерой давления. В качестве рабочих элементов используются диски и коаксиальные (соосные) цилиндры. Диапазон измеряемых давлений ($1 - 10^{-5}$) Па.

В *радиометрическом* вакуумметре используется радиометрический эффект, согласно которому отклонение пластин пропорционально давлению газа, если расстояние d между ними меньше средней длины свободного пробега $\lambda_{ср}$ молекул газа. Область измерения: ($1 - 10^{-6}$) Па. Верхний предел определяется давлением, при котором $\lambda_{ср}$ становится сравнима с d ; нижний предел обусловлен соотношением между радиометрической силой и силой давления на холодную пластину инфракрасного излучения нагретой пластины.

В *ионизационных* вакуумметрах мерой давления является величина ионного тока. В радиоизотопных ионизационных вакуумметрах для

ионизации газа используются α - и β -частицы. Датчик содержит цилиндрический коллектор ионов, анод и радиоактивный источник (например, радиоактивный плутоний ^{238}Pu). Ионы, образующиеся в результате столкновений α -частиц с молекулами газа, движутся к коллектору под действием напряжения (50 – 150) В, имеющегося между анодом и коллектором. Интенсивность потока α -частиц постоянна, и ионный ток пропорционален давлению

$$I = k p ,$$

где k – чувствительность вакуумметра. Для разных конструкций k лежит в пределах от 10^{-8} до 10^{-14} А/Па. Верхний предел измерений ограничивается тем, что пробег частиц становится меньше размеров датчика. Для расширения верхнего предела до 10^5 Па уменьшают размеры датчика. Нижний предел измерения определяется током, обусловленным попаданием на коллектор частиц, выбивающих вторичные электроны. Этот предел – (10^{-2} – 10^{-1}) Па.

В электронном ионизационном вакуумметре ионизация газа осуществляется электронным ударом. Электроны, эмитируемые накаливаемым катодом (НК), движутся к цилиндрическому аноду и ионизуют газ. Образовавшиеся ионы собираются на цилиндрическом коллекторе, имеющем отрицательный потенциал относительно катода (от 25 до 100 В). Ионный ток определяется по формуле

$$I_{\text{и}} = S i_{\ell} p ,$$

где i_{ℓ} – ток термоэлектронной эмиссии, $i_{\ell} = (0,05 - 10)$ мА; S – удельная чувствительность.

Диапазон намерения – ($1 - 5 \cdot 10^{-6}$) Па. Верхний предел связан со сроком службы катода, отклонением от линейной зависимости ионного тока $I_{\text{и}}$ от давления p за счет рекомбинации ионов и электронов и уменьшения средней длины свободного пробега $\lambda_{\text{ср}}$, до величины, меньшей траектории электронов. Нижний предел измеряемых давлений связан с фотоэлектронным током с коллектора под действием рентгеновского излучения, возникающего при электронной бомбардировке анода.

Для измерения сверхвысокого вакуума применяются специальные конструкции ионизационных вакуумметров, где фотоэлектронный ток с коллектора снижен. Наиболее распространен манометр Байярда-Альперта, где коллектор расположен по оси цилиндрической анодной сетки, а катод – вне этой сетки. При этом на коллектор попадает лишь малая часть рентгеновских квантов; нижний предел вакуумметра $\sim 10^{-8}$ Па.

Существуют ионизационные вакуумметры, где коллектор экранирован от рентгеновского излучения (манометр канадского ученого Редхеда, манометр Хельмера, вакуумметр Грошковского), позволяющие измерять давления до 10^{-10} Па.

В *ионизационном магнетронном* вакуумметре (манометре Лафферти) удлинение траектории электронов достигается с помощью магнитного поля. Этим прибором можно измерять давления до 10^{-11} Па.

В *ионизационном магнитном электроразрядном* вакуумметре используется зависимость от давления тока самостоятельного разряда, возникающего в разреженном газе в скрещенных магнитном и электрическом полях.

В *магнетронном* вакуумметре и инверсно-магнетронном вакуумметре катод и анод – два соосных цилиндра. Под действием напряженностей электрического и магнитного полей электроны движутся таким образом, что их попадание на анод может происходить только в результате столкновений с молекулами газа. Образовавшиеся при этом вторичные электроны движутся по аналогичным траекториям, а ионы, попадая на катод, вызывают на нем ионно-электронную эмиссию. В результате в разрядном промежутке возникает самостоятельный разряд. Зависимость разрядного тока I от давления p определяется формулой $I = k p^n$, где k и n – постоянные прибора.

Верхний предел измерения магнитных электроразрядных вакуумметров $\sim (1 - 10^{-1})$ Па. Он ограничен тем, что в цепь высоковольтного питания включено балластное сопротивление (для предотвращения перерастания разряда в дуговой). Оно ограничивает максимальный балластный ток величиной $I_6 \leq (1 - 2)$ мА. С ростом давления разрядный ток перестает изменяться, когда его величина становится соизмеримой с балластным током I_6 . Нижний предел измерений связан с возможностью зажигания и поддержания тлеющего разряда при низких давлениях, а также с фоновым током, создаваемым за счет *автоэлектронной эмиссии* с участков катода, расположенных вблизи анода (фон $\sim 10^{-9}$ Па). При индукции магнитного поля $B \sim 0,04$ Тл и анодном напряжении $U_a \sim (2 - 3)$ кВ нижняя граница измеряемого давления составляет $(10^{-4} - 10^{-5})$ Па. Увеличивая разрядный промежуток, повышая анодное напряжение U_a до $(5 - 6)$ кВ, индукцию B до 0,1 Тл и экранируя катод, можно измерить давление до $\sim 10^{-11}$ Па.

7. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Жидкостями называются агрегатные состояния веществ, находясь в которых вещества принимают форму сосуда, сохраняя определенный объем. По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами.

По физической природе жидкости делятся на нормальные (обычные) жидкости, жидкие кристаллы с сильно выраженной анизотропией и квантовые жидкости (жидкие ^4He , ^3He и их растворы).

Нормальные чистые жидкости имеют только одну жидкую фазу, ^4He может находиться в двух жидких фазах: нормальной и сверхтекучей, ^3He – в нормальной и двух сверхтекучих, а жидкокристаллические вещества – в нормальной и одной или даже в нескольких анизотропных фазах.

Свойства нормальных жидкостей макроскопически однородны при отсутствии внешних воздействий. Это сближает жидкости с газами, но резко отличает их от анизотропных кристаллических твердых веществ, свойства которых зависят от направления. Свойства жидкостей и реальных газов сближаются с повышением температуры и уменьшении плотности – уменьшаются коэффициент поверхностного натяжения жидкостей и удельная теплота парообразования, сближаются значения плотностей кипящей жидкости и насыщенного пара.

Ближний порядок в жидкостях

Подобно твердым телам жидкости малосжимаемы. Это свойство свидетельствует о большой плотности атомарных частиц в жидкостях.

Ближний порядок в жидкостях удалось выявить с помощью рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что рентгенограммы жидкостей подобны рентгенограммам поликристаллических тел, состоящих из очень мелких кристалликов (с линейными размерами порядка 10^{-9} м), произвольно ориентированных относительно друг друга в так называемых *сиботаксических областях*. В пределах этих областей распределение частиц является упорядоченным, но характер упорядоченности из-

меняется от одной сиботаксической области к другой. Эта упорядоченность в расположении частиц и называется *ближним порядком в жидкостях*. При расстояниях от некоторой выбранной «центральной» молекулы (радиус сиботаксической области), в (3–4) раза превышающих эффективный диаметр ($d \sim 10^{-10}$ м) молекулы, ближний порядок в жидкостях нарушается.

Дырочная теория жидкого состояния

Важнейшим параметром, который определяет структуру и физические свойства жидкости, является удельный объем. При плавлении кристаллического тела удельный объем изменяется (обычно увеличивается) незначительно, приблизительно на 10%. Такое изменение удельного объема происходит в твердом теле под действием отрицательного давления, равного теоретическому пределу прочности твердого тела. Это позволяет рассматривать жидкость как твердое тело, в котором в различных местах нарушена целостность. В результате большей подвижности частиц в жидком теле существуют микроскопические разрывы, микрополости – *дырки*. Тепловое движение в жидкостях приводит к тому, что дырки самопроизвольно исчезают в одних местах и появляются одновременно в других. Это эквивалентно хаотическому перемещению дырок.

Дырочная теория строения жидкостей неприменима к жидкостям, находящимся под большим внешним давлением порядка тысяч атмосфер, так как при этих условиях дырки исчезают и жидкости становятся подобными твердым телам.

Дырочная теория строения жидкостей неприменима и при высоких температурах, близких к критической, так как жидкость при этих условиях по своим свойствам и строению близка к газу, для которого более адекватной является не дырочная, а молекулярно-кинетическая теория.

Тепловое движение частиц жидкости характеризуется тем, что обычно молекула колеблется около положения равновесия, а затем в течение некоторого среднего времени $\tau_{\text{ср}}$, которое называется *временем быстрой (локальной) релаксации*, смещается на расстояние, по порядку величины равное среднему расстоянию $\ell_{\text{ср}}$ между соседними молекулами

$$\ell_{\text{ср}} \approx \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{N_A \rho}},$$

где n_0 – число молекул в единице объема; N_A – число Авогадро; ρ – плотность жидкости; μ – молярная масса.

Для перехода молекулы от одного локального положения равновесия к другому необходима затрата некоторой энергии активации W . Зависимость времени релаксации от W и абсолютной температуры имеет вид

$\tau_{\text{ср}} = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$, где k – постоянная Больцмана; τ_0 – средний период колебаний молекулы около положения равновесия. Средняя скорость перемещения молекул $V_{\text{ср}}$ определяется по формуле

$$V_{\text{ср}} = \frac{\ell_{\text{ср}}}{\tau_{\text{ср}}} = \frac{\ell_{\text{ср}}}{\tau_0} e^{\frac{-W}{kT}}.$$

С повышением температуры возрастает подвижность молекул жидкости и $\tau_{\text{ср}}$ заметно уменьшается.

Вынужденное внутреннее движение в жидкости

Если на жидкость в течение времени $t \gg \tau_{\text{ср}}$ действует внешняя сила, то частицы жидкости смещаются главным образом в направлении этой силы. В этом проявляется текучесть жидкости.

Если время t действия внешней силы много меньше среднего времени релаксации ($t \ll \tau_{\text{ср}}$), то за время действия силы частицы не успевают изменить свои положения равновесия и жидкость проявляет упругие свойства, сопротивляясь изменению объема и формы.

При определенных условиях в жидкостях происходят явления переноса: диффузия, теплопроводность и внутреннее трение. Отличия явлений переноса в жидкостях от аналогичных явлений в газах проявляются в величинах коэффициентов переноса.

Диффузия в жидкостях осуществляется при перескоках молекул из одного устойчивого положения в другое. Каждый скачок происходит в случае передачи молекуле энергии, достаточной для разрыва ее связей с соседними молекулами и перехода в новое энергетически выгодное положение. При этом среднее перемещение не превышает среднего межмолекулярного расстояния. К диффузионному движению частиц в жидкости как к движению с трением применимо второе соотношение Эйнштейна

$$D \sim u k T,$$

где u – подвижность диффундирующих частиц, т. е. коэффициент пропорциональности между скоростью частицы и движущей силой

($V = uF$). Если частицы сферически симметричны, то $u = \frac{1}{6} \pi \eta r$, где η – коэффициент вязкости жидкости; r – радиус частицы.

Для химически однородной жидкости коэффициент диффузии D вычисляется по формуле

$$D = \frac{1}{6} \frac{\ell_{\text{ср}}^2}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Коэффициент диффузии быстро возрастает с увеличением температуры за счет резкого убывания времени релаксации $\tau_{\text{ср}}$. Кроме того, с ростом T происходит разрыхление структуры жидкости, что отражается в увеличении $\ell_{\text{ср}}$.

Если температура приближается к критической, то средняя скорость $V_{\text{ср}}$ частиц жидкости приближается к средней скорости молекул в реальном газе и значения коэффициента диффузии D жидкостей становятся близкими к величинам коэффициентов диффузии газов.

При температурах, много меньших критической, коэффициенты диффузии в жидкостях весьма малы по сравнению с коэффициентами диффузии в соответствующих парах или газах при обычных давлениях. Например, для воды при $T = 300$ К имеем $D \approx 1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с, а для паров воды в воздухе при той же температуре и атмосферном давлении $D \approx 2 \cdot 10^{-5}$ м²/с.

Осмоз (от греческого *osmos* – давление) – это диффузия вещества (обычно растворителя) через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель (или два раствора разной концентрации). Перенос молекул растворителя обусловлен *осмотическим давлением*. Осмотическое давление обусловлено понижением *химического потенциала* растворителя в присутствии растворенного вещества. Тенденция системы к выравниванию химических потенциалов всех ее частей и к переходу в состояние с более низким уровнем свободной энергии и вызывает осмотический перенос вещества. Поэтому осмос всегда идет от чистого растворителя к раствору (или от разбавленного раствора к концентрированному).

Осмотическое давление может достигать значительных величин. Например, 4% раствор сахара при комнатной температуре имеет осмотическое давление около 0,3 МПа, а 53% раствор – около 10 МПа; осмотическое давление морской воды – около 0,27 МПа.

Односторонняя диффузия растворителя возможна лишь при наличии мембраны, пропускающей малые молекулы растворителя, но не пропускающей более крупные молекулы растворенного вещества. Если мембрана проницаема не только для растворителя, но и для некоторых растворенных веществ, может происходить диффузия последних в раствор (на этом основана, например, очистка полимеров от низкомолекулярных примесей).

8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностными называются химические и физические взаимодействия в поверхностных слоях соприкасающихся тел. Поверхностные явления сопровождаются уменьшением поверхностной (пропорциональной площади поверхности) энергии.

Особенности теплового движения в поверхностных слоях приводят к молекулярному рассеянию света поверхностями.

Многие поверхностные явления определяются *сорбцией* (от латинского *sorbeo* – поглощаю) – поглощением твердым телом или жидкостью (сорбентом) жидкого вещества или газа (сорбата) из окружающей среды.

Поглощение вещества из газовой фазы всем объемом жидкого сорбента называется *абсорбцией*, поглощение вещества поверхностным слоем сорбента – *адсорбцией*. Абсорбция (от латинского *absorbeo* – поглощаю) – это поглощение (извлечение) веществ из газовой смеси всем объемом жидкости (абсорбента). Абсорбция – один из процессов растворения газа в жидком растворителе; величина абсорбции определяется растворимостью этого газа, а скорость – разностью его концентраций в газовой смеси и в жидкости. Если концентрация газа в жидкости выше, чем в газовой смеси, он выделяется из раствора (*десорбция*). Абсорбция применяется для разделения газов, на ней основаны многие важнейшие промышленные процессы (производство некоторых кислот, соды и т. д.). Извлечение вещества из раствора всем объемом жидкого абсорбента (*экстракция*) и из газовой смеси расплавами (*окклюзия*) – процессы, аналогичные абсорбции.

Поглощение вещества из газовой фазы всем объемом твердого тела или расплава называется *окклюзией*.

Извлечение одной жидкостью какого-либо компонента из другой жидкости называется *экстракцией*.

При сорбции паров пористыми телами может происходить *капиллярная конденсация*. Обычно одновременно протекает несколько сорбционных процессов.

Адсорбция (от латинского *ad* – на, *при* и *sorbeo* – поглощаю) – процесс, приводящий к аномально высокой концентрации вещества (адсорбата) из газообразной или жидкой среды на поверхности ее раздела с жидкостью или твердым телом (адсорбентом). частный случай *сорбции* – адсорбция – происходит под действием некомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое адсорбента, что вызывает притяжение молекул адсорбата из приповерхностной области; адсорбция приводит к уменьшению *поверхностной энергии*.

В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата различают физическую адсорбцию и *хемосорбцию*. Физическая адсорбция не сопровождается химическими изменениями молекул. При такой адсорбции молекулы могут образовывать не только мономолекулярный слой, но и адсорбироваться многослойно, а также мигрировать по поверхности. Процессы хемосорбции сопровождаются образованием связи между молекулами адсорбента и адсорбата.

Адсорбированные молекулы через некоторое время (время адсорбции) покидают поверхность адсорбата – десорбируются. Количество молекул, адсорбирующихся (десорбирующихся) в единицу времени на единице поверхности (с единицы поверхности), называется скоростью адсорбции (скоростью десорбции). При равенстве скорости адсорбции и десорбции имеет место адсорбционное равновесие. С ростом температуры время физической адсорбции и количество адсорбированных молекул уменьшается, в то время как скорость хемосорбции обычно возрастает. Скорость адсорбции повышается с увеличением концентрации и, следовательно, давления адсорбата в объеме.

Зависимость равновесной адсорбции от концентрации (давления) адсорбата при постоянной температуре называется изотермами адсорбции. Для описания монослойного покрытия поверхности адсорбента в системе газ – твердое тело существует несколько основных типов изотерм адсорбции. Наиболее общая – изотерма Ленгмюра

$$\theta = \frac{k p}{1 + k p},$$

где p – давление; θ – относительная степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами; k – константа, зависящая от температуры и характера взаимодействия между частицами адсорбента и адсорбата. Изотерма Ленгмюра может служить для описания как физической адсорбции, так и хемосорбции, однако область ее применения

ограничена, как правило, низкими степенями заполнения, при которых молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой. При более высоких значениях θ молекулы адсорбата притягиваются не только молекулами адсорбента, но и друг к другу, поэтому по мере заполнения поверхности условия для адсорбции становятся все более благоприятными и q резко возрастает с повышенном давления p , но при степенях заполнения, близких к единице, рост адсорбции резко замедляется. При дальнейшем увеличении давления происходит заполнение 2-, 3-го и т. д. слоев молекулами адсорбата (полимолекулярная адсорбции). Если адсорбент имеет пористую структуру и его поверхность является смачиваемой по отношению к адсорбату, то происходит *капиллярная конденсация*.

Процесс адсорбции, сопровождается выделением теплоты (теплоты адсорбции), которая тем больше, чем прочнее связь между молекулами адсорбента и адсорбата. Теплота физической адсорбции составляет, как правило, (8–25) кДж/моль, теплота хемосорбции превышает 80 кДж/моль. По мере заполнения однородной поверхности теплота адсорбции обычно уменьшается. При переходе к полимолекулярной адсорбции теплота адсорбции понижается до величины, близкой к теплоте конденсации адсорбата.

Адсорбция проявляется во всех процессах, где существенны поверхностные свойства веществ.

Адсорбция ионов и дипольных молекул на поверхности раздела фаз приводит к возникновению *термоэлектронной эмиссии*, скачков *потенциала* и образованию *двойного электрического слоя*. Адсорбционные слои могут вызвать изменение, замедление процессов межфазового обмена. Так, монослои некоторых поверхностно-активных веществ на поверхности воды могут значительно замедлить ее испарение.

Поверхностные явления определяют особенности граничных условий при движении поверхностей раздела (движение капель, пузырей и жидких струй, распадающихся на капли, капиллярные волны на поверхности жидкости). Адсорбционные слои вызывают гашение капиллярных волн вследствие возникновения местных разностей поверхностного натяжения, т. е. изменения граничных гидродинамических условий.

Малые примеси адсорбирующихся веществ, образующие мономолекулярные слои на поверхностях раздела, позволяют управлять многими свойствами материалов.

Образование и развитие зародышей новой фазы в первоначально однородной среде, находящейся в метастабильном состоянии, также определяется поверхностными явлениями (с этим связано повышение растворимости малых капель и кристалликов и повышение над ними давления насыщенного пара).

Поверхностное натяжение в жидкостях

Поверхностное натяжение обусловлено силами притяжения между молекулами. Внутри жидкости силы притяжения между молекулами взаимно компенсируются, а на молекулы, находящиеся вблизи поверхности, действует не скомпенсированная результирующая сила, направленная внутрь от поверхности жидкости. При перемещении молекулы на поверхность жидкости совершается работа против сил внутреннего давления. В процессе движения к поверхности жидкости молекулы теряют часть кинетической энергии и приобретают определенную потенциальную энергию, называемую поверхностной энергией.

Необходимый для устойчивого равновесия жидкости минимум ее потенциальной энергии реализуется в том случае, когда площадь свободной поверхности жидкости оказывается наименьшей. Состоянию устойчивого равновесия жидкого несжимаемого тела соответствует минимум отношения площади его поверхности к объему. Поэтому взвешенные в воздухе малые капли жидкости имеют сферическую форму. Жидкость стремится сократить площадь свободной поверхности, и вследствие этого поверхностный слой подобен растянутой упругой пленке – в нем действуют силы натяжения.

Однако между поверхностным слоем жидкости и упругой пленкой имеется существенное различие. Поверхностное натяжение жидкостей не зависит от размеров свободной поверхности и стремится сократить ее до нуля. Натяжение обычной упругой пленки прямо пропорционально ее деформации и равно нулю при определенной конечной площади поверхности пленки. Указанная особенность жидких пленок связана с тем, что при изотермическом растяжении (сжатии) этих пленок изменяется число молекул в поверхностном слое, а средние расстояния между молекулами и определяемые этими расстояниями силы межмолекулярного взаимодействия не изменяются. Поэтому величина поверхностного натяжения не зависит от площади свободной поверхности жидкости.

Плотностью поверхностной энергии (коэффициентом поверхностного натяжения) называется отношение работы, требующейся для

увеличения площади поверхности, к величине этого приращения площади

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta S}.$$

Единица СИ коэффициента поверхностного натяжения

$$[\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м} = \text{кг/с}^2.$$

Если поверхность жидкости ограничена периметром смачивания, то величина σ равна силе, действующей на единицу длины периметра смачивания и направленной перпендикулярно к ней. Эта сила лежит в плоскости, касательной к свободной поверхности жидкости.

Работа изотермического образования единицы площади поверхности называется *поверхностным натяжением (коэффициентом поверхностного натяжения)* σ данной жидкости на границе с другой фазой

$$\sigma = \frac{A}{S} = (E_S - E_V)_{\text{cp}} \frac{N}{S} = (E_S - E_V)_{\text{cp}} n_1,$$

где $(E_S - E_V)_{\text{cp}}$ – средняя разность свободной энергии, приходящейся на одну молекулу на поверхности E_S и в объеме A_V° ; N – число молекул в поверхностном слое жидкости; $n_1 = N/S$ – число молекул на единице площади поверхностного слоя.

Коэффициент поверхностного натяжения σ зависит от химического состава жидкости и ее температуры. С увеличением температуры σ уменьшается и обращается в нуль при критической температуре. При введении в жидкости примесей *поверхностно-активных веществ* коэффициент поверхностного натяжения уменьшается. Это связано с тем, что такие вещества абсорбируются в поверхностном слое жидкости и уменьшают свободную энергию этого слоя.

Капиллярными явлениями называются поверхностные явления, возникающие при совместном действии внутренних (межмолекулярных) поверхностных сил и внешних сил (например, силы тяжести) и вызывающие искривление жидких поверхностей раздела.

Между молекулами стенок сосуда и молекулами поверхности жидкости действуют силы притяжения (адгезии) $F_{\text{ад}}$. Совместно с силами когезии они приводят к возникновению краевого угла ϑ между стенками сосуда и поверхностью жидкости. Величина краевого угла косвенно свидетельствует о смачиваемости стенки сосуда. Если $\vartheta < 90$ град – жидкость смачивает стенку, $\vartheta > 90$ град – не смачивает.

Эти явления особенно заметны в капиллярах. В капилляре жидкость стоит выше или ниже того уровня, на котором она должна была бы находиться по закону сообщающихся сосудов.

При контакте жидкости с твердыми телами на форму ее поверхности существенно влияют явления смачивания, обусловленные взаимодействием молекул жидкости и твердого тела. Под действием сил притяжения, действующих между молекулами твердого тела и жидкости, поверхность жидкости образует вогнутый *мениск*. Под мениском капиллярное давление отрицательно и жидкость всасывается в капилляр до тех пор, пока вес столба жидкости (высотой h) не уравнивает действующее капиллярное давление Δp . В состоянии равновесия величина дополнительного капиллярного давления Δp связана со средней кривизной r поверхности *уравнением Лапласа*:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = (\rho_1 - \rho_2) g h,$$

где h – высота капиллярного поднятия жидкости; ρ_1 и ρ_2 – плотность жидкости и газа (контактирующего с жидкостью) соответственно; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости; r – радиус сферического мениска, значение которого принимается положительным, если мениск выпуклый; g – ускорение свободного падения.

Капиллярное давление создается силами поверхностного натяжения, действующими по касательной к поверхности раздела. Искривление поверхности раздела ведет к появлению составляющей, направленной внутрь объема одной из контактирующих фаз. Для плоской поверхности раздела ($r = \infty$) такая составляющая отсутствует и $\Delta p = 0$.

В случае вогнутой поверхности жидкости ($r < 0$) $p_1 < p_2$ и $\Delta p < 0$. Для выпуклых поверхностей $r > 0$ и $\Delta p > 0$. Выпуклый мениск образуется жидкостью, не смачивающей поверхность, при этом $\Delta p > 0$ и происходит ее опускание в капилляре ниже уровня свободной поверхности ($h < 0$).

Краевой угол определяется из соотношения

$$\cos \vartheta = \frac{r_T}{r},$$

где ϑ – краевой угол; r_T – радиус трубочки; r – радиус шарообразного мениска в капилляре.

Разрешая уравнение для Δp относительно высоты подъема жидкости в капилляре, получим

$$h = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{\rho g r_T}.$$

Краевой угол ϑ на границе вода–стекло близок к 0 град, а на границе ртуть–стекло составляет примерно 140° .

Следовательно, высота подъема данной жидкости в капилляре пропорциональна коэффициенту σ поверхностного натяжения жидкости и обратно пропорциональна радиусу капилляра: $h \sim \sigma / r_T$.

Свойства сред, состоящих из множества мелких капель или пузырьков (эмульсии, жидкие аэрозоли, пены), и условия их образования во многом определяются кривизной поверхности частиц, т. е. капиллярными явлениями. Не меньшую роль капиллярные явления играют и при образовании новой фазы: капелек жидкости при *конденсации* паров, пузырьков пара при кипении жидкостей, зародышей твердой фазы при *кристаллизации*.

Капиллярная пропитка различных материалов широко применяется в процессах химической технологии.

Искривление свободной поверхности жидкости под действием внешних сил обуславливает существование капиллярных волн («ряби» на поверхности жидкости).

Отрицательное капиллярное давление оказывает стягивающее действие на ограничивающие жидкость стенки. Это может приводить к значительной объемной деформации высокодисперсных систем и пористых тел – капиллярной контракции. Так, например, рост капиллярного давления при высушивании приводит к значительной усадке материалов.

Искривление поверхности жидкости в капилляре приводит к изменению давления насыщенного пара над поверхностью жидкости. Величину этого изменения в состоянии термодинамического равновесия можно оценить по формуле Кельвина

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(\frac{2\sigma v}{rRT}\right),$$

где p – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости; p_0 – давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при прочих равных условиях; r – радиус средней кривизны поверхности раздела фаз; σ – коэффициент межфазного поверхностного натяжения; v – молярный объем жидкости; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура газа и жидкости.

Капиллярная конденсация – это конденсация пара в капиллярах и микротрещинах пористых тел, а также в промежутках между тесно сбли-

женными твердыми частицами или телами. Необходимое условие капиллярной конденсации – *смачивание* жидкостью поверхности тела (частиц). Капиллярная конденсация начинается с адсорбции молекул пара поверхностью конденсации и образования менисков жидкости. При смачивании форма менисков в капиллярах вогнутая и давление p насыщенного пара над ними, согласно *уравнению Кельвина*, ниже, чем давление насыщенного пара p_0 над плоской поверхностью. Таким образом, капиллярная конденсация происходит при более низких, чем p_0 давлениях. Объем жидкости, сконденсировавшейся в порах, достигает предельной величины при $p = p_0$. В этом случае поверхность раздела жидкость–газ имеет минимальную кривизну (плоскость, катеноид). Катеноид – это поверхность, образованная вращением цепной линии $\left(y = \operatorname{ach} \frac{x}{a} \right)$ вокруг оси Ox . Катеноид является минимальной поверхностью, которую принимает мыльная пленка между двумя проволочными кругами, расположенными в плоскостях, перпендикулярных горизонтальной линии, соединяющей их центры.

Сложная капиллярная структура пористого тела может служить причиной капиллярного гистерезиса – зависимости количества сконденсировавшейся в капиллярах жидкости не только от давления p , но и от того, как было достигнуто данное состояние: в процессе конденсации или же в ходе испарения жидкости.

Разностью капиллярных давлений, возникающей в результате различной кривизны поверхности жидкости, может быть вызвано движение жидкости в капиллярах. Поток жидкости направлен в сторону меньшего давления: для смачивающих жидкостей – к мениску с меньшим радиусом кривизны.

Течение нормальных вязких жидкостей в тонкой цилиндрической трубке описывается *законом Пуазейля*: *объем Q жидкости, протекшей за секунду через поперечное сечение трубки, прямо пропорционален разности давлений p и p_0 у входа в трубку и на выходе из нее, четвертой степени диаметра d трубки и обратно пропорционален длине ℓ трубки и коэффициенту η вязкости жидкости*

$$Q = k \frac{p - p_0}{\ell} d^4 = \frac{\pi}{128\eta} \frac{p - p_0}{\ell} d^4 .$$

Закон Пуазейля применим только при *ламинарном* (параллельными слоями) *течении* жидкости, практически для очень тонких трубок, и при

условии, что длина трубки значительно превышает длину начального участка, на котором происходит развитие ламинарного течения в трубке.

Адгезия (от латинского *adhaesio* – прилипание) – это возникновение межмолекулярного взаимодействия между соприкасающимися поверхностными слоями твердых, твердых и жидких тел (фаз).

Предельный случай адгезии – химическое взаимодействие на поверхности раздела (*хемосорбция*) с образованием слоя химического соединения. Адгезия измеряется силой или работой отрыва на единицу площади контакта поверхностей (адгезионного шва) и становится предельно большой при полном контакте по всей площади соприкосновения тел. Последнее имеет место, например, при нанесении жидкости (лака, клея) на поверхность твердого тела в условиях полного смачивания; при образовании одного тела как новой фазы другого; при образовании гальванопокрытий.

В процессе адгезии уменьшается свободная *поверхностная энергия* тела. Уменьшение этой энергии, приходящееся на 1 см^2 адгезионного шва, называется свободной энергией $W_{\text{ад}}$ адгезии, которая равна работе $A_{\text{ад}}$ адгезионного отрыва (с обратным знаком) в условиях обратимого изотермического процесса и выражается через поверхностное натяжение на границах разделов: первое тело – внешняя среда (в которой находятся тела) σ_{10} , второе тело – среда σ_{20} , первое тело – второе тело σ_{12}

$$-W_{\text{ад}} = A_{\text{ад}} = \sigma_{12} - \sigma_{10} - \sigma_{20}.$$

В случае адгезии жидкости к твердому телу (при смачивании) работа адгезионного отрыва выражается через поверхностное натяжение жидкости и краевой угол ϑ

$$A_{\text{ад}} = \sigma_{10} (1 + \cos\vartheta).$$

При полном смачивании $\vartheta = 0$ и $A_{\text{ад}} = 2\sigma_{10}$.

Адгезия может сопровождаться взаимной диффузией веществ, что ведет к снижению концентрации веществ в адгезионном шве.

Когезия (от латинского *cohaesus* – связанный, сцепленный) – это частный случай поверхностного взаимодействия (одной из его форм – адгезии) соприкасающихся одинаковых тел – это сцепление молекул одного и того же вещества между собой, вызванное взаимным притяжением. Когезия наблюдается у твердых и жидких тел. Силы *когезии* резко убывают с расстоянием; они незначительны в газах и велики в твердых телах. При очень низких температурах или больших давлениях, т. е. когда

расстояние между молекулами газа становится достаточно малым, когезия возникает и в газах.

Испарение – это переход вещества из жидкого или твердого *агрегатного состояния* в газообразное (пар). Обычно под испарением понимают переход жидкости в пар, происходящий со свободной поверхности жидкости.

Испарение твердых тел называется *возгонкой* или *сублимацией*.

В поверхностном слое жидкости имеются молекулы, обладающие большой скоростью и кинетической энергией теплового движения. Их вылетом с поверхности жидкости и объясняется испарение и связанное с ним уменьшение запаса внутренней энергии жидкости и ее охлаждение. Мерой процесса парообразования является *скорость испарения*, измеряемая количеством жидкости, которое переходит в пар за единицу времени. Скорость испарения зависит от внешнего давления и движения газообразной фазы над свободной поверхностью жидкости

$$u = \frac{cS}{p_0} (p_{\text{н.п}} - p),$$

где u – скорость испарения; c – постоянная; S – площадь свободной поверхности жидкости; $p_{\text{н.п}}$ – давление насыщенного пара; p – давление паров жидкости над ее свободной поверхностью; p_0 – внешнее барометрическое давление.

При переходе из жидкости в пар молекула должна преодолеть силы молекулярного сцепления в жидкости. Работа против этих сил (работа выхода), а также против внешнего давления уже образовавшегося пара, совершается за счет кинетической энергии теплового движения молекул. В результате испарения жидкость охлаждается. Поэтому, чтобы процесс испарения протекал при постоянной температуре, необходимо сообщать каждой единице массы вещества определенное количество теплоты, которое называется *теплотой испарения*. Испарение относится к фазовым переходам 1-го рода, которые характеризуются отличной от нуля теплотой фазового перехода (теплотой испарения). Теплота испарения уменьшается с ростом температуры, особенно быстро вблизи критической точки, обращаясь в этой точке в нуль. Теплота испарения связана с производной от давления насыщенного пара по температуре *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*

$$Q = T \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1) \quad \text{или} \quad \frac{dp}{dT} = Q / [T (V_2 - V_1)],$$

где Q – теплота фазового перехода; T – постоянная температура изотермического перехода; $(V_2 - V_1)$ – изменение объема при переходе вещества из первой фазы во вторую.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса является дифференциальным уравнением кривой фазового равновесия относительно параметров состояния p, T .

Скорость испарения резко снижается при нанесении на поверхность жидкости достаточно прочной пленки нелетучего вещества.

Испарение жидкости в газовой среде, например в воздухе, происходит медленнее, чем в разреженном пространстве (вакууме), так как вследствие соударений с молекулами газа часть частиц пара вновь возвращается в жидкость (конденсируется).

При процессе, обратном испарению, т. е. при образовании из пара жидкой фазы (конденсации пара), происходит выделение теплоты испарения.

Кипением называется интенсивное испарение жидкости, происходящее не только с ее свободной поверхности, но и во всем объеме жидкости внутри образующихся при этом пузырьков пара. Пузырьки пара в кипящей жидкости быстро увеличивают свои размеры, всплывают на поверхность и лопаются. С этим связано характерное бурление кипящей жидкости. Давление p внутри газового пузыря, находящегося в жидкости, складывается из внешнего давления p_0 , гидростатического давления $p_{\text{ж}}$ вышележащих слоев жидкости и добавочного давления Δp , которое вызывается поверхностным натяжением

$$p = p_0 + p_{\text{ж}} + \Delta p ,$$

причем $p_{\text{ж}} = \rho g h$; $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$,

где r – радиус пузырька пара; h – расстояние от его центра до поверхности жидкости; ρ и σ – плотность и коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Кипение жидкости начинается при такой температуре, при которой давление $p_{\text{п}}$ насыщенного пара внутри пузырька не меньше давления p

$$p_{\text{п}} \geq p = p_0 + \rho g h + \frac{2\sigma}{r} .$$

Если это условие не выполнено, то происходит конденсация находящегося пара и «захлопывание» пузырька.

При малых размерах пузырьков пара давление должно быть велико и для начала кипения необходимо нагреть жидкость до высокой темпе-

ратуры. При наличии в жидкости центров парообразования (пылинки, пузырьки растворенных газов и др.) кипение начинается при значительно более низкой температуре. Это связано с тем, что на центрах парообразования возникают пузырьки пара такого размера, что влиянием поверхностного натяжения можно пренебречь. Кроме того, обычно $\rho gh \ll p_0$, и приближенное условие для начала кипения имеет вид $p_{\text{п}} \approx p_0$.

Поэтому температура жидкости, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению, называется температурой (точкой) кипения.

При неизменном давлении температура кипящей жидкости также остается постоянной. Количество теплоты, которое подводится к кипящей жидкости, целиком расходуется на то, чтобы молекулы жидкости перевести в пар. Теплота, необходимая для испарения единицы массы жидкости, нагретой до температуры кипения, называется *удельной теплотой парообразования*. Величина удельной теплоты парообразования уменьшается при повышении температуры кипения и обращается в нуль при критической температуре.

Изменение внутренней энергии жидкости при переходе единицы ее массы в пар при температуре кипения называется *внутренней удельной теплотой парообразования*.

Кипение жидкости и конденсация пара также являются примерами *фазовых переходов первого рода*. Для таких фазовых переходов характерно одновременное постоянство давления и температуры, но изменяющееся соотношение между массами двух фаз.

Уравнения Клапейрона-Клаузиуса для кипения жидкости имеет вид

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})T}{Q},$$

где $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ж}}$ – удельные объемы жидкости и пара при температуре кипения T . Так как $V_{\text{п}} > V_{\text{ж}}$ и $r_{\text{к}} > 0$, то $\frac{dT}{dp} > 0$, т. е. при увеличении давления температура кипения возрастает.

Например, при давлении $p = 1,25 \cdot 10^7$ Па воду можно без кипения нагреть до такой температуры, что в ней будет плавиться свинец с температурой плавления 900 К.

Библиографический список

1. *Адамсон А.*, Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела: Пер. с англ. В 2-х т. М.: Мир, 1979. Т. 1 399 с. Т. 2, 488 с.
3. *Борн М.* Атомная физика: Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 484 с.
4. *Востров Г. А., Розанов Л. Н.* Вакуумметры. Л.: Машиностроение, 1967. 236 с.
5. *Гохштейн А. Я.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 399 с
6. *Картмелл Э., Фоулз Г. В.* Валентность и строение молекул: Пер. с англ. М.: Химия, 1979. 359 с.
7. *Кикоин А. К., Кикоин И. К.* Общий курс физики: Молекулярная физика. М.: Наука, 1976. 480 с.
8. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 400 с.
9. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 1988. 215 с.
10. *Лойцянский Л. Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
11. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.*, Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
12. *Сивухин Д. В.*, Общий курс физики: термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. 591 с.
13. *Силин В. П.* Введение в кинетическую теорию газов. М.: Физический ин-т им. П. Н. Лебедева, 1998. 337 с.
14. *Тамм И. Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1989. 504 с.
15. *Черчильяни К.* Теория и приложения уравнения Больцмана: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 495 с.

Оглавление

Предисловие	3
1. Агрегатные состояния вещества	5
2. Строение молекул	12
3. Межмолекулярное взаимодействие	23
4. Явления переноса в газах	33
5. Свойства идеальных газов	40
6. Свойства реальных газов	43
7. Физические свойства жидкостей	54
8. Поверхностные явления	59
Библиографический список	71

Учебное издание

Богословский Сергей Владимирович

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Учебное пособие

Редактор *А. В. Семенчук*
Компьютерная верстка *Ю. С. Бардукова*

Лицензия ЛР №020341 от 07.05.97. Сдано в набор 14.05.01. Подписано к печати 09.07.01.
Формат 60×84 1/16. Бумага тип. №3. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,18. Усл. кр.-отт. 4,30.
Уч. -изд. л. 4,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Лаборатория компьютерно-издательских технологий
Отдел оперативной полиграфии
СПбГУАП
190000, Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, 67