

## Вопрос 9

Реальные газы, пары. Понятие фазы. Испарение жидкости и конденсация. Насыщенный пар и его свойства. Метастабильные состояния. Изотерма Эндрюса. Диаграмма состояний вещества в координатах  $p(V)$ . Критическая температура.

**Реальный газ** — газ, который не описывается уравнением состояния ИГ Клапейрона-Менделеева.

Зависимости между его макропараметрами показывают, что молекулы в реальном газе взаимодействуют между собой и занимают определенный объем. Уравнение состояния ИГ становится непригодным для реального газа при сильно отличных от нормальных значениях температуры и давления.

### Испарение жидкости

**Испарение** — процесс перехода из жидкого состояния в газообразное.

Испарение с поверхности жидкости происходит при любой температуре.

Скорость испарения зависит:

1. От рода вещества (вода, спирт, эфир)
2. От температуры
3. От площади соприкосновения
4. От наличия ветра (внешнего воздействия)

#### Молекулярная картина испарения

Молекулы участвуют в хаотическом движении. Чем выше температура, тем больше скорость молекул, тем больше их кинетическая энергия. У некоторых молекул кинетическая энергия становится настолько велика, что преодолевает притяжение к остальным молекулам и отрывается от поверхности. Чем больше площадь поверхности, тем больше молекул будет отрываться.

### Конденсация пара

**Конденсация** — процесс перехода из газообразного состояния в жидкое.

Вылетевшая с поверхности жидкости молекула, беспорядочно двигаясь, может удалиться от поверхности (если сосуд открыт), а может вернуться в жидкость.

#### Охлаждение при испарении

Так как кинетическая энергия вылетевших молекул больше средней, общая кинетическая энергия уменьшается, а, следовательно, температура жидкости уменьшается. Поэтому в мокрой одежде холоднее, чем в сухой, особенно при ветре.

#### Испарение твердых тел

**Сублимация (возгонка)** — процесс перехода из твердого состояния непосредственно в газообразное.

Например, нафталин испаряется при комнатной температуре. На этом основано явление распространения запаха.

### Насыщенный пар

Рассмотрим закрытый сосуд с жидкостью. Она будет испаряться, плотность пара (плотность — скалярная физическая величина, численно равная отношению массы вещества к его объему) увеличивается. Но за счет хаотического движения молекул в закрытом сосуде со временем будет расти и количество вернувшихся в жидкость молекул. В конце концов в сосуде установится *равновесное состояние*: число молекул покидающих поверхность жидкости, равно количеству возвращающихся в тот же момент времени. Такое равновесие называется **динамически подвижным**. **Насыщенный пар** — пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. Насыщенный пар имеет максимальное количество молекул в единице объема, плотность и оказывает максимальное давление при данной температуре.

**Ненасыщенный пар** — пар, не находящийся в равновесии со своей жидкостью.

У разных жидкостей *динамическое равновесие* с паром наступает при различных плотностях пара, из-за различия сил межмолекулярного взаимодействия. Чем они больше, тем меньше плотность насыщенного пара при данной температуре (ртуть — эфир).

#### Опыты Эндрюса — экспериментальная зависимость

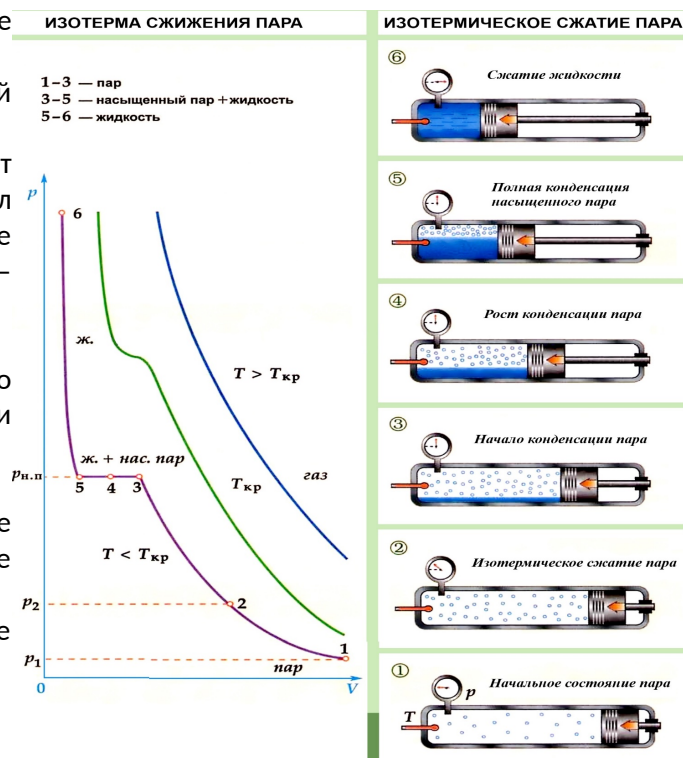
При поддерживаемой температуре пар сжимается поршнем. Во время эксперимента возможно наблюдение за давлением и состоянием вещества внутри.

Пар изотермически сжимается (1-3).

Пар начинает конденсироваться с увеличением давления. Далее при неизменном давлении он полностью переходит в жидкое состояние (3-5). Пар насыщенный.

Далее идет сжатие жидкости (5-6). Так как жидкости практически не сжимаемы, давление резко возрастает.

При некоторой *критической* температуре точки 5 и 3 совпадают.



## Уравнение Ван-дер-Валяса — теоретическое изучение

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

В реальном газе учитывается воздействие молекул друг с другом и ненулевой объем молекул.

Вычислим объем, который не занимают молекулы газа. Каждая молекула имеет объем  $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$ .

Оставшиеся центры молекул не могут находиться в сфере радиусом  $2r$ , но в среднем они занимают примерно  $4V_1$ .  $V_2 = \frac{4}{3}\pi (2r)^3 = 8V_1$  - объем большей сферы. Тогда «запрещенный объем»

$b = 4V_1$  для 1 моля вещества.

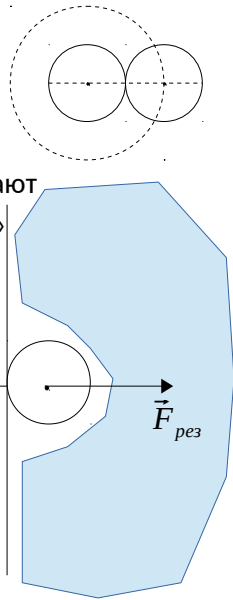
Рассмотрим крайнюю молекулу. Она взаимодействует со всеми молекулами, но не как молекула ИГ.

Пусть  $\Delta P_i$  - разность давления на стенку крайней молекулы в ИГ и РГ.  $\vec{F}_p = \vec{F}_d + \vec{F}_{рез}$

В идеальном газе давление пропорционально концентрации, в реальном газе пропорционально  $N$ , а следовательно и концентрации. Тогда  $\Delta P_i \sim n$ . Так как общее

количество молекул пропорционально концентрации,  $\Delta P = \sum \Delta P_i \sim n^2$ . Следовательно,

$$\Delta P \sim n^2 = \left(\frac{N}{V_m}\right)^2 \sim \frac{1}{V_m^2} \sim \frac{1}{V^2} \sim \frac{a}{V^2}, \text{ где коэффициент } a \text{ зависит от } v, T, \text{ рода газа.}$$



**Метаустойчивое состояние** — неустойчивое состояние равновесия, изменяющееся при малом взаимодействии с внешней средой.

На участке AG — пересыщенный газ, т. е.  $P > P_{н.п.}$ .

Используется в камере Вильсона

На участке LB — перегретая жидкость — несколько раз перекипяченная, весь воздух ушел.

**Критическая температура** — температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящиеся с ней в динамическом равновесии. Критическая температура разная для разных веществ: для воды —  $374^\circ\text{C}$ , для  $\text{CO}_2$  —  $31^\circ\text{C}$ .

**Критическое состояние** — состояние, соответствующее точке K.

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

## Фазы

Практически все вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твердом.

В жидкостях и газах структурные элементы расположены беспорядочно, а в твердых телах (кристаллах) они образуют кристаллическую решетку. Модификаций решеток может быть разное количество, например, графит и алмаз у углерода.

**Фаза** — равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других состояний вещества. У веществ возможны газообразная, жидкая фазы и одна или несколько кристаллических.

**Фазовый переход** — переход из одной фазы в другую.

## Диаграмма состояний вещества

	Равновесное состояние между	Процесс
AK -	жидкостью и ее паром	Конденсация \ испарение
AB -	жидкостью и твердым телом	Кристаллизация \ плавление
AC -	твердым телом и газом	Сублимация (возгона) \ десублимация

Кривая плавления идет вертикально, так как температура плавления меньше зависит от давления. Веществам (основной части), у которых  $T_{пл}$  возрастает с увеличением давления, соответствует рисунок а). Отклонение АВ влево соответствует уменьшению температуры плавления с увеличением давления (лед, висмут, чугун).

**Тройная точка** — точка пересечения прямых плавления и парообразования. При соответствующем давлении и температуре части вещества находятся во всех трех состояниях в фиксированных количествах без дополнительного отвода или подведения тепла. Тройная точка может использоваться в качестве опорной для термометрической шкалы, так она определена для вещества. Например, температура тройной точки воды  $273,16\text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$ ,

$1\text{ K}$  равен  $\frac{1}{273,16}$  части термодинамической тройной точки воды. Нет тройных точек у  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ .

