

Лекция 13

Конденсированное состояние вещества.

- 1. Условия равновесия фаз*
- 2. Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела*
- 3. Смачивание. Капиллярные явления*
- 4. Диаграммы состояния*

1. Условия равновесия фаз

Макроскопическая часть среды (вещества), имеющая однородный физико-химический состав, называется фазой. При описании пространственно неоднородных сред применимо разбиение их на некоторое число фаз, разделенных границами раздела.

Примером двухфазной системы может служить стеклянный сосуд с налитой в него водой. Это *жидкая фаза* (вода) и *твердая фаза* (стекло). Если в состав системы включить окружающий сосуд воздух, то система станет *трехфазной*. Третья фаза – *газообразная* (воздух). Отметим, что смесь газов является однофазной системой, так как в этом случае нет границы раздела.

Для равновесия фаз необходимо, чтобы между ними наблюдалось *тепловое* и *механическое равновесие*. Первое из этих условий означает равенство температур T_1 и T_2 с разных сторон границы раздела фаз. Второе условие можно записать так: $P_2 = P_1 + \Delta P_{12}$, где ΔP_{12} – дополнительное давление на первую фазу, создаваемое границей её раздела со второй.

В качестве многофазной системы может выступать система, состоящая из фаз одного и того же вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях. Примером такой ситуации может служить система, состоящая из воды, в которой плавает кусочек льда. В процессе таяния льда, границы раздела различных агрегатных состояний, изменяется, то есть к *движению границ раздела фаз*. При этом будет происходить процесс превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое, то есть *фазовое превращение*.

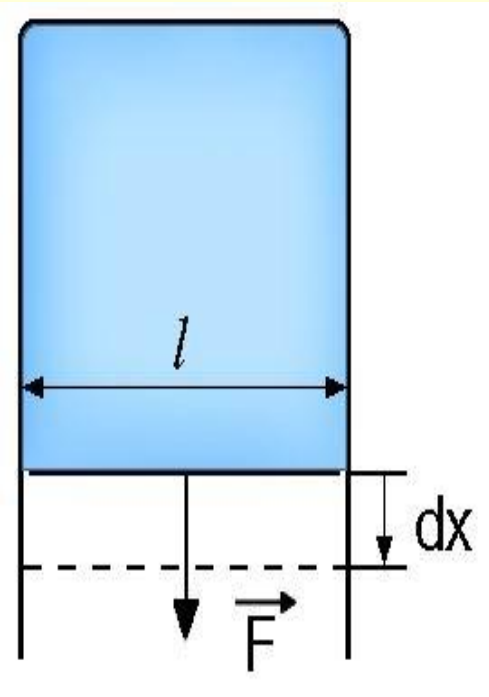
На границе раздела воды и пара происходит постоянный процесс перехода молекул из воды в пар и обратно. В равновесном состоянии эти встречные процессы взаимно компенсируют друг друга, а при подводе или отводе теплоты один из этих процессов (переход молекул из воды в пар или наоборот) начинает преобладать и это приводит к изменению количества вещества в различных агрегатных состояниях.

Уравнение $P = P(T)$ описывает **кривую равновесия двух фаз**. Если рассматривается граница раздела жидкости и газа, то это уравнение описывает **кривую испарения**. При описании границы раздела жидкости и твердого тела - рассматриваемое уравнение дает **кривую плавления**.

При фазовых превращениях производные некоторых термодинамических потенциалов в различных фазах могут быть различными. Если первые производные удельных термодинамических потенциалов для различных фаз не равны между собой, то такое фазовое превращение называется **фазовым переходом первого рода**. Характерной особенностью этих фазовых переходов является поглощение или выделение теплоты при их осуществлении. К фазовым переходам первого рода относятся превращения при испарении, конденсации, плавлении и кристаллизации вещества.

Если при фазовом превращении первые производные удельных термодинамических потенциалов для различных фаз одинаковы, а вторые производные различны, то такие превращения называются **фазовыми переходами второго рода**. При таких переходах теплота не выделяется и не поглощается, но для них характерны скачкообразные изменения теплоемкости, температурного коэффициента расширения и сжимаемости вещества. Примерами фазовых переходов второго рода являются превращение магнитного сплава из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход металла или сплава в сверхпроводящее состояние и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

2. Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела



Опыт показывает, что поверхность жидкости стремится принять такую форму, чтобы иметь минимальную площадь. Это явление связано с воздействием на поверхность жидкости механических сил, стремящихся уменьшить площадь этой поверхности. Указанные силы называются *силами поверхностного натяжения*.

Рассмотрим явления, возникающие на границе раздела жидкости и газа. Пусть имеется пленка жидкости (например, мыльная пленка), натянутая на рамку с одной подвижной перемычкой.

За счет сил поверхностного натяжения пленка будет стремиться уменьшить свою площадь. Для того, чтобы воспрепятствовать этому, к перемычке необходимо приложить силу F , величина которой, как показывает опыт, не зависит от площади пленки, а пропорциональна длине перемычки l :

$$F = 2\alpha l.$$

Коэффициент пропорциональности α называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Двойка в формуле означает, что пленка жидкости имеет две поверхности и если её толщина много больше межмолекулярного расстояния, то происходит независимое воздействие двух поверхностей пленки на перемычку. Очевидно, что сила F равна силе поверхностного натяжения. Эта сила направлена по касательной к поверхности пленки.

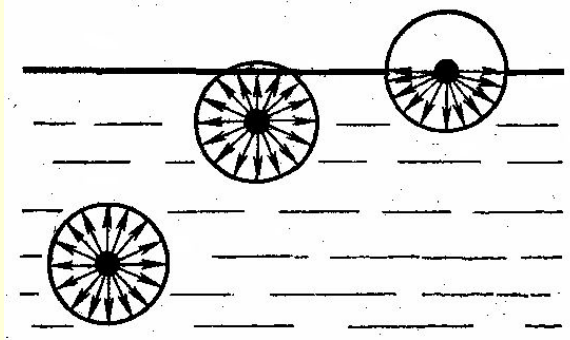
При медленном перемещении перемычки на величину dx , площадь поверхности пленки увеличивается на величину $dS_{\text{поверх}} = 2l dx$.

Элементарная работа $\delta A'$, которую необходимо совершить против сил поверхностного натяжения, определяется по формуле

$$\delta A' = F dx = 2\alpha l dx = \alpha dS_{\text{поверх}}.$$

Работа $dA = -\delta A'$, совершаемая силами поверхностного натяжения будет $\delta A = -\alpha dS_{\text{поверх}}$

*Поверхностное натяжение численно равно работе, которую необходимо затратить при обратимом изотермическом процессе для увеличения площади поверхности жидкости на единицу. Указанная работа затрачивается на приращение энергии поверхности жидкости - свободной поверхностной энергии. Следовательно, *поверхностное натяжение численно равно удельной (на единицу площади) свободной поверхностной энергии.**



Поверхностные явления возникают в связи с тем, что молекулы в толще жидкости и на ее поверхности находятся в неодинаковых условиях. В толще жидкости каждая молекула испытывает притяжение со стороны всех соседних молекул, находящихся в пределах ее сферы молекулярного действия. В этом случае силы притяжения, действующие на молекулу со всех сторон, взаимно компенсируются и поэтому их равнодействующая в среднем равна нулю.

Иначе обстоит дело с молекулами, находящимися от поверхности жидкости на расстояниях меньших, чем радиус молекулярного действия. В той части сферы молекулярного действия, которая выступает из жидкости, будет значительно меньше молекул, чем в остальной ее части, так как плотность пара или газа, с которым граничит жидкость, меньше плотности жидкости. Силы притяжения со стороны соседних молекул в этом случае уже не будут взаимно скомпенсированными и их равнодействующая в среднем отлична от нуля и направлена внутрь жидкости.

Для того, чтобы молекула переместилась из глубины жидкости в поверхностный слой, она должна совершить работу против сил, действующих в поверхностном слое.

Итак, в поверхностном слое жидкости молекулы обладают дополнительной потенциальной энергией. Этот избыток энергии молекул жидкости, находящихся в поверхностном слое, по сравнению с их энергией внутри остального объема жидкости, называют поверхностной энергией.

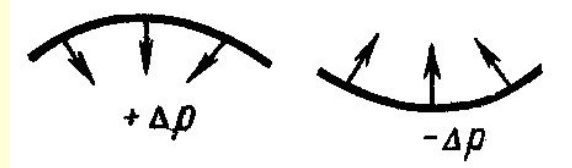
В состоянии устойчивого равновесия жидкость стремится иметь минимальное значение свободной поверхностной энергии и принимает форму, при которой ее поверхность минимальна. Именно с этим и связана сферическая форма мелких капель и пузырьков. В состоянии невесомости такую же сферическую форму принимает и любая масса жидкости. В земных условиях форма крупных капель заметно отличается от сферической потому, что они сплющиваются под действием сил тяжести. Действием сил тяжести объясняют и те, что в земных условиях жидкости принимают форму сосуда, в который они налиты, т. е. жидкости стремятся принять такую форму, при которой их центр масс будет иметь наименьшее положение.

Единицу поверхностного натяжения можно определить в единицах энергии на единицу площади, или силы на единицу длины:

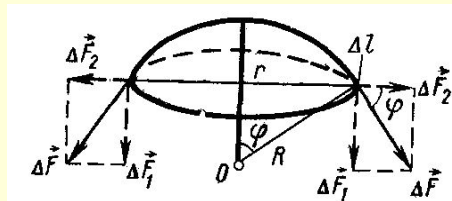
$$[\alpha] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}.$$

Поверхностное натяжение зависит от температуры. для сравнительно небольших интервалов температуры оно обычно убывает по линейному закону ростом температуры. Это объясняют тем, что с повышением температуры уменьшается различие в плотности жидкости и ее насыщенного пара. В критической точке, когда плотность жидкости и пара одинакова, поверхностное натяжение жидкости равно нулю.

Силы поверхностного натяжения, когда поверхность жидкости не плоская, создают дополнительное давление к тому, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. При выпуклой поверхности жидкости это дополнительное давление положительно, а при вогнутой отрицательно.



Вычислим дополнительное давление для сферической поверхности жидкости радиусом R . Для этого разрежем мысленно жидкость плоскостью и выделим шаровой сегмент, ограниченный от остальной поверхности жидкости окружностью радиусом $r = R \sin \varphi$.



На каждый элемент длины Δl этой окружности в направлении, касательном к поверхности сегмента, действует сила поверхностного натяжения $\Delta F = \alpha \Delta l$.

Разложим силу ΔF на две составляющие, одна из которых лежит в плоскости сечения, а другая направлена перпендикулярно к ней. Эти составляющие силы будут соответственно равны

$$\Delta F_1 = \Delta F \sin \varphi \text{ и } \Delta F_2 = \Delta F \cos \varphi$$

Очевидно, геометрическая сумма составляющих ΔF_2 для всего периметра окружности, ограничивающей рассматриваемый сегмент, будет равна нулю. Составляющие ΔF_1 в сумме дадут равнодействующую, направленную по нормали к плоскости сечения и равную

$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \alpha \cdot \Delta l \cdot \frac{r}{R} = \alpha \cdot \frac{2\pi r^2}{R}$$

Равнодействующая сил поверхностного натяжения будет прижимать рассматриваемый сегмент к остальной части жидкости по всей разделяющей их поверхности $S = \pi r^2$. Значит, дополнительное давление внутри жидкости, создаваемое силами поверхностного натяжения и обусловленное кривизной ее поверхности, равно

$$\Delta P = \frac{F}{S} = \frac{2\alpha}{R}$$

Отметим, что поскольку в формулу не входит r , то, как и следовало ожидать, дополнительное давление ΔP не зависит от того, в каком месте поверхности жидкости выделен шаровой сегмент.

Для вогнутой поверхности ее центр кривизны O лежит вне жидкости. Повторяя для этого случая весь предыдущий вывод, нетрудно найти, что

$$\Delta P = \frac{F}{S} = \frac{2\alpha}{R}$$

т. е. под вогнутой поверхностью давление внутри жидкости меньше, чем в случае плоской поверхности на ΔP .

В общем случае, когда поверхность жидкости отличается от сферической, кривизну поверхности характеризуют средней кривизной, которая может иметь разное значение для различных точек поверхности. Среднюю кривизну поверхности в данной точке определяют через кривизну нормальных сечений, т. е. через кривизну линий пересечения поверхности с взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через нормаль к поверхности в рассматриваемой точке. При этом под кривизной кривой понимают величину, обратную ее радиусу кривизны. Например, для сферы любое нормальное сечение представляет собой окружность радиусом R , а величина $H = 1/R$ будет ее кривизной. Полусумма обратных радиусов кривизны нормальных сечений и характеризует среднюю кривизну поверхности в данной точке:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Лаплас доказал, что $\Delta P = 2\alpha H$ справедлива для поверхности любой формы, где H — средняя кривизна поверхности в той точке, под которой определяется дополнительное давление ΔP .

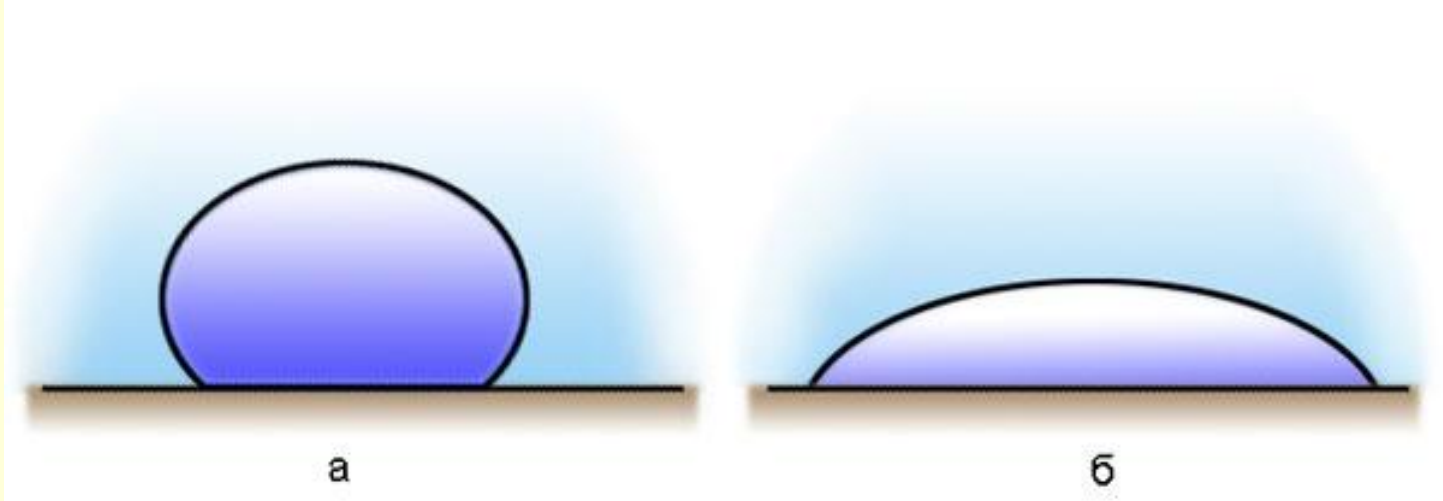
$$\Delta P = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

эта формула получила название формулы Лапласа.

Для плоской поверхности R_1 и $R_2 \approx \infty$, а следовательно и дополнительное давление ΔP , будет равно нулю.

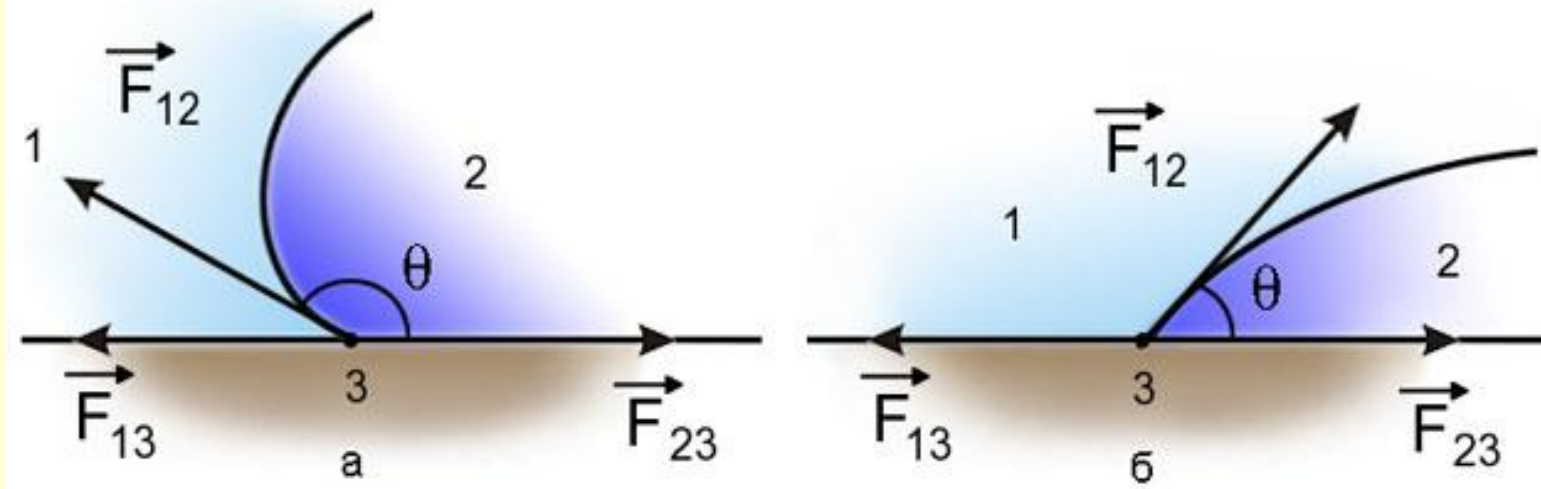
3. Смачивание. Капиллярные явления

Рассмотрим теперь явления, происходящие с каплей жидкости, помещенной на поверхность твердого тела. В этом случае имеются три границы раздела между фазами: газ-жидкость, жидкость-твердое тело и газ-твердое тело. Поведение капли жидкости будет определяться значениями поверхностного натяжения (удельными величинами свободной поверхностной энергии) на указанных границах раздела. Сила поверхностного натяжения на границе раздела жидкости и газа будет стремиться придать капле сферическую форму. Это произойдет в том случае, если поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и твердого тела будет больше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела. В этом случае процесс стягивания жидкой капли в сферу приводит к уменьшению площади поверхности границы раздела жидкость-твердое тело при одновременном увеличении площади поверхности границы раздела газ-жидкость. Тогда наблюдается *несмачивание* поверхности твердого тела жидкостью. Форма капли будет определяться равнодействующей сил поверхностного натяжения и силы тяжести. Если капля большая, то она будет растекаться по поверхности, а если маленькая - стремиться к шарообразной форме.



Если поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и твердого тела меньше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела, то капля приобретет такую форму, чтобы уменьшить площадь поверхности границы раздела газ-твердое тело, то есть будет растекаться по поверхности тела. В этом случае наблюдается *смачивание* жидкостью твердого тела.

Для количественного описания смачивания жидкостью твердого тела рассмотрим равновесие сил, действующих на элемент l контура, образованного пересечением трех границ раздела фаз: газа 1, жидкости 2 и твердого тела 3.



Для случая механического равновесия имеем $F_{12} + F_{13} + F_{23} = 0$, где:

$F_{12} = l\alpha_{12}$, $F_{13} = l\alpha_{13}$, $F_{23} = l\alpha_{23}$, а величины α_{12} , α_{13} и α_{23} - равны поверхностному натяжению на границах раздела газ-жидкость, газ-твердое тело и жидкость-твердое тело.

В проекции на горизонтальную ось запись условия равновесия

$\alpha_{12} \cos\theta + \alpha_{23} - \alpha_{13} = 0$, где проведено сокращение на величину длины элемента контура l .

$$\cos\theta = (\alpha_{13} - \alpha_{23})/\alpha_{12}.$$

Как следует из этой формулы, равновесию жидкости на поверхности твердого тела соответствует вполне определенный угол θ , который называется *краевым углом*. Этот угол может принимать значения от 0 до π .

Так как $|\cos\theta| \leq 1$, то условие существования устойчивого равновесия жидкости на поверхности твердого тела: $|(\alpha_{13} - \alpha_{23})/\alpha_{12}| \leq 1$.

Если это условие не выполняется, капля либо, при

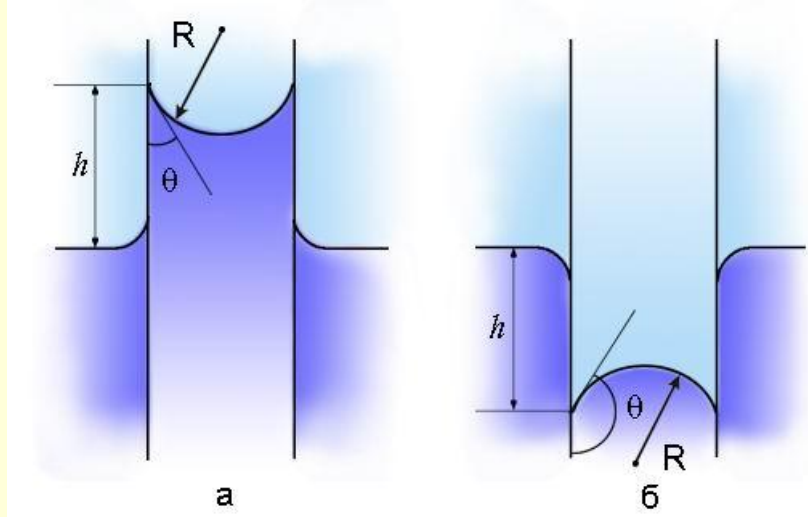
$$(\alpha_{13} - \alpha_{23})/\alpha_{12} > 1,$$

начинает неограниченно (до толщины нескольких мономолекулярных слоев) растекаться по поверхности, либо, при

$$(\alpha_{13} - \alpha_{23})/\alpha_{12} < -1,$$

стягиваться до тех пор, пока её общая граница с поверхностью не превратится в точку. В первом случае наблюдается явление *полного смачивания* твердого тела жидкостью (например, капля керосина на поверхности стекла), а во втором - *полное несмачивание* (например, капля воды на поверхности парафина). Если краевой угол $0 < \theta < \pi/2$, то имеет место *частичное смачивание*, а при $\pi/2 < \theta < \pi$ - *частичное несмачивание*.

Явление смачивания (или несмачивания) твердого тела жидкостью приводит к появлению *капиллярного эффекта*. Капилляром называется тонкая трубка, вставленная в сосуд с жидкостью. Капиллярный эффект связан с тем, что в зависимости от того, смачивает жидкость стенки капилляра или нет, внутри капилляра поверхность жидкости приобретает соответственно вогнутую или выпуклую форму. В первом случае давление внутри жидкости уменьшается по сравнению с внешним, и она поднимается внутри капилляра. А во втором - это давление возрастает, что приводит к опусканию уровня жидкости в капилляре по отношению к её уровню в сосуде.



Рассмотрим случай, когда капилляр погружен одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд. Если капилляр представляет собой круглую цилиндрическую трубку с радиусом канала r и жидкость смачивает его стенки, то мениск в нем будет иметь сферическую форму.

Под этим мениском давление жидкости будет на ΔP меньше, чем в широком сосуде, где поверхность жидкости практически плоская. Поэтому в капилляре жидкость поднимается на высоту h , при которой вес столба жидкости в нем уравнивает отрицательное дополнительное давление, обусловленное кривизной мениска: $\Delta P = \rho gh$, где .

Из рисунка видно, что и, следовательно,

$$R = \frac{r}{\cos \theta}$$

$$\Delta P = \frac{2\alpha}{r} \cdot \cos \theta$$

Тогда имеем

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

Из этой формулы следует, что при $0 < \theta < \pi/2$ уровень жидкости в капилляре повышается, а при $\pi/2 < \theta < \pi$ - соответственно понижается.

Таким образом, высота поднятия смачивающей жидкости в капилляре тем больше, чем меньше его радиус, т. е. чем уже капилляр. Очевидно, эта же формула позволяет определить и глубину опускания в капилляре несмачивающей жидкости.

Одна и та же жидкость смачивает одни твердые тела и не смачивает другие. Например, вода смачивает стекло и не смачивает парафин; ртуть не смачивает стекло и смачивает чистую поверхность железа.

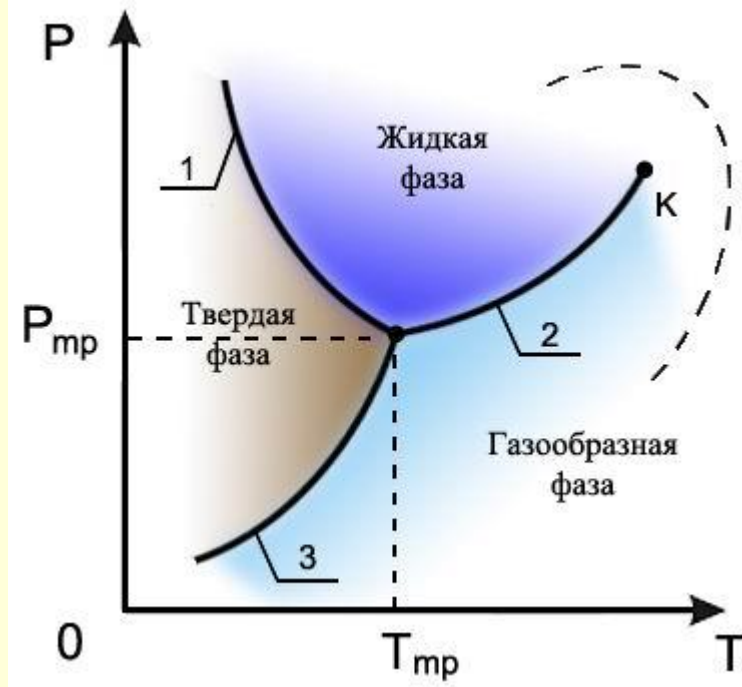
4. Диаграммы состояния

При описании состояния вещества и его фазовых переходов обычно используются переменные P и T , в которых изображаются кривые равновесия при фазовых переходах данного вещества. Диаграмма, построенная в этих переменных, называется *диаграммой состояния*. Каждой точке на этой диаграмме соответствует определенное равновесное состояние. Она позволяет определить, какие фазовые переходы происходят при тех или иных процессах.

Рассмотрим случай термодинамической системы, в которой в равновесии находятся сразу три фазы однородного по физико-химическим свойствам вещества (например: лед, вода и пар). Равновесие такой системы будет наблюдаться при одновременном выполнении трех условий, соответствующих равновесию этих фаз между собой:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T). \text{ Или } \varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T), \varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T).$$

Решение этой системы уравнений при условии отсутствия химических превращений дает совершенно определенные значения давления $P_{\text{тр}}$ и температуры $T_{\text{тр}}$, при которых три фазы могут существовать одновременно. Точка на диаграмме состояния в переменных P и T , соответствующая указанным значениям давления и температуры, называется *тройной точкой*.



В этой точке встречаются *кривая плавления* 1, разделяющая твердую и жидкую фазы, *кривая испарения* 2, разделяющая жидкую и газообразную фазы, и *кривая возгонки* 3, разделяющая твердую и газообразную фазы.

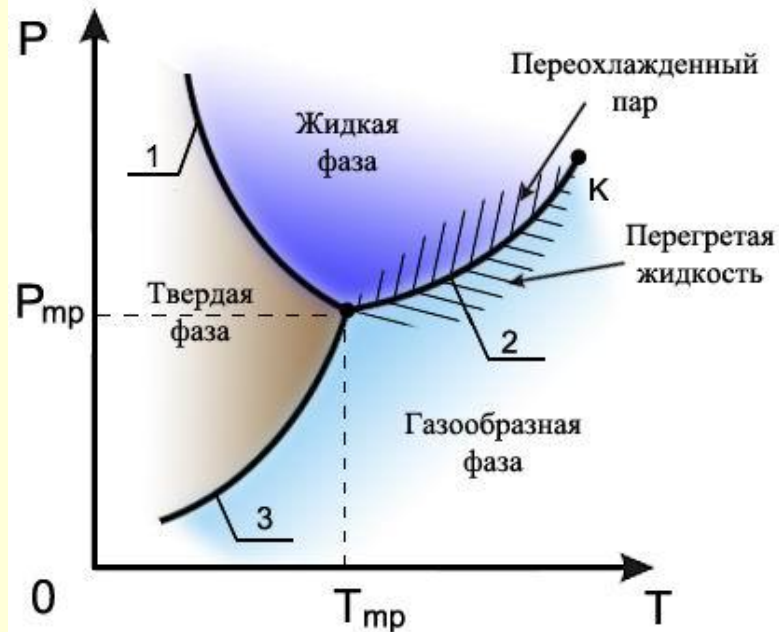
Кривая испарения 2 заканчивается *критической точкой* (K), в которой исчезают отличия жидкой и газообразной фаз. Если фазовый переход осуществляется в обход критической точки, как показано пунктирной линией на рисунке, то пересечения кривой испарения не происходит и фазовое превращение проходит путем непрерывных изменений без образования границы раздела фаз.

Вещество в трех различных агрегатных состояниях может наблюдаться и при значениях температуры и давления, не соответствующих тройной точке. Например, в природе при различных погодных условиях наблюдаются одновременно лед, вода и водяной пар (последний, как правило, косвенным образом). Однако, в отличие от состояния в тройной точке, указанные состояния не являются равновесными, и для них характерен постоянный переход вещества из одной фазы в другую.

Значения давления и температуры в тройной точке для различных веществ очень стабильны, что позволяет использовать тройную точку для калибровки различных температурных шкал. Тройная точка воды используется в качестве основной реперной точки для температурных шкал Кельвина и Цельсия.

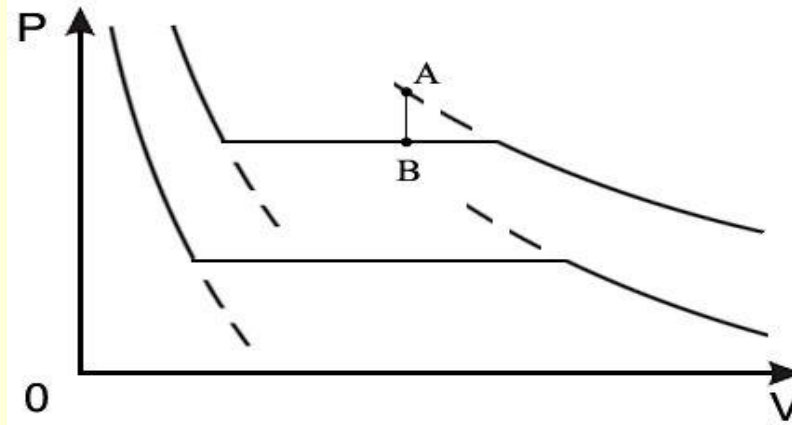
Как правило, все твердые вещества имеют несколько фазовых состояний, обусловленных различными *кристаллическими модификациями*, структурно отличающимися между собой. Эти фазы могут точно так же находиться в состоянии равновесия между собой, как и фазы, связанные с различными агрегатными состояниями. На диаграмме состояния условиям равновесия этих фаз соответствуют кривые равновесия при фазовых переходах.

Для различных кристаллических модификаций характерно существование *метастабильных состояний, то есть таких состояний, при которых одна фаза существует в области температур и давлений другой фазы*. Такие же метастабильные состояния существуют и для фазовых переходов из одного агрегатного состояния в другое вблизи тройной точки.



На рисунке схематически изображены области метастабильных состояний при фазовом переходе жидкость-газ. Выше линии 2 находится область, соответствующая **переохлажденному пару**, а ниже - **перегретой жидкости**.

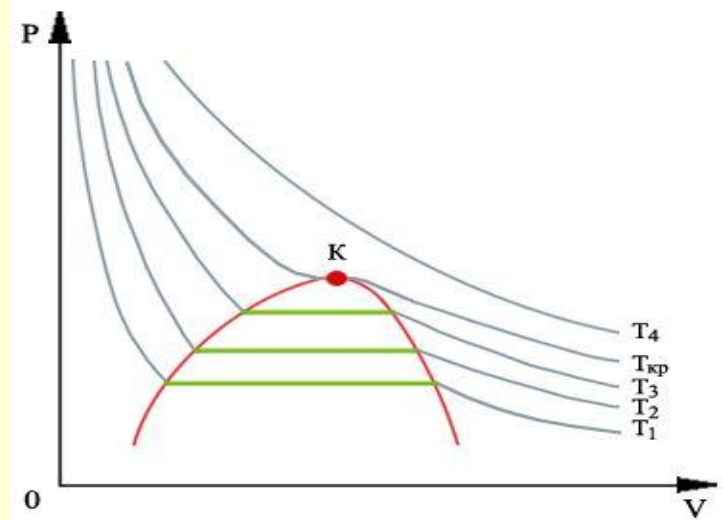
Если изобразить изотермы двухфазной системы жидкость-газ, то горизонтальная часть изотерм будет соответствовать фазовому переходу вещества, справа от горизонтальной части лежат изотермы газовой фазы, а слева - жидкой. Пунктирные линии соответствуют метастабильным состояниям. Справа - переохлажденный пар, слева - перегретая жидкость. Эти состояния будут возникать в том случае, если **зародыши** другой фазы (капли и пузырьки соответственно) отсутствуют или у них имеется тенденция к исчезновению. Так как образованию зародышей способствуют всякого рода примеси и неоднородности, то метастабильные состояния свойственны хорошо очищенным веществам.



Так как давление переохлажденного пара превышает давление насыщенного пара при той же температуре, то такой пар называется **пересыщенным**.

Опыты, проведенные в середине XIX века показали, что если в паре содержатся частицы пыли, то даже при небольшом пересыщении образуется туман и происходит переход из точки А в точку В. Такой процесс происходит в атмосфере, когда потоки, вызванные конвекцией, поднимают вверх воздух, содержащий водяной пар, где происходит его расширение, сопровождающееся уменьшением температуры. Это приводит к возникновению тумана и росту дождевых капель за счет избыточной концентрации пара по сравнению с насыщенным состоянием.

Метастабильные состояния системы жидкость-газ наблюдаются в областях параметров, близких к кривой испарения. С повышением температуры плотность насыщенного пара возрастает и при некоторой температуре плотность пара становится равной плотности жидкости. Температура, при которой это происходит, называется **температурой абсолютного кипения**. При этом исчезает различие между жидкой и газообразной фазами, и кривая испарения заканчивается критической точкой К. Такое состояние, которое характеризуется определенным набором значений температуры $T_{кр}$, давления $P_{кр}$ и объема $V_{кр}$, получило название **критического состояния**.



На рисунке изображены изотермы системы жидкость-газ, характерные для реальных веществ и подтвержденные многочисленными опытами. Горизонтальный участок этих изотерм, соответствующий одновременному существованию жидкой и газообразной фаз, с ростом температуры уменьшается. Точка, где длина горизонтального участка обращается в нуль и есть критическая точка K , а соответствующая ей температура - **критическая температура $T_{кр}$** .

Переход из жидкого состояния в газообразное (или, наоборот, из газообразного в жидкое) может быть осуществлен по траектории, огибающей критическую точку без пересечения кривой испарения (пунктирная линия на рисунке). В этом случае фазового перехода первого рода с характерным для него скачком первых производных удельного термодинамического потенциала наблюдаться не будет. Переход из жидкого в газообразное состояние будет происходить путем непрерывных изменений без образования границы раздела фаз. При этом среда представляет собой однородную структуру, которая постепенно превращается из жидкости в газ или наоборот. То есть свойства фазы в этом случае меняются непрерывным образом.

Так как в критической точке вещество представляет собой смесь постоянно флуктуирующих зародышей обеих фаз, то в случае наблюдения прозрачного вещества при его прохождении через критическую точку, оно становится мутным. Это позволяет применять оптические методы для исследования свойств веществ в критической точке.

Если переход осуществляется через кривую испарения, то можно наблюдать движение границы раздела жидкость-газ. Будет происходить изменение количества вещества в каждой фазе, при этом свойства фаз остаются неизменными (в случае изотермического перехода).

Непрерывный переход из жидкой фазы в газообразную (или наоборот) возможен потому, что между этими фазами нет принципиальной разницы. Они отличаются только подвижностью молекул. И в жидкости, и в газах молекулы могут совершать хаотическое поступательное движение.

При переходе жидкости в твердое состояние может наблюдаться метастабильное состояние - *переохлажденная жидкость*. В таком состоянии в частности может находиться вода, охлажденная до температуры ниже 0 °С. Если в таком состоянии в воде возникают зародыше твердой фазы, например, вследствие резкого изменения внешнего давления (при ударе по сосуду, в котором находится переохлажденная вода), то наблюдается очень быстрое превращение воды в лед.