



Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



**Кафедра биологии растений и химии**

# **ХИМИЯ**

**Теоретический раздел  
Лекция  
Конденсированное состояние веществ**





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



## 1. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ

### 1.1. Межмолекулярные взаимодействия

Термином «межмолекулярные взаимодействия» пользуются для описания всех типов взаимодействий между частицами, приводящих к образованию из них ассоциатов с достаточно определенной структурой. Возможность существования большинства веществ и в твердом, и в жидком состоянии однозначно свидетельствует о том, что между молекулами этих веществ действуют силы притяжения, которые принято называть межмолекулярными связями или взаимодействиями. Данное понятие используется и в тех случаях, когда речь идет о взаимодействиях с участием ионов, а также молекулярных и ионно-молекулярных ассоциатов. Поэтому эти взаимодействия в более общем виде можно называть «ассоциативными взаимодействиями». Иногда, особенно в молекулах биополимеров (белках, нуклеиновых кислотах и полисахаридах), наблюдается взаимодействие, т. е. ассоциация между разными группами или атомами одной молекулы, которое, хотя и называется внутримолекулярным, но по своей природе аналогично межмолекулярным взаимодействиям.

Все межмолекулярные взаимодействия имеют в основе электрическую природу, согласно которой разноименные заряды притягиваются, а одноименные отталкиваются. За счет межмолекулярных связей из отдельных частиц образуются ассоциаты, которые частично или полностью разрушаются при переходе вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое или газообразное. В зависимости от природы взаимодействующих частиц различают следующие типы межмолекулярных (межчастичных) взаимодействий: *ион-ионные, ион-дипольные, ориентационные (диполь-дипольные), индукционные (ион или диполь-индуцированный диполь), дисперсионные (мгновенный диполь – индуцированный мгновенный диполь), гидрофобные взаимодействия и водородные связи.*

Ион-ионное взаимодействие характерно при наличии в системе противоположно заряженных ионов и наблюдается не только для веществ с ионной кристаллической решеткой, но также в белках и нуклеиновых кислотах. В белках ионизированные группы  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  взаимодействуют между со-





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



бой. Карбоксильные группы  $-\text{COO}^-$  белков и фосфатные группы  $(\text{RO})_2\text{POO}^-$  нуклеиновых кислот взаимодействуют с катионами металлов.

В организме (*in vivo*) молекулы белков и нуклеиновых кислот благодаря ион-ионным взаимодействиям образуют с биосубстратами ассоциаты различной устойчивости. Кроме того, эти взаимодействия участвуют в стабилизации определенных конформаций биомолекул. Ион-ионные взаимодействия молекул белков или нуклеиновых кислот с катионами металлов могут приводить к возникновению ковалентных связей с образованием комплексных соединений различной устойчивости. Поэтому энергия ион-ионных взаимодействий колеблется в широких пределах: 160–460 кДж/моль.

Энергия ион-ионных взаимодействий зависит от зарядов ионов и расстояния между их центрами, т. е. она увеличивается с ростом зарядов ионов и уменьшением их радиусов. Поэтому сила взаимодействия анионов нуклеиновых кислот с катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  максимальна в случае катиона магния, играющего большую роль в активации нуклеиновых кислот в клетке.

Ион-дипольное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между ионом и полярной молекулой или полярной группой, обладающими постоянным дипольным моментом. Когда ион взаимодействует с диполем, то к нему притягивается полюс диполя, несущий заряд, противоположный по знаку заряду иона. Энергия ион-дипольных взаимодействий зависит от заряда иона, дипольного момента постоянного диполя и расстояния между центром иона и серединой диполя. Ион-дипольные силы играют особо важную роль в водных растворах электролитов: диссоциация молекул электролитов на ионы обеспечивается взаимодействием образующихся ионов с полярными молекулами воды, т. е. их гидратацией. При этом в случае таких катионов «металлов жизни», как  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , образуются достаточно устойчивые гидраты, например  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , которые рассматриваются как аквакомплексы. Следовательно, ион-дипольное взаимодействие, так же как и ион-ионное, может приводить к возникновению ковалентной связи между реагирующими частицами. Именно эти два вида взаимодействий часто лежат в основе образования ассоциатов: фермент – кофермент, фермент – субстрат и антиген – антитело, играющих важную роль в жизнедеятельности организмов.

Вещества, имеющие ионную кристаллическую решетку, состоящую из однозарядных ионов, за редким исключением легко растворимы в воде, так





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



как энергия гидратации этих ионов выше энергии кристаллической решетки. Напротив, многозарядные ионы в кристаллической решетке часто взаимодействуют друг с другом настолько сильно, что энергия решетки выше энергии гидратации. Поэтому такие соли, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ , практически нерастворимы в воде.

**Ориентационное взаимодействие.** Этот вид взаимодействия наблюдается между полярными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом. Полярные молекулы взаимно ориентируются таким образом, что отрицательный полюс одного диполя располагается вблизи положительного полюса другого диполя, что обеспечивает их взаимное притяжение. В результате ориентационного взаимодействия диполи устанавливаются в линию разноименными полюсами друг к другу или ориентируются антипараллельно.

Энергия ориентационного взаимодействия двух диполей зависит от их дипольных моментов и расстояния между центрами диполей. Следовательно, ориентационное взаимодействие существенно только между полярными молекулами, находящимися в непосредственной близости друг к другу, причем энергия этого взаимодействия очень сильно зависит от величины дипольного момента (табл 1.1).

Таблица 1.1. Молекулярные массы, дипольные моменты и температуры кипения органических соединений

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а. е. м.	Дипольный момент, Д	Температура кипения, К (°С)
Пропан	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{CH}_3$	44	0,0	231(-42)
Диметиловый эфир	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1,3	249(-24)
Ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{CHO}$	44	2,7	293(+20)
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{CN}$	41	3,9	355(+72)

Ориентационное взаимодействие значительно слабее, чем ион-дипольное.

Индукционное взаимодействие наблюдается между неполярной молекулой и ионом или молекулой с постоянным диполем. Под действием электрического поля последних электронное облако неполярной молекулы деформируется, т. е. в ней индуцируется диполь. Наиболее склонны к индукционному





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



взаимодействию легкополяризуемые неполярные молекулы. Примером индукционного взаимодействия является растворимость неполярных, но легко поляризуемых молекул иода  $I_2$  в воде и значительное повышение растворимости иода в присутствии аниона  $\Gamma^-$  вследствие взаимодействия  $\Gamma^- + I_2 = I_3^-$  с образованием комплексного иона  $I_3^-$ , который хорошо растворяется в воде. В результате индукционного взаимодействия иод образует комплексы характерного синего цвета с крахмалом или поливиниловым спиртом, молекулы которых содержат много полярных групп  $-OH$ . Энергия индукционного взаимодействия неполярной молекулы с ионом меняется по закону  $1/r^4$ , а с диполем – по закону  $1/r^6$ . Индукционное взаимодействие обычно слабее ориентационного.

Дисперсионное взаимодействие. Это взаимодействие мгновенный диполь – индуцированный мгновенный диполь. Оно является самым слабым из всех видов межмолекулярных взаимодействий, но в то же время наиболее универсальным. В чистом виде проявляется при взаимодействии неполярных молекул. Постоянное движение электронов в молекуле, а также колебание ядер вызывают появление в молекуле мгновенного диполя, под действием которого в соседней молекуле индуцируется также мгновенный диполь. Флюктуации электронных плотностей в молекуле или атоме происходят непрерывно, а их результирующим эффектом является слабое, но важное по своему значению взаимное притяжение этих частиц. Энергия дисперсионного взаимодействия меняется по закону  $1/r^6$ .

Дисперсионные взаимодействия обычно тем сильнее, чем больше размеры атомов и молекул по той причине, что внешние электроны в них удерживаются менее прочно. Это способствует появлению более сильных мгновенных диполей. Так, за счет дисперсионных взаимодействий газообразные вещества, молекулы которых неполярны, переходят в жидкое и твердое состояние только при очень низких температурах.

## 1.2. Агрегатные состояния вещества

В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: твердое, жидкое, газообразное и





плазменное. Эти состояния называются агрегатными состояниями вещества (рис. 1.1).

В газах расстояние между молекулами много больше размеров молекул. Если газу не мешают стенки сосуда, его молекулы разлетаются.

В жидкостях и твердых телах молекулы расположены ближе друг к другу и поэтому не могут удаляться далеко друг от друга.

Агрегатные состояния вещества (от лат. *aggrego* – присоединяю, связываю), состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением его свободной энергии, энтропии, плотности и других физических свойств. Все вещества (за некоторым исключением) могут существовать в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Так, вода при нормальном давлении  $p = 101\,325\text{ Па} = 760\text{ мм ртутного столба}$  и при температуре  $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$  кристаллизуется в лед, а при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  кипит и превращается в пар. Четвертым агрегатным состоянием вещества часто считают плазму.

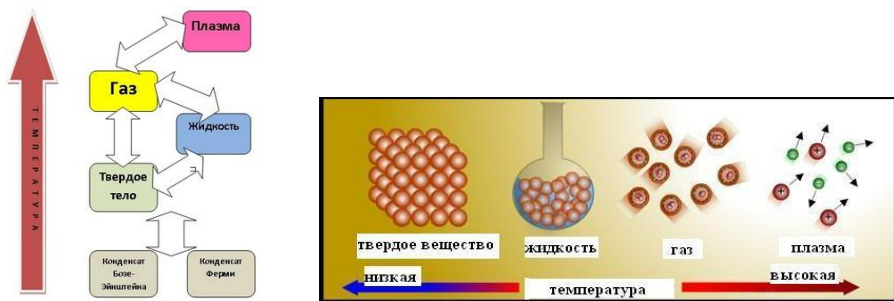


Рис. 1.1. Агрегатные состояния вещества

Переход из одного агрегатного состояния в другое называется *фазовым переходом*.

Переход вещества из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а температуру, при которой это происходит, – *температурой плавления*. Переход вещества из жидкого состояния в твердое называется *кристаллизацией*, а температуру перехода – *температурой кристаллизации*.





Количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации тела либо поглощается телом при плавлении, отнесенное к единице массы тела, называется *удельной теплотой плавления* (кристаллизации)  $\lambda$ :  $Q = \lambda m$ .

При кристаллизации выделяется такое же количество теплоты, какое поглощается при плавлении.

Существует особая категория тел – *аморфные тела*, – у которых не имеется определенной температуры плавления (кристаллизации).

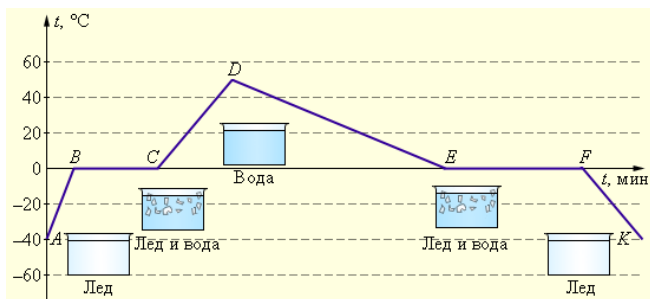
Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется *парообразованием*. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называется *конденсацией*. Количество теплоты, необходимое для парообразования (выделяющееся при конденсации):  $Q = Lm$ , где  $L$  – *удельная теплота парообразования* (конденсации).

Парообразование, происходящее с поверхности жидкости, называется *испарением*. Испарение может происходить при любой температуре. Переход жидкости в пар, происходящий по всему объему тела, называется *кипением*, а температуру, при которой жидкость кипит, – *температурой кипения*.

Наконец, *сублимация* – это переход вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкую стадию.

Если прочие параметры внешней среды (в частности, давление) остаются постоянными, то температура тела в процессе плавления (кристаллизации) и кипения не изменяется.

Важно знать и понимать, каким образом осуществляются переходы между агрегатными состояниями веществ. Схема таких переходов изображена в виде графика на рис. 1.2.





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Рис. 1.2. График плавления и отвердевания кристаллических тел:  
*AB* – нагревание льда; *BC* – плавление льда; *CD* – нагревание воды;  
*DE* – охлаждение воды; *EF* – отвердевание воды; *FK* – охлаждение льда

Если количество молекул, покидающих жидкость, равно количеству молекул, возвращающихся в жидкость, то говорят, что наступило динамическое равновесие между жидкостью и ее паром. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Агрегатное состояние вещества зависит от физических условий, в которых оно находится, главным образом от температуры и от давления. Определяющей величиной является отношение средней потенциальной энергии взаимодействия молекул к их средней кинетической энергии. Так, для твердого тела это отношение больше 1, для газов меньше 1, а для жидкостей приблизительно равно 1. Переход из одного агрегатного состояния вещества в другое сопровождается скачкообразным изменением величины данного отношения, связанным со скачкообразным изменением межмолекулярных расстояний и межмолекулярных взаимодействий.

В газах межмолекулярные расстояния велики, молекулы почти не взаимодействуют друг с другом и движутся практически свободно, заполняя весь объем. В жидкостях и твердых телах – конденсированных средах – молекулы (атомы) расположены значительно ближе друг к другу и взаимодействуют сильнее.

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами:  $P$  – давлением;  $T$  или  $t$  – температурой, измеряемой в градусах Кельвина или Цельсия;  $V$  – объемом;  $m$  – массой всего газа;  $M$  – молярной массой. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используется простейшая модель газообразного состояния веществ – идеальный газ, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Вначале были установлены газовые законы, справедливые для постоянной массы данного газа (т. е.  $m = \text{const}$  и  $M = \text{const}$ ), и, кроме того, одна из оставшихся величин ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) также поддерживается постоянной.

1.  $T = \text{const}$  (изотермический процесс).





Взаимосвязь между изменением  $P$  и  $V$  выражается законом Бойля – Мариотта:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2, \text{ или } P \cdot V = \text{const.}$$

2.  $P = \text{const}$  (изобарический процесс).

Взаимосвязь между изменением  $V$  и  $t$  выражается законом Гей-Люссака:

$$V_1 = V_0 \cdot (1 + \alpha t),$$

где  $\alpha$  – коэффициент удельного объемного расширения, равный для всех газов  $1/273 \text{ град}^{-1}$ . Если это значение подставить в уравнение и температуру выразить в шкале Кельвина, то закон Гей-Люссака запишется следующим образом:

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2, \text{ или } V / T = \text{const.}$$

3.  $V = \text{const}$  (изохорический процесс).

Взаимосвязь между  $P$  и  $t$  выражается законом Шарля:

$$P_1 = P_0(1 + \alpha t),$$

где  $\alpha = 1/273 \text{ град}^{-1}$ . В более удобной форме закон Шарля можно записать в следующем виде:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2, \text{ или } P / T = \text{const.}$$

На основе трех частных законов можно легко вывести объединенный газовый закон. Изобразим в координатах  $p - V$  две изотермы (рис. 1.3).

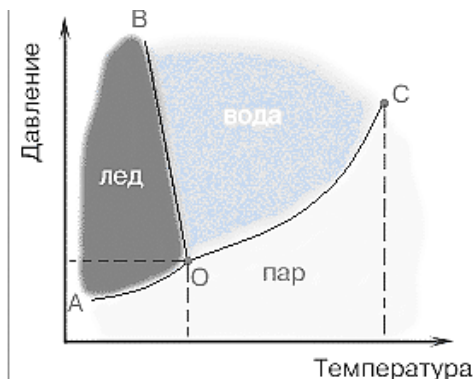


Рис. 1.3. Диаграмма состояния воды





Линии  $OA$ ,  $OB$  и ось  $p$  выделяют ту область на диаграмме состояния воды, где существует лед. Линии  $OA$ ,  $OC$  и ось  $t$  выделяют область существования водяного пара: лед и жидкая вода могут испаряться и при комнатной температуре. В метеосводках часто сообщают о величине относительной влажности воздуха. Некоторые вещества на воздухе подвергаются гидролизу, потому что в воздухе всегда содержится водяной пар. Линии  $OB$  и  $OC$  ограничивают область существования воды в виде жидкости. Линия  $OB$  отвечает тем температурам и давлениям, при которых могут одновременно сосуществовать лед и вода. Линия  $OC$  характеризует зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Линия  $OA$  позволяет описать возгонку льда. Точка  $O$  – тройная точка ( $t = 0,00760$  С,  $p = 4,7$  мм рт. ст.), в которой сколь угодно долго в равновесии могут находиться лед, вода и водяной пар. Точка  $C$  – критическая точка ( $t = 374^\circ$  С,  $p = 218$  атм). При температурах выше критической водяной пар ведет себя как газ, который никаким повышением давления нельзя перевести в конденсированное состояние. Почти для каждого вещества можно привести свою диаграмму состояния.

Состояние газа в точке 1 характеризуется параметрами  $P_1, V_1, T_1$ , в точке 2 –  $P_2, V_2, T_2$ . Перевести систему из точки 1 в точку 2 можно, например, по пути 1–3 ( $T = \text{const}$ ) и по пути 3–2 ( $P = \text{const}$ ). Состояние газа в точке 3 будет характеризоваться величинами  $P_3 = P_2, V_3, T_3 = T_1$ .

Чтобы установить взаимосвязь между  $P_1, V_1, T_1$  и  $P_2, V_2, T_2$ , рассмотрим взаимосвязь этих величин с параметрами газа в промежуточной точке 3. Процесс 1–3 – изотермический, поэтому  $P_1V_1 = P_3V_3$ , или  $P_1V_1 = P_2V_3$  и  $V_3 = P_1V_1 / P_2$ .

Процесс 3–2 – изобарический, поэтому  $V_3 / T_3 = V_2 / T_2$ , или  $V_3 / T_1 = V_2 / T_2$  и  $V_3 = V_2T_1 / T_2$ .

Приравнявая и объединяя величины с одинаковыми индексами, получим  $P_1V_1 / T_1 = P_2V_2 / T_2$ , или  $PV / T = \text{const}$  – объединенный газовый закон, из которого легко можно получить частные законы.

Подчеркнем, что объединенный газовый закон, как и частные законы, справедлив только для постоянной массы данного газа.





После того, как было установлено экспериментально, что 1 моль любого газа при нормальных условиях ( $P = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  или  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает объем  $22,4 \text{ дм}^3$ , объединенный газовый закон для одного моля любого газа стали записывать следующим образом:  $P V = R T$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Действительно, объединенный газовый закон для любой постоянной массы газа (а значит, и для одного моля газа) имеет вид:  $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ , или  $PV / T = \text{const}$ , но и для одного моля газа  $\text{const}$  имеет одно и то же значение для всех реальных газов при таких условиях, при которых они ведут себя как идеальный газ. Обозначив эту постоянную  $R$ , газовая постоянная равна работе расширения 1 моля идеального газа при нагревании на 1 К при постоянном давлении. Чтобы найти численное значение  $R$ , необходимо знать, какой объем занимает газ при каких-либо определенных значениях  $P$  и  $T$ . Проще всего считать условия нормальными, тогда

$$R = PV / T = P_0 V_0 / T_0 \text{ и в системе СИ } R = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Левая часть уравнения увеличивается в  $\nu$  раз, так как  $\nu$  молей займут в  $\nu$  раз больший объем, а правая часть не изменится ( $R$  – постоянная величина, а  $T$  не зависит от числа молей). Чтобы уравнение было справедливо для  $\nu$  молей, следует умножить правую часть на  $\nu$ :

$$PV = \nu RT,$$

где  $\nu = m / M$ ; число молей равно общей массе газа, деленной на молярную массу. Подставляя это значение в уравнение, получим  $PV = m / M \cdot RT$ .

Уравнение идеального газа называется уравнением Клапейрона – Менделеева, оно выражает взаимосвязь между всеми величинами, характеризующими газ, а поэтому является наиболее общим в приближении модели идеального газа.

**Из уравнения Клапейрона – Менделеева можно вывести ряд простых, но важных следствий.**

1. Многие газовые реакции происходят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях  $V = (R T / P) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu$ . Уравнение есть закон





Авогадро, который утверждает, что в равных объемах газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

2. Другое интересное следствие касается плотности газов. Из уравнения следует, что  $\rho = m / V = (P / R T) \cdot M = \text{const}$  при постоянных давлении и температуре. Это означает, что при этих условиях плотность газа определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому:  $D_1 = \rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2$ . Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

3. Если реакция происходит в замкнутом сосуде ( $V = \text{const}$ ) при постоянной температуре, то  $P = (RT / V) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu$ . Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов (рис. 1.4).

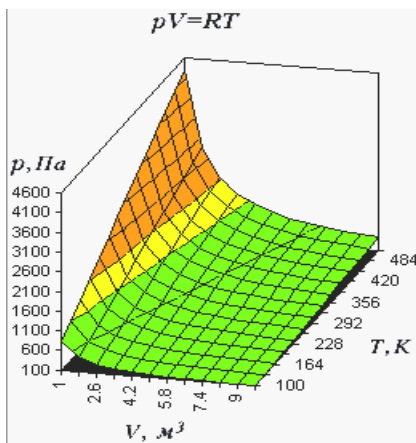


Рис. 1.4. Уравнение идеального газа

В жидком состоянии молекулы очень близко расположены друг к другу и поэтому достаточно велики силы межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем тепловое движение молекул приводит к их хаотическому движению и





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



этим жидкость напоминает газ. Если между молекулами жидкости могут образовываться водородные связи, то наряду с мономерными молекулами в жидкости могут появиться димерные, тримерные и т. д. Величину межмолекулярного взаимодействия в жидком состоянии можно оценить по той энергии (теплоте испарения), которую нужно затратить, чтобы 1 моль жидкости перевести в пар. По температуре кипения и величине мольной теплоты испарения можно судить и о величине водородных связей, если для молекул данного вещества они возможны. Это приводит к сохранению жидкостями и твердыми телами своего объема. Однако характер движения молекул в твердых телах и жидкостях различен, чем и объясняется различие их структуры и свойств.

У твердых тел в кристаллообразном состоянии атомы совершают лишь колебания вблизи узлов кристаллической решетки; структура этих тел характеризуется высокой степенью упорядоченности – дальним и ближним порядком. Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положений равновесия и частых перескоков из одного положения равновесия в другое. Последние и обуславливают существование в жидкостях лишь ближнего порядка в расположении частиц, а также свойственные им подвижность и текучесть.

Плавление – это переход вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое. Этот процесс происходит при нагревании, когда телу сообщают некоторое количество теплоты  $+Q$ . Например, легкоплавкий металл свинец переходит из твердого состояния в жидкое, если его нагреть до температуры  $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Свинец запросто плавится на газовой плите, например в ложке из нержавеющей стали (известно, что температура пламени газовой горелки –  $600\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура плавления стали –  $1300\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Если, плавя свинец, измерять его температуру, то можно обнаружить, что сначала она плавно возрастает, но после некоторого момента остается постоянной, несмотря на дальнейшее нагревание. Этот момент соответствует плавлению. Температура держится постоянной до тех пор, пока весь свинец не расплавится, и только после этого начинает повышаться снова. При охлаждении жидкого свинца наблюдается обратная картина: температура падает до момента начала затвердевания и остается постоянной все время, пока свинец не перейдет в твердую фазу, а потом вновь понижается.





Аналогичным образом ведут себя все чистые вещества. Постоянство температуры при плавлении имеет большое практическое значение, поскольку позволяет градуировать термометры, изготавливать плавкие предохранители и индикаторы, которые расплавляются при строго заданной температуре.

Атомы в кристалле колеблются около своих положений равновесия. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает и достигает некоторой критической величины, после чего кристаллическая решетка разрушается. Для этого требуется дополнительная тепловая энергия, поэтому в процессе плавления температура не повышается, хотя тепло продолжает поступать.

Температура плавления вещества зависит от давления. Для веществ, у которых объем при плавлении возрастает (а таких подавляющее большинство), увеличение давления повышает температуру плавления и наоборот. У воды объем при плавлении уменьшается (поэтому, замерзая, вода разрывает трубы), и при повышении давления лед плавится при более низкой температуре. Аналогичным образом ведут себя висмут, галлий и некоторые марки чугунов. При затвердевании атомы вновь выстраиваются в определенном порядке и выделяется теплота затвердевания. Как только тело полностью затвердевает, его температура начинает понижаться.

В отличие от других агрегатных состояний вещества плазма представляет собой газ заряженных частиц (ионов, электронов), которые электрически взаимодействуют друг с другом на больших расстояниях. Это определяет ряд своеобразных свойств плазмы. Плазма – это ионизированный газ с одинаковой плотностью как положительных, так и отрицательных зарядов. Как известно, при сильном нагревании любое вещество переходит в третье агрегатное состояние – газ. Если продолжать разогревать полученное газообразное вещество, то на выходе получим вещество с резко увеличенным процессом термической ионизации, составляющие газ атомы распадаются, образуя ионы. Данное состояние можно наблюдать невооруженным глазом. Наше Солнце – звезда, как и миллионы остальных звезд и галактик во вселенной есть ничто иное как высокотемпературная плазма.

К сожалению, на Земле в естественных условиях плазма не существует. Но наблюдать мы ее все же можем, например вспышку молнии. В лабораторных условиях плазму впервые удалось получить в результате пропускания через газ высокого напряжения (рис. 1.5). Сегодня многие из нас пользуются плазмой в быту – это обычные газоразрядные лампы дневного света. На ули-





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



цах сплошь и рядом наблюдается неоновая реклама, которая есть ничто иное как низкотемпературная плазма в стеклянных трубках.



Рис. 1.5. Низкотемпературная плазма

Для того чтобы из газообразного состояния перейти к плазме, газ необходимо ионизировать. От числа атомов зависит напрямую и степень ионизации. Еще одним условием является температура.

До 1879 года физика описывала и руководствовалась всего тремя агрегатными состояниями веществ. Пока английский ученый, химик и физик, Уильям Крукс не начал проводить опыты по исследованию проводимости электричества в газах. К его открытиям причисляют открытие элемента талия, получение гелия в лабораторных условиях и, конечно, первые опыты с получением холодной плазмы в газоразрядных трубках. Привычный нам термин «плазма» был применен впервые в 1923 году американским ученым Ленгмюром, а позднее и Тонксоном. До этого времени «плазмой» обозначали лишь бесцветную составляющую крови или молока.

Сегодня исследования показывают, вопреки распространенному мнению, в состоянии плазмы находится порядка 99 % всего вещества во вселенной. Все звезды, все межзвездное пространство, галактики, туманности, солнечный ветер – типичные представители плазмы. На земле мы можем наблюдать такие природные явления, как молния, северное сияние, «огни святого Эльма», ионосфера Земли и, конечно, огонь. Человек также научился применять





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



плазму себе во благо. Благодаря четвертому агрегатному состоянию вещества мы можем пользоваться газоразрядными лампами, плазменными телевизорами, дуговой электросваркой, лазерами. Кроме того, явления плазмы мы можем наблюдать при ядерном взрыве или запуске космических ракет.

По классификации плазму делят на низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную, идеальную и неидеальную. Низкотемпературная плазма характеризуется малой степенью ионизации (порядка 1 %) и температурой до 100 тысяч градусов. Именно поэтому плазму такого рода часто используют в различных технологических процессах (нанесение алмазной пленки на поверхность, изменение смачиваемости вещества, озонирование воды и т. д.).

Высокотемпературная, или «горячая», плазма обладает практически 100%-ной ионизацией (именно такое состояние и подразумевают под четвертым агрегатным состоянием) и температурой до 100 миллионов градусов. В природе – это звезды. В земных условиях именно высокотемпературная плазма используется для опытов термоядерного синтеза. Контролируемая реакция достаточно сложна и энергозатратна, а вот неконтролируемая зарекомендовала себя как оружие колоссальной мощности – термоядерная бомба, испытанная СССР 12 августа 1953 года.

**Получение плазмы.** Чтобы перевести газ в состояние плазмы, нужно оторвать хотя бы часть электронов от атомов, превратив эти атомы в ионы. Такой отрыв от атомов называют ионизацией. В природе и технике ионизация может производиться различными путями. Самые распространенные из них:

- ионизация тепловой энергией;
- ионизация электрическим разрядом;
- ионизация давлением;
- ионизация лазерным излучением.

**Использование плазмы.** Наиболее широко плазма применяется в светотехнике – в газоразрядных лампах, освещающих улицы. Гуляя вечером по улицам города, мы любуемся световыми рекламами, не думая о том, что в них светится неоновая или аргоновая плазма. Пользуемся лампами дневного света. Всякий, кто имел «удовольствие» устроить в электрической сети короткое замыкание, встречался с плазмой. Искра, которая проскакивает между проводами, состоит из плазмы электрического разряда в воздухе. Дуга элек-





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



трической сварки – тоже плазма. Любое вещество, нагретое до достаточно высокой температуры, переходит в состояние плазмы. Легче всего это происходит с парами щелочных металлов, таких как натрий, калий, цезий. Обычное пламя обладает некоторой теплопроводностью; оно, хотя и в слабой степени, ионизировано, т. е. является плазмой. Причина этой проводимости – ничтожная примесь натрия, который можно распознать по желтому свечению. Для полной ионизации газа нужна температура в десятки тысяч градусов. Кроме того, плазма применяется в самых разных газоразрядных приборах: выпрямителях электрического тока, стабилизаторах напряжения, плазменных усилителях и генераторах сверхвысоких частот (СВЧ), счетчиках космических частиц. Все так называемые газовые лазеры (гелий-неоновый, криптоновый, на диоксиде углерода и т. п.) на самом деле плазменные: газовые смеси в них ионизованы электрическим разрядом. Свойствами, характерными для плазмы, обладают электроны проводимости в металле (ионы, жестко закрепленные в кристаллической решетке, нейтрализуют их заряды), совокупность свободных электронов и подвижных «дырок» (вакансий) в полупроводниках. Поэтому такие системы называют **плазмой твердых тел**. **Газовую плазму** принято разделять на **низкотемпературную** – до 100 тыс. градусов и **высокотемпературную** – до 100 млн. градусов. Существуют генераторы низкотемпературной плазмы – плазмотроны, в которых используется электрическая дуга. С помощью плазмотрона можно нагреть почти любой газ до 7000–10000 градусов за сотые и тысячные доли секунды. С созданием плазмотрона возникла новая область науки – плазменная химия: многие химические реакции ускоряются или идут только в плазменной струе. Плазмотроны применяются и в горно-рудной промышленности, и для резки металлов. Созданы также плазменные двигатели, магнитогидродинамические электростанции. Разрабатываются различные схемы плазменного ускорения заряженных частиц. Центральной задачей физики плазмы является проблема управляемого термоядерного синтеза. Термоядерными называют реакции синтеза более тяжелых ядер из ядер легких элементов (в первую очередь изотопов водорода – дейтерия D и трития T), протекающие при очень высоких температурах. В естественных условиях термоядерные реакции происходят на Солнце: ядра водорода соединяются друг с другом, образуя ядра гелия, при этом выделяется значительное количество энергии. Искусственная реакция термоядерного синтеза была осуществлена в водородной бомбе.





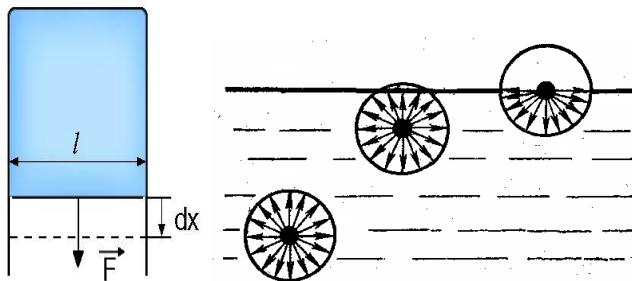
### 1.3. Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела

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  $l$ :

$$F = 2al.$$



Коэффициент пропорциональности  $a$  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  $dS_{\text{поверх}} = 2ldx$ .

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

$$\delta A' = Fdx = 2aldx = adS_{\text{поверх}}.$$





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Работа  $dA = -dA'$ , 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





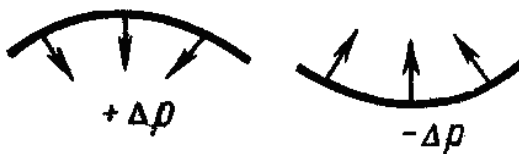
форма крупных капель заметно отличается от сферической потому, что они сплюсываются под действием сил тяжести. Действием сил тяжести объясняют и те, что в земных условиях жидкости принимают форму сосуда, в который они налиты, т. е. жидкости стремятся принять такую форму, при которой их центр масс будет иметь наименьшее положение.

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

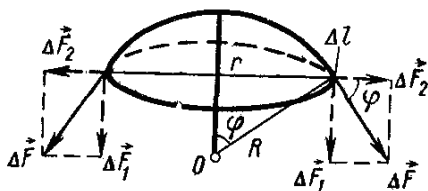
$$[\alpha] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}.$$

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 рассечем мысленно жидкость плоскостью и выделим шаровой сегмент, ограниченный от остальной поверхности жидкости окружностью радиусом  $r = R \sin \varphi$ .





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

Разложим силу  $\Delta F$  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  $\Delta F_2$  для всего периметра окружности, ограничивающей рассматриваемый сегмент, будет равна нулю. Составляющие  $\Delta F_1$  в сумме дадут равнодействующую, направленную по нормали к плоскости сечения и равную

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

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  $\Delta P$  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  $\Delta P$ .

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 перпен-





дикулярными 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  $\Delta P$ .

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

эта формула получила название формулы Лапласа.

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

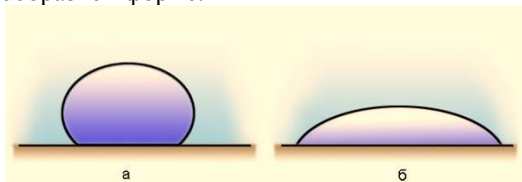
#### 1.4. Смачивание. Капиллярные явления

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 равновесием сил поверхностного натяжения и силы тяжести. Если ка-



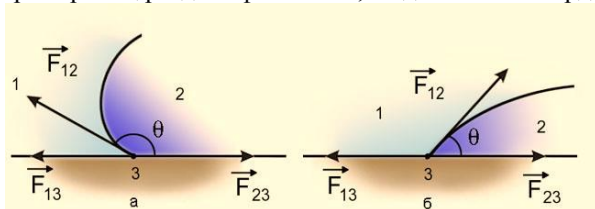


для большая, то она будет растекаться по поверхности, а если маленькая - стремиться к шарообразной форме.



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  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{23}$  - 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  $\theta$ , который называется *краевым углом*. Этот угол может принимать значения от 0 до  $\pi$ .





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

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

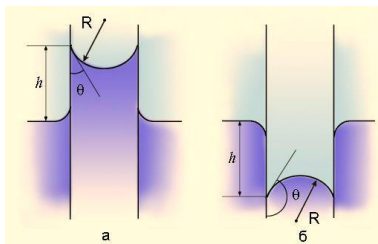
начинает неограниченно (до толщины нескольких мономолекулярных слоев) растекаться по поверхности, либо, при

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

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  $\Delta P$  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  $R = \frac{r}{\cos \theta}$  и, следовательно,  $\Delta P = \frac{2\alpha}{r} \cdot \cos \theta$

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

Тогда имеем

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.

### 1.5. 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.

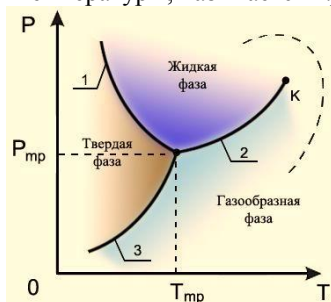
Рассмотрим случай термодинамической системы, в которой в равновесии находятся сразу три фазы однородного по физико-химическим свойствам вещества (например: лед, вода и пар). Равновесие такой системы будет наблюдаться при одновременном выполнении трех условий, соответствующих равновесию этих фаз между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





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



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.

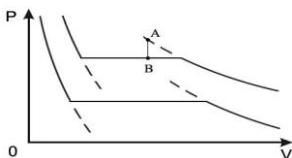
Так как давление переохлажденного пара превышает давление насыщенного пара при той же температуре, то такой пар называется *пересыщенным*.

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 рос-



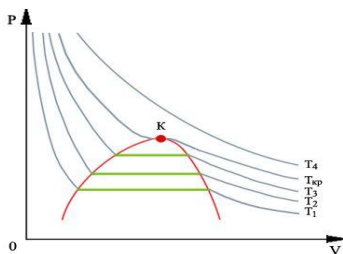


ту дождевых капель за счет избыточной концентрации пара по сравнению с насыщенным состоянием.



Метаустойчивые 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 К, 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





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



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.

## 1.6. Гетерогенные системы

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить не только при определенных температуре и давлении, но и непрерывно. Возможность непрерывных переходов указывает на некоторую условность выделения агрегатных состояний вещества. Это подтверждается существованием аморфных твердых тел, сохра-





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



няющих структуру жидкости, нескольких видов кристаллического состояния у некоторых веществ, жидких кристаллов, существованием у полимеров особого высокоэластичного состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и др.

В связи с этим в современной физике вместо понятия агрегатного состояния пользуются более широким понятием – фазы.

Если в системе есть реальные поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ, в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой распределена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

*Грубодисперсные* системы имеют размеры частиц выше 1 мкм (удельная поверхность – не более 1 м<sup>2</sup>/г), тонкодисперсные, или *коллоидные*, системы содержат частицы от 1 нм до 1 мкм (удельная поверхность – сотни м<sup>2</sup>/г). По агрегатному состоянию делят на:

- газодисперсионные – аэрозоли (дымы, пыли, туманы), порошки, волокнистые материалы;





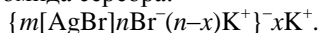
Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



- жидкодисперсионные с твердой дисперсной фазой – грубодисперсные суспензии и пасты, высокодисперсные золи и гели;
- жидкодисперсионные с жидкой дисперсной фазой – грубодисперсные эмульсии, высокодисперсные эмульсии и латексы;
- жидкодисперсионные с газовой дисперсной фазой – грубодисперсные газовые эмульсии и пены;
- твердодисперсионные – например, рубиновые стекла, минералы типа опала, микропористые материалы.

Золи (от нем. *sol* – лиозоли, коллоидные растворы) – высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы золя вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют мицеллами. Размер частиц лиозоля – в пределах  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  см. Мицеллы лиофильных зелей состоят из дифильных (например, состоящих из гидрофильной и гидрофобной части) молекул, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами. Пример, мыло в воде.

Леофобные золи неравновесны и требуют стабилизации. Например, мицеллы леофобного золя бромида серебра:



**Золь** – коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а **гель** – с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами; **суспензия** – грубодисперсная система с относительно малой, а **паста** – большой концентрацией дисперсной фазы.





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
- 5.Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
- 6.Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
- 7.Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
- 8.Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

### *Дополнительная*

1. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
- 3.Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
- 4.Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
- 6.Улиг, Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревя. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

### *Справочники:*

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия,1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования  
«Белорусская государственная  
орденов Октябрьской Революции  
и Трудового Красного Знамени  
сельскохозяйственная академия»



Составители  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Мохова** Елена Владимировна  
**Седнев** Константин Викторович  
**Шагитова** Марина Николаевна

