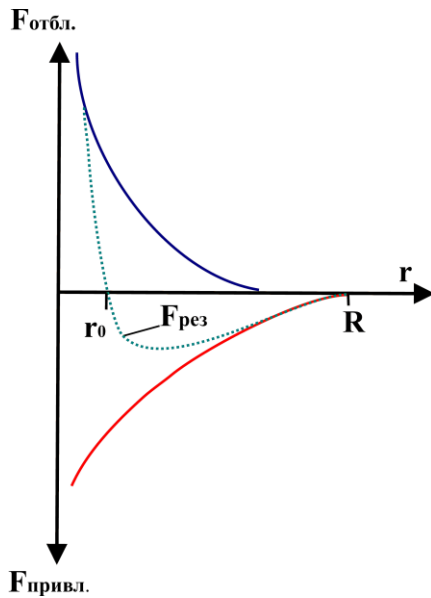


ТЕМА 11: РЕАЛНИ ГАЗОВЕ И ТЕЧНОСТИ

1. Междумолекулни сили на взаимодействие

При определени условия поведението на реалните газове съществено се отличава от това, което предвижда моделът на идеалния газ. Например при свиване реалните газове могат да се втечняват, което не се обяснява от уравнението на Клапейрон-Менделеев. Основният недостатък в модела на идеалния газ е в това, че той заменя сложните по своя характер сили на взаимодействие между молекулите с еластичен удар.

Най-общо междумолекулните сили на взаимодействие биват сили на привличане и на отблъскване – фиг. 1.



Фиг. 1

Силата на привличане е отрицателна и намалява по големина с увеличаване на разстоянието между молекулите по закона

$$F_- \approx -\frac{a}{r^7}.$$

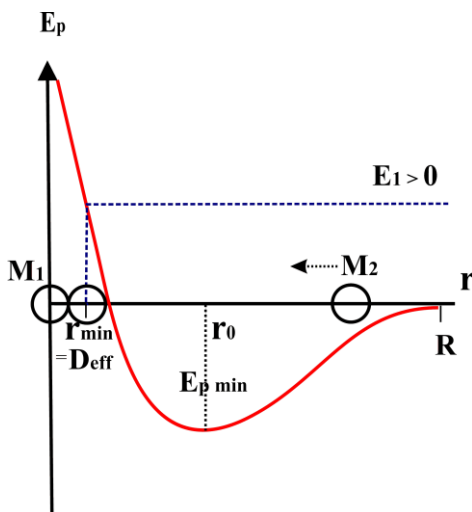
Силата на отблъскване е положителна и намалява много по-бързо с увеличаване на разстоянието между молекулите –

$$F_+ \approx \frac{b}{r^9}.$$

Резултантната сила, действаща на молекулите, е представена с пунктирна линия.

Резултантната сила променя знака си в точката $r = r_0$. Разстоянието r_0 съответства на равновесното положение на частиците, при което резултантната сила е равна на нула. Започвайки от r_{\max} резултантната сила на привличане намалява с

разстоянието много бързо (пропорционално приблизително на седма степен на разстоянието).



Фиг. 2

За характеризиране на междумолекулното взаимодействие вместо резултантна сила на привличане и отблъскване обикновено се използва потенциалната енергия на взаимодействие между молекулите.

Нека $E_p(\mathbf{r})$ е потенциалната енергия на една молекула относно съседната ѝ. Ще считаме, че

$$E_p(\mathbf{r}) = E_{p1}(\mathbf{r}) + E_{p2}(\mathbf{r}),$$

където $E_{p1}(\mathbf{r})$ е частта от потенциалната енергия, зависеща от силата на привличане, а $E_{p2}(\mathbf{r})$ – тази част, която зависи от силата на отблъскване.

На фиг. 2 е представена зависимостта на потенциалната енергия на взаимодействие $E_p(\mathbf{r})$

от разстоянието между молекулите. При много големи разстояния между молекулите ($r \rightarrow \infty$) енергията на взаимодействие е равна на нула. С намаляване на разстоянието

потенциалната енергия намалява и достига минимум на разстояние $r = r_0$, а след това отново нараства. На разстояние δ_0 тя е равна на нула, т.е. има същата стойност както при безкрайно отдалечени една от друга молекули.

Разстоянията r_0 и δ_0 имат определен физичен смисъл. Величината r_0 съответства на разстояние, на което се доближават молекулите при температурата на абсолютната нула и при налягане равно на нула. Това разстояние е приблизително равно на диаметъра на молекулите, определено от измерване на коефициента на дифузия или коефициента на вътрешно триене на веществото в газообразно състояние.

Разстоянието δ_0 е най-малкото разстояние, на което могат да се доближат две молекули, първоначално безкрайно отдалечени и не притежаващи кинетична енергия. Така δ_0 също изпълнява ролята на диаметър на молекулите.

Дефинира се още един диаметър D_{eff} , характеризиращ това най-малко разстояние, на което могат да се доближат две първоначално безкрайно отдалечени една от друга молекули, движещи се насрещно с кинетична енергия $E_1 = kT$. Най-малкото разстояние, на което те могат да се доближат, се определя от условието

$$2kT = U(D_{\text{eff}}).$$

И така, силите на взаимодействие между молекулите обуславят тяхната потенциална енергия, а топлинното движение – кинетичната им енергия. Силите на привличане се стремят да свържат градивните частици в единно цяло, а наличието на кинетична енергия препятства тази тенденция. Отношението между кинетичната и потенциалната енергия определя агрегатното състояние на веществото. Когато кинетичната енергия е много по-голяма от потенциалната ($E_k \gg E_p$), веществото се намира в газообразно състояние. Ако кинетичната и потенциалната енергия са от един и същи порядък ($E_k \approx E_p$), веществото се намира в течно състояние, а когато потенциалната енергия е много по-голяма от кинетичната ($E_p \gg E_k$) – в твърдо състояние.

2. Уравнение на Ван дер Ваалс

Емпирично са установени повече от 150 уравнения, които се използват за по-точно описание на състоянието на реалните газове. В тях молекулните сили се отчитат чрез въвеждане на различни константи, които се определят експериментално. Най-простото от тези уравнения е получено през 1873 г. от холандкия физик Ван дер Ваалс и носи неговото име. Ван дер Ваалс въвежда в уравнението за състоянието $PV_\mu = RT$ на 1 mol идеален газ две поправки, чрез които отчита молекулните сили на привличане и на отблъскване.

Уравнението на Ван дер Ваалс за 1 mol реален газ има вида:

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{V_\mu^2} \right) (V_\mu - b) = RT,$$

където V_μ е моларния обем на газа (измерва се в единици m^3/mol), а a и b са константи, които зависят от температурата. Константата a отчита силите на взаимно привличане между молекулите. Поради взаимното привличане между молекулите, освен налягането p , определено в модела на идеалния газ, при реалните газове възниква

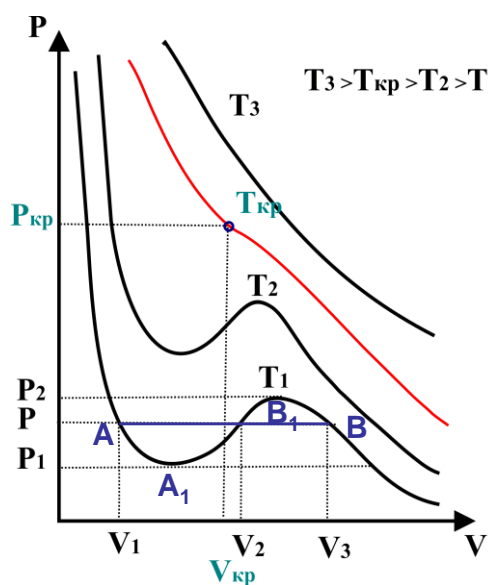
допълнително молекулно налягане $p' = \frac{a}{V_{\mu}^2}$. Силите на отблъскване се отчитат чрез

втората константа b . Тъй като силите на отблъскване рязко нарастват на малки разстояния, молекулите не могат да се доближат една до друга на разстояния, по-малки от ефективния диаметър на молекулите. Това ограничение се отчита в уравнението на Ван дер Ваалс, като моларния обем се заменя с някакъв по-малък ефективен обем $V_{\mu} - b$, достъпен за движение на молекулите.

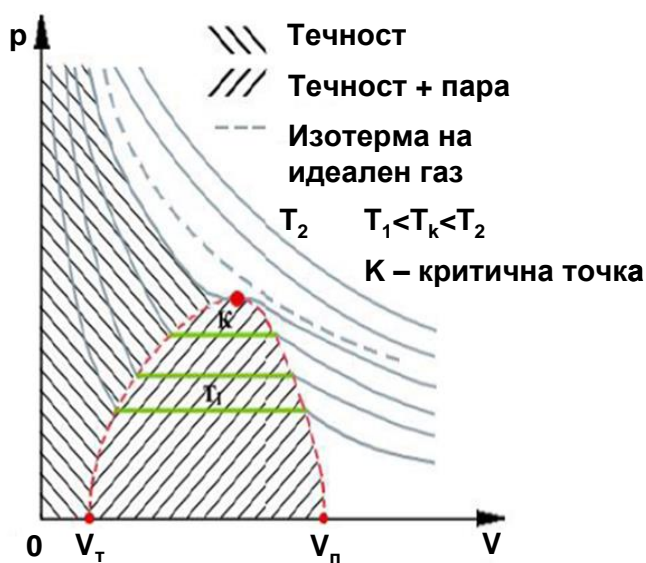
Газ, който точно се подчинява на уравнение (1) се нарича *вандерваалсов газ*. В действителност за реалните газове константите a и b в уравнение (1) зависят от температурата. Установено е също така, че при голямо налягане поведението на реалните газове съществено се отклонява от уравнението на Ван дер Ваалс. Независимо от това, уравнението на Ван дер Ваалс може да се използва при всяка температура и налягане за качествено описване на поведението на реалните газове и на тяхното втечняване.

3. Изотерми на вандерваалсов и реален газ

Уравнението на Ван дер Ваалс е нехомогенно кубично уравнение относно обема, в което налягането p и температурата T участват като параметри. То може да има или един или три реални и различни корена. При зададени стойности на двата параметъра $p = p_i$ и $T = T_i$, на pV -диаграмата на всеки корен съответства точка, в която изобарата $p = p_i$ пресича изотермата $T = T_i$. При високи температури (изотерма T_3 на фиг. 3) пресечната точка е само една, т.е. уравнението има само един реален корен. В този случай различията между изотермата на идеалния газ и на вандерваалсовия газ са само количествени. При по-ниски температури и подходящи стойности на налягането реалните корени са три (V_1, V_2, V_3). Този случай се илюстрира с изотермата T_1 от фиг. 3, която се пресича в три точки от всички изобари, разположени между изобарите $p = p_1$ и $p = p_2$. За разлика от изотермите при високи температури, при които налягането монотонно намалява при увеличаване на обема, изотермите с по-ниски температури съдържат вълнообразен участък (участъкът АВ на крива 1), в който налягането отначало намалява (AA_1), после нараства (A_1V_1) и отново намалява (V_1B).



Фиг. 3



Фиг. 4

При определена междинна температура T_k уравнението на Ван дер Ваалс има три еднакви корена $V_1 = V_2 = V_3 = V_k$. Температурата T_k се нарича **критична температура**, а съответстващата ѝ изотерма – **критична изотерма**. Критичната изотерма монотонно се спуска надолу. Тя няма екстремуми, а само една инфлексна точка **K**, допирателната в която е хоризонтална. Точката **K** се нарича **критична точка**. Състоянието на веществото, което съответства на критичната точка, се нарича **критично състояние**. То се характеризира с критични параметри – критично налягане p_k , критичен обем V_k и критична температура T_k .

Доказва се, че състоянията, съответстващи на вълнообразния участък **AB** от изотермите на вандерваалсовия газ са неустойчиви, поради което в действителност или изобщо не се реализират, или само част от тях могат да се достигнат при специални условия (метастабилни състояния). Експерименталните изследвания показват, че когато реален газ свива изотермично при температура T , по-ниска от критичната температура, отначало (при обем $V > V_B$) изотермата на реалния газ практически съвпада с изотермата на вандерваалсовия газ. В точка **B** обаче състоянието на газа става неустойчиво и той започва да се втечнява. Започва разпадането на еднородната до този момент газова термодинамична система на две физически еднородни части или фази – газова фаза и течна фаза. При по-нататъшно свиване налягането не се изменя, докато не се достигне състояние **A**, в което газът изцяло се е превърнал в течност и системата отново е станала еднородна. След това се извършва изотермично свиване на получената течност, което отново добре се описва от изотермата на Ван дер Ваалс.

На фиг. 4 са показани няколко изотерми на реален газ. Прекъснатата линия, която съединява краищата на хоризонталните участъци на изотермата, отделя двуфазната област, в която двете фази – течна и газова, се намират в равновесие по между си. Лявата област на диаграмата съответства на течната фаза, а дясната – на газовата фаза на веществото.

При нарастване на температурата хоризонталният участък на съответните изотерми става все по-тесен и за критичната изотерма той се свива в една точка – критичната точка **K**. Изотерми, които съответстват на температури, по-високи от критичната, изобщо нямат хоризонтален участък. Следователно газовете могат да бъдат втечнени чрез свиване само ако температурата им е по-ниска от критичната температура за всеки газ.

В зависимост от температурата често се използват два различни термина за газовата фаза на едно вещество. Когато температурата е по-ниска от критичната, се предпочита терминът „пари” – парите могат да се втечнат чрез изотермично свиване. При надкритични температури се използва терминът „газ”.

4. Строеж и свойства на течностите

Молекулите на течностите са разположени много по-наблизо една до друга, отколкото при газовете, затова силите на привличане между тях играят съществена роля. Тъй като силите на привличане много бързо намаляват с разстоянието, взаимодействието между отделните молекули може да се пренебрегне. Приема се, че дадена молекула взаимодейства само с молекулите, намиращи се в сфера с център в избраната молекула и радиус r , наречен **радиус на молекулно действие**. Големината на радиуса на молекулно действие е от порядъка на няколко ефективни диаметра на молекулата.

Течното агрегатно състояние се характеризира с това, че веществото се стреми да запази обема си, но не и формата си. Молекулите в течността се намират близо една до друга, но техните относителни положения не са фиксирани и те относително бавно

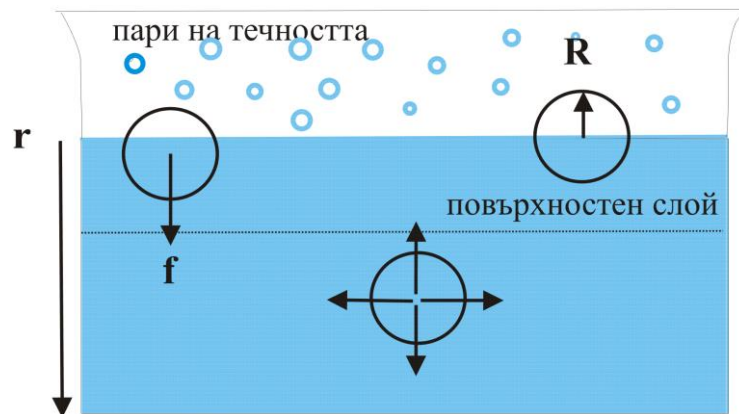
променят положението си една спрямо друга. Според теорията на Френкел времето на отседнал живот (време на релаксация) на молекулата, през което тя трепти около едно равновесно състояние е:

$$(2) \quad \tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}},$$

където W е енергията на активация, а $\tau_0 \approx 10^{-10} \div 10^{-9} \text{ s}$.

Реакцията на течността на външно въздействие зависи от съотношението между времето на действие на външната сила и времето на релаксация $\frac{t}{\tau}$. Ако $t > \tau$, астиците се преместват по посока на силата и течността “тече”; ако $t < \tau$, частиците не успяват да променят равновесното си положение и течността оказва съпротивление подобно на твърдо тяло.

Когато една молекула се намира в обема на течността, разпределението на нейните съседи вътре в сферата на молекулно действие е равномерно – фиг. 7. Затова резултантната сила, която действа на разглежданата молекула, е нула.



Фиг. 7

Ситуацията се изменя, ако молекулата се намира в повърхностния слой на течността. Тогава броят на молекулите в долната част на сферата е по-голям и резултантната сила е насочена надолу, перпендикулярно на свободната повърхност. Следователно молекулите от повърхностния слой са подложени на действието на сили, насочени навътре към обема на течността. За да преминат молекулите от обема на течността в повърхностния слой, трябва да се извърши работа за преодоляване на тези сили, при което кинетичната енергия на молекулите намалява и се превръща в потенциална енергия. Тази допълнителна потенциална енергия на молекулите от повърхностния слой на течността е част от вътрешната енергия на течността. Повърхността на течностите има точно определена форма. Тя наподобява опъната еластична ципа, която се стреми да се свие, т.е. да достигне състояние с минимална потенциална енергия. В отсъствие на външни сили течностите приемат сферична форма, на която отговаря минимална свободна повърхност (минимална потенциална енергия). Когато течността се намира в полето на силата на гътежестта, нейната форма се определя от изискването за минимум на сумата от потенциалната енергия на свободната повърхност и гравитационната потенциална енергия.

Работата, необходима за създаването на единица свободна повърхност на течността чрез равновесен изотермен процес, без да се изменя обемът, се нарича **коефициент на повърхностно напрежение σ** или за по-кратко – **повърхностно напрежение**. От определенето следва, че

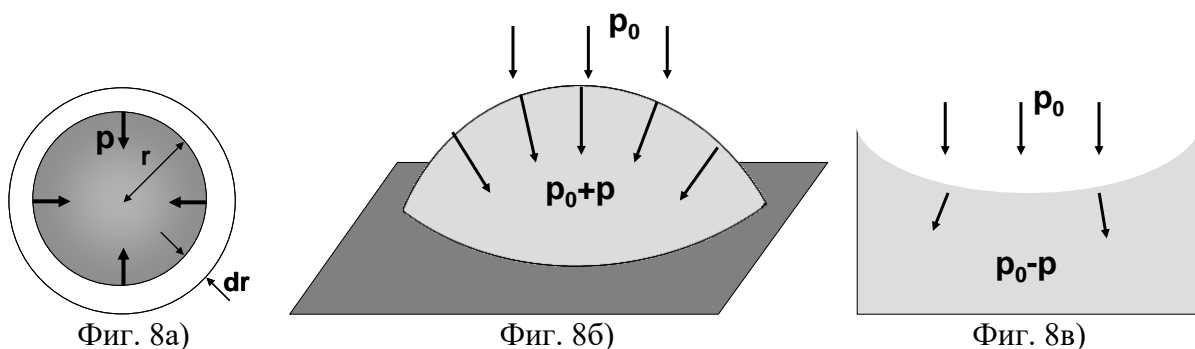
$$(3) \quad \sigma = \frac{\delta A}{dS},$$

където δA е работата, която трябва да извършат външните сили, за безкрайно малко увеличение dS на свободната повърхност на течността.

Единицата за повърхностно напрежение е $\frac{J}{m^2}$ или $\frac{N}{m}$. Повърхностното напрежение σ зависи от вида на течността, от наличието на примеси, от температурата и др.

Изискването за минимум на потенциалната енергия на свободната повърхност е причина химическият състав на повърхностния слой на разтворите да се различава от този в обема на течността. Действително, минимум на потенциалната енергия може да се достигне не само чрез намаляване на свободната повърхност, но и посредством включване в повърхностния слой на такива молекули, които осигуряват минимална стойност на повърхностното напрежение σ . Вещества, чието адсорбиране в повърхностния слой на течността води до намаляване на повърхностното напрежение, се наричат **повърхностно активни вещества**. Примери за повърхностно активни вещества са сапунът и различните перилни препарати, които намаляват повърхностното напрежение на водата 1,5 пъти.

Да разгледаме сферична капка течност с радиус r . Нейната повърхност, подобно на разтегната еластична ципа, се стреми да се свие и оказва допълнително налягане p върху обема на течността – фиг. 8а).



Да допуснем, че можем да увеличим радиуса на капката с dr . За целта трябва да се преодолеят силите на натиск, предизвикани от това налягане, т.е. да се извърши работа

$$\delta A = p dV = p d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi p r^2 dr$$

за създаване на допълнителна свободна повърхност $dS = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$. От определението за повърхностно напрежение следва, че

$$\sigma = \frac{\delta A}{dS} = \frac{pr}{2},$$

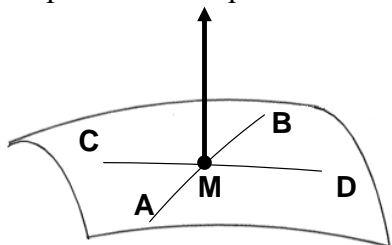
откъдето за допълнителното налягане се получава

$$(4) \quad p = \frac{2\sigma}{r}.$$

При изпъкнала повърхност силите на повърхностно напрежение се стремят да свият течността и затова налягането под повърхността е $p_0 + p$, т.е. то е по-голямо от външното налягане p_0 - фиг. 8б). Обратно, при вдлъбната повърхност силите на повърхностно напрежение се стремят да разтегнат течността и нейното налягане е

$p_0 - p$, т.е. налягането под повърхността на течността е по-малко от външното налягане – фиг. 8в).

Френският математик и физик Пиер Симон Лаплас обобщава формула (8) за допълнителното налягане p под изкривената повърхност на течност за случая, когато повърхността има произволна форма. Нека M е точка от повърхността, а \vec{n} – единичният вектор на нормалата към повърхността, прекарана през тази точка. Прекарваме през нормалата две взаимно перпендикулярни равнини, чиито пресечници с повърхността са кривите AB и CD – фиг. 9.



Фиг. 9

Да осначим с r_1 и r_2 радиусите на кривините на двете криви в пресечната им точка M . Лаплас доказва, че допълнителното налягане под изкривена свободна повърхност на течност:

$$(5) \quad p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Потенциалната енергия на повърхностния слой и коефициентът на повърхностно напрежение зависят не само от вида на течността, но и от средата, с която тя е в контакт – газ, друга течност или твърдо тяло. Всяка гранична повърхност притежава потенциална енергия и се характеризира с определен коефициент на повърхностно напрежение. Да разгледаме капка течност, поставена върху хоризонтална твърда повърхност. В случая има три гранични повърхности: твърдо тяло-течност, течност-въздух и твърдо тяло-въздух. Условието за механично равновесие на системата е сумата от потенциалната енергия на граничните повърхности и гравитационната потенциална енергия на течността да е минимална. Това условие определя и формата на капката течност. Ъгълът θ между допирателната към повърхността на твърдото тяло и допирателната към повърхността на течността, отчитан навътре към течността, се нарича **ъгъл на мокрене** – фиг. 10. Когато $\theta < 90^\circ$ (фиг. 10а), течността се нарича **мокрещца**. При $\theta = 0$ мокренето е пълно. В този случай е енергетически по-изгодно да съществува гранична повърхност твърдо тяло-течност, тъй като тя има най-малка потенциална енергия. Затова течността неограничено се разтича по твърдото тяло, стремяйки се да покрие максимална площ.



Фиг. 10а)



Фиг. 10б)

При ъгли на мокрене $\theta > 90^\circ$ (фиг. 10б) течността се нарича **немокрещца**. В този случай граничната повърхност твърдо тяло-течност притежава най-голяма потенциална енергия и системата се стреми да намали тази повърхност. При пълно немокрене ($\theta = 180^\circ$) граничната повърхност се свива в точка и течността се отделя от твърдото тяло.

Немокренето води до някои странни на пръв поглед явления. Например намазани с мазнина игла или бръснарско ножче се задържат на повърхността на водата, тъй като поради немокренето пълното им потапяне във водата е свързано с увеличаване на повърхностната енергия, което не се компенсира от намаляването на потенциалната енергия mgh . По същата причина насекомите могат да се движат по водната повърхност без да потъват.

Изменението на равнището на течности в тесни тръбички или цепнатини, предизвикано от повърхностното напрежение, се нарича *капилярност*. В по-широк смисъл капилярните явления включват всички ефекти, свързани със съществуването на повърхностно напрежение. Да разгледаме широк съд с течност, в който е потопена тясна тръбичка (капилярка) с радиус a , която се мокри от течността. Ще използваме формулата на Лаплас, за да определим височината h , на която се издига течността в капилярката (фиг. 11). Тъй като течността е мокреща (ъгълът на мокрене е $\theta < 90^\circ$), свободната ѝ повърхност е вдлъбната и в точка A , разположена непосредствено под повърхността, налягането е по-малко от външното атмосферно налягане p_0 . Налягането е $p_0 - p$, където допълнителното налягане p се определя от формулата на Лаплас. Съгласно със закона на Паскал налягането $p_0 - p$ се предава равномерно в обема на течността и налягането в точка B е $(p_0 - p) + \rho gh$, където ρgh е хидростатичното налягане на стълба течност в капилярката. При определянето на хидростатичното налягане не е отчетено закривяването на свободната повърхност, тъй като $h \gg a$. В точка C , която се намира непосредствено под плоската повърхност на течността, налягането е равно на външното налягане p_0 (допълнително налягане се създава само под изкривена повърхност). Тъй като точките B и C лежат на една и съща хоризонтална равнина, условието за механично равновесие изисква налягането в тези точки да е еднакво, т.е. $(p_0 - p) + \rho gh = p_0$, откъдето следва, че

$$(6) \quad p = \rho gh$$

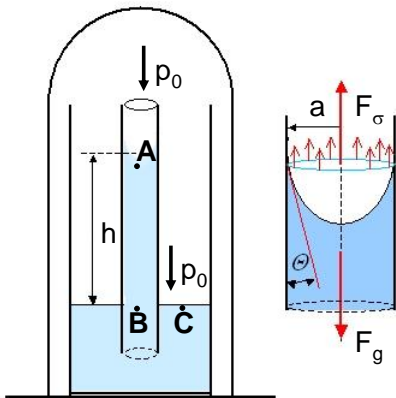
Огънатата повърхност (менискът) на течността може да се разглежда като част от сферична повърхност с радиус $r = \frac{a}{\cos \theta}$. Тогава от (8) за допълнителното налягане получаваме

$$(7) \quad p = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma \cos \theta}{a}$$

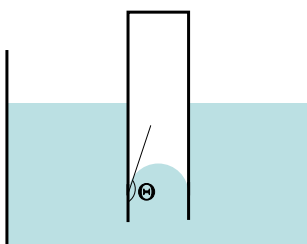
Приравняваме десните страни на равенствата (10) и (11) и определяме височината h , на която се издига мокреща течност в капилярка с радиус a :

$$(8) \quad h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho ga}$$

Когато течността е немкреща (например живак), менискът е изпъкнал ($\cos \theta < 0$) и височината h е отрицателна, т.е. равнището на течността в капилярката е по-ниско от това в широкия съд (фиг. 12). От формула (12) се вижда, че колкото по-малък е радиусът на капилярката, толкова по-голяма е стойността на височината h .



Фиг. 11



Фиг. 12