



Лекция № 3_ОФРГЖ

**Уравнение состояния вещества и его роль
в науке. Жидкое состояние вещества**

Уравнение состояния вещества и его роль в науке

- ▶ Состояние вещества определяется параметрами состояния, которые разделяются на термические и калорические.
- ▶ Термические величины: давление p , объем V , температура T , термические коэффициенты

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

коэффициент объемного расширения

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

термический коэффициент давления

Уравнение состояния вещества и его роль в науке

▶ Калорические величины: внутренняя энергия U , энтропия S , энтальпия H , свободная энергия F , потенциал Гиббса G , теплоёмкость C_p и C_v .

▶ Уравнение состояния описывает равновесное состояние системы.

▶ Термическое уравнение — в качестве одного из параметров состояния входит температура:

$$f(p, V, T, m_1, \dots) = 0$$

▶ Калорическое уравнение — в качестве одного из параметров входит внутренняя энергия:

$$f(p, V, T, U, M, \dots) = 0$$

Уравнение состояния вещества и его роль в науке

- ▶ Вычислить значения теплоемкостей, термические коэффициенты, скорость звука в зависимости от параметров состояния;
- ▶ удобно исследовать вопросы, связанные с фазовым равновесием и фазовыми переходами, термодинамической устойчивостью, критические явления и другие;
- ▶ можно исследовать температурную зависимость физических констант (например, коэффициента диффузии D , вязкости η , теплопроводности λ и т.д.);
- ▶ теоретически обоснованное уравнение состояния позволяет на основе данных по термическим свойствам вещества получить представление о межмолекулярном взаимодействии и других микросвойствах вещества.

Уравнение состояния вещества и его роль в науке

- ▶ должно хорошо описывать pVT -данные, то есть с погрешностью, не превышающей погрешность экспериментальных данных;
- ▶ должно удовлетворять предельному переходу, то есть при $p \rightarrow 0$ любое уравнение состояния должно переходить в уравнение состояния идеального газа;
- ▶ должно описывать критическую точку, то есть удовлетворять критическим условиям:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{кр}, V_{кр}} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}, V_{кр}} = 0$$

Уравнение состояния вещества и его роль в науке

- ▶ обработка pVT – данных;
- ▶ на основании исследований

$$C_p = f(p, T) \quad C_p = f(V, T)$$

- ▶ на основании исследования эффекта Джоуля - Томсона (для газов).

Жидкое состояние вещества

- Область существования вещества в жидком состоянии ограничена, с одной стороны, кристаллизацией, с другой – кипением. Для каждого вещества характерна критическая температура, выше которой жидкость не может существовать.

$$\varepsilon = \frac{W_{ном}}{W_{кин}} \quad \varepsilon = \varepsilon(p, T)$$

$$T \ll T_{плав} \quad \varepsilon \gg 1$$

$$\varepsilon \ll 1 \quad \varepsilon \sim 1$$

Жидкое состояние вещества

- ▶ Тепловое движение в газах – броуновское движение, в кристаллах – гармонические колебания относительно положения равновесия и редкие перескоки в новое положение равновесия.
- ▶ Трансляционное движение молекул в жидкостях бывает двух типов:
 - ▶ 1) активированные (т.е. требующие сообщения молекуле энергии активации) одночастичные перемещения, как в кристаллах;
 - ▶ 2) многочастичный коллективный эффект, то есть перемещение молекулы вместе со своими ближайшими соседями (первой координационной сферой) за счет текучести.

Жидкое состояние вещества

$\frac{1}{\tau_0}$ средняя частота

τ (время “оседлой жизни”) $\tau \gg \tau_0$

r_1 среднее межатомное расстояние в жидкости

$$D \sim \frac{r_1^2}{6\tau}$$

$$\tau \sim \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$$

W – энергия активации

Жидкое состояние вещества

- ▶ Структура и физические свойства реальных жидкостей в сильнейшей степени зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц и от характера и интенсивности сил, действующих между этими частицами.
- ▶ Размеры и форма молекул жидкостей отличаются большим разнообразием, от одноатомных простых жидкостей, состоящих из сферически симметричных бездипольных частиц (сюда относятся сжиженные благородные газы) до белковых молекул, содержащих не одну сотню тысяч атомов.
- ▶ Соответственно этому различными являются и конкретные физические свойства различных жидкостей.

Жидкое состояние вещества

- ▶ Первая теория жидкости, развитая Ван-дер-Ваальсом, подчеркивала непрерывность перехода между газообразным и жидким состояниями вещества, которые рассматривала как полностью неупорядоченные и отличающиеся только плотностью частиц системы.
- ▶ После первых рентгеноструктурных исследований жидкостей выяснилось, что жидкости вовсе не бесструктурны, а имеют структуру, напоминающую кристаллическую, но более рыхлую. На близость жидкостей и кристаллических тел и в некоторых других отношениях обратили внимание Я.И. Френкель и Дебай.