

Попенко В.И.

*старший научный сотрудник,
Научно-производственная корпорация
«Киевский институт автоматики»*

ТЕПЛОТА И АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Электрическое поле зарядов электрона и протона убывает обратно пропорционально второй степени расстояния $E \propto r^{-2}$. Поле атома водорода адекватно полю диполя, убывает обратно пропорционально третьей степени расстояния $E \propto r^{-3}$. Электрическое поле молекулы водорода адекватно полю мультиполя второго порядка, называемого квадруполем, убывает обратно пропорционально четвёртой степени расстояния $E \propto r^{-4}$.

Заряды электронов внешней оболочки атома, размещающиеся у его поверхности, и заряд ядра, частично компенсированный электронами внутренних оболочек, формируют внешнее электрическое поле атома. Его потенциал в направлении внешних электронов имеет максимумы отрицательного знака (-), а в промежутках между ними положительного знака (+). Мультипольность внешнего электрического поля атома и скорость его убывания с расстоянием определяется числом электронов внешней оболочки.

Внешние электронные оболочки атомов содержат не более восьми электронов. Число максимумов разного знака внешнего электрического поля атомов десяти первых элементов приблизительно такое: $H \{1(-),1(+)\}$; $He \{2(-),1(+)\}$; $Li \{1(-),1(+)\}$;

$Be \{2(-),1(+)\}$; $B \{3(-),5(+)\}$; $C \{4(-),4(+)\}$; $N \{5(-),6(+)\}$; $O \{6(-),8(+)\}$; $F \{7(-),10(+)\}$; $Ne \{8(-),6(+)\}$.

В отсутствие сторонних возмущений, действием моментов сил, соседствующие атомы ориентируются максимумами поля противоположного знака друг к другу с понижением их энергии в результате взаимного погашения полей на величину энергии взаимодействия ΔW , вызывая взаимное притяжение и образование связей между ними $\Delta W = \sum_0^N W_c - N W_0$, где: W_c – энергия связанных атомов, W_0 – энергия свободных атомов.

Под действием падающего на тело э.м. излучения, менее жёстко связанные электроны атомов, обеспечивающие межатомные связи, совершают колебания, сопровождающиеся излучением энергии. Излучаемая ими энергия, распространяясь в межатомном пространстве, приводит к возникновению сил радиационного расталкивания, ослабляя взаимное притяжение и приводя к расширению тел.

Соотношение потенциальной энергии связи атомов W_c , и тепловой энергии W_t , состоящей из кинетической энергии колебаний электронов и энергии их излучения, заполняющей пространство между атомами, определяют агрегатное состояние вещества.

Когда кинетическая энергия тепловых колебаний электронов и энергия их излучения, по абсолютной величине меньше потенциальной энергии связи атомов $|W_t| < |W_c|$, а силы притяжения больше сил радиационного расталкивания излучением тепловых электронов, вещество образует твёрдую фазу. Все атомы без исключения в определённых условиях образуют твёрдую фазу.

Когда кинетическая тепловая энергия возбуждения электронов и энергии их излучения по абсолютному значению, равна потенциальной энергии связи между мультипольных электрических полей атомов и молекул вещества $|W_t| \approx |W_c|$, а силы радиационного расталкивания соизмеримы силам их взаимного притяжения, вещество образует жидкую фазу. Внутренняя энергия вещества при переходе твёрдой фазы в жидкую фазу соответствует температуре плавления.

Часть энергии, поглощаемой веществом, при переходе из твёрдой фазы в жидкую фазу, расходуется на компенсацию потенциальной энергии связи атомов, ослабляя её. Такое же количество энергии освобождается при замораживании вещества и переходе его в твёрдую фазу. Эта энергия составляет скрытую теплоту плавления. Поглощение её не приводит к повышению температуры тела.

На состояние вещества в жидкой фазе в большой мере оказывают влияние внешние факторы, такие как давление.

При атмосферном давлении и температуре $113,5\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы йода сублимируют (возгоняются), превращаясь в фиолетовый пар. Охлаждаясь при атмосферном давлении, пары йода кристаллизируются, минуя жидкое состояние. Жидкий йод можно получить, нагревая его под давлением. Температура кипения йода $184,35\text{ }^\circ\text{C}$.

Жидкий углерод существует при определённом давлении. При нормальном давлении сублимирует при температуре 3780 K . Тройные точки: графит – жидкость – пар $T \approx 4130\text{ K}$, $p \approx 10,7\text{ Мпа}$; графит – алмаз – жидкость $T \approx 4000\text{ K}$, $p \approx 11\text{ Гпа}$.

Сухой лёд двуокиси углерода при атмосферном давлении испаряется, минуя жидкое состояние, температура его сублимации – $78\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 6 Мпа ($\sim 6\text{ атм.}$) углекислый газ сгущается в жидкость.

Диапазон температур жидкой фазы воды H_2O , порядка $100\text{ }^\circ\text{C}$, обусловлен атмосферным давлением и давлением тяжести верхних слоёв

на нижние. В абсолютном вакууме и невесомости вода будет закипать при 0°C, или возгоняться с твёрдой в газообразную фазу.

При снижении давления температура плавления льда медленно растёт, а температура кипения воды падает. При давлении 611,73 па (около 0,006 атм.) температура плавления и кипения совпадают, составляя 0,01 °C. При более низком давлении лёд сублимирует, превращаясь в пар. Температура возгонки льда падает со снижением давления. При высоком давлении существует модификация льда с температурой плавления выше комнатной.

Когда кинетическая энергия возбуждения электронов, связывающих атомы и молекулы вещества, и энергия их излучения, заполняющая пространство между ними, по абсолютному значению, превышает потенциальную энергию связи атомов $|W_T| > |W_C|$, а силы радиационного расталкивания излучением превышают силы их взаимного притяжения, вещество переходит в газообразную фазу. Его температура соответствует температуре кипения или испарения. Все атомы при определённых условиях образуют газообразную фазу.

При отсутствии сторонних удерживающих сил, в виде сил гравитации, и ограничений, в виде стенок сосудов, в результате теплового радиационного расталкивания излучением электронов, происходит расширение газов.

Когда кинетическая энергия тепловых колебаний электронов, возбуждаемых воздействием на них э.м. излучения, заполняющего межатомное пространство, превышает энергию их связи с атомами $W_{т.е.} > W_{я.е.}$, вещество переходит в четвёртое агрегатное состояние, называемое плазмой.

Переход вещества из одной фазы в другую в большой степени зависит от первого ионизационного потенциала атомов.

Атомы первый ионизационный потенциал, которых порядка ионизационного потенциала атома водорода ~ 13 эВ, в нормальных условиях находятся в газообразной фазе. Температуры замерзания этих газов, переход их в твердую фазу близки к абсолютному нулю. К ним относятся инертные газы, с восьми электронной внешней, оболочкой, присоединение девятого электрона к которой сопровождается повышением энергии, что препятствует образованию ими связей.

Температуры плавления и кипения веществ, состоящих из этих атомов на много ниже нуля градусов Цельсия, в то время как температуры плавления всех остальных элементов, исключая ртуть много выше нулевой температуры Цельсия.

Атомы азота, кислорода, фтора и хлора связываются в молекулы с образованием ими восьми электронных внешних оболочек, подобных

инертным газам, отчего термические характеристики их молекул становятся идентичны характеристикам инертных газов. Температура замерзания их на три порядка отличается от температуры отвердевания фосфора и серы, имеющих такие же внешние электронные оболочки, но более низкий ионизационный потенциал порядка 10.5 эВ.

Для простых веществ, состоящих из атомов одного сорта, характерны два основных вида межатомных связей: мультипольная связь и монопольная, с резко отличающимися термическими характеристиками вещества.

Низкие температуры перехода твёрдой в жидкую фазу, порядка -200°C , инертных газов с электрической мультипольностью высокого порядка $(-), (+) > 6$, объясняются малым значением, около 0, 01 эВ на атом энергии связи их атомов.

Внешняя электронная оболочка газов азота, кислорода, фтора, хлора, при связи в молекулы, в результате гибридизации, становится идентичной октетной оболочке инертных газов с подобными термическими свойствами.

Диапазон температур жидкой фазы атомов, образующих в нормальных условиях газ, составляет от единиц до десятков градусов Кельвина, что соответствует сотым долям эВ, приходящихся на атом. Связь мультиполей высокого порядка из-за быстрого убывания их полей с расстоянием носит коротко действующий характер с малым радиусом действия сил притяжения, разрушается действием сил радиационного расталкивания при малейшем повышении температуры.

Связь атомов металлов носит характер монопольной связи электрических зарядов. Отдав один из своих электронов в общее пользование, положительные заряды ионов, располагающиеся в узлах кристаллической решетки, взаимодействуют с отрицательными зарядами обобщенных электронов, размещающихся в промежутках между ионов.

Силы, связывающие заряды на много выше сил связывающих мультиполи, а их электрические поля убывают с расстоянием значительно медленнее, чем поля мультиполей, отчего радиус действия сил, связывающих их значительно больше, чем мультиполей, это объясняет высокие температуры их плавления, порядка 2500°C и большой диапазон температур жидкой фазы, порядка 1500°C .

Так устроен мир вещества.

Список использованных источников:

1. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике. Москва : Издательство «Мир», 1967. Т. 1. С. 124–129.
2. Попенко В.И. Заполнение электронных оболочек атомов. *Молодой ученый*. 2017. № 5. С. 1–3.