

ФАЗО-ВЫЕ
ПРЕВРА-
ЩЕНИЯ

Домашнее задание

$$2.180. \quad v = N_A a^3, \quad \rho = \frac{M}{v} = \frac{M_1 + M_2}{v}$$

$$6.303. \quad \rho g h = \frac{2\alpha}{r} \cos \alpha, \quad h_1 = \frac{4\alpha \cos \alpha}{\rho g} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right)$$

$$2.189. \quad \rho g h = \frac{2\alpha}{r}, \quad h = \frac{2\alpha}{\rho g r}$$

2.190. Определить, на какой глубине h образуются пузырьки газа в воде, если при всплытии пузырьков их радиус увеличивается в $\eta=1,10$ раза, достигая на поверхности значения $r=1,00$ мкм. Атмосферное давление $p=1,00 \cdot 10^5$ Па. Считать, что температура газа в пузырьке во время всплытия не изменяется.

$$\left. \begin{aligned}
 p_0 + \frac{2\alpha}{r/\eta} &= p + \rho gh, \\
 p_0 \left(\frac{r}{r/\eta} \right)^3 + \frac{2\alpha}{r} &= p, \quad \frac{1}{\eta^3}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{2\alpha}{r} \left(\eta - \frac{1}{\eta^3} \right) = p \left(1 - \frac{1}{\eta^3} \right) + \rho gh$$

$$h = \frac{1}{\rho g} \left[\frac{2\alpha}{r} \left(\eta - \frac{1}{\eta^3} \right) - p \left(1 - \frac{1}{\eta^3} \right) \right]$$

Внутренняя энергия

$$\delta Q \equiv TdS = dU + pdV; \quad dU = TdS - pdV; \quad U(S, V)$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV;$$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V, \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S;$$

$$\Delta U_S = - \int pdV = -A, \quad \Delta U_V = \int TdS = Q$$

Свободная энергия (потенциал Гельмгольца)

$$F = U - TS; \quad dF = -pdV - SdT; \quad F(V, T)$$

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT;$$

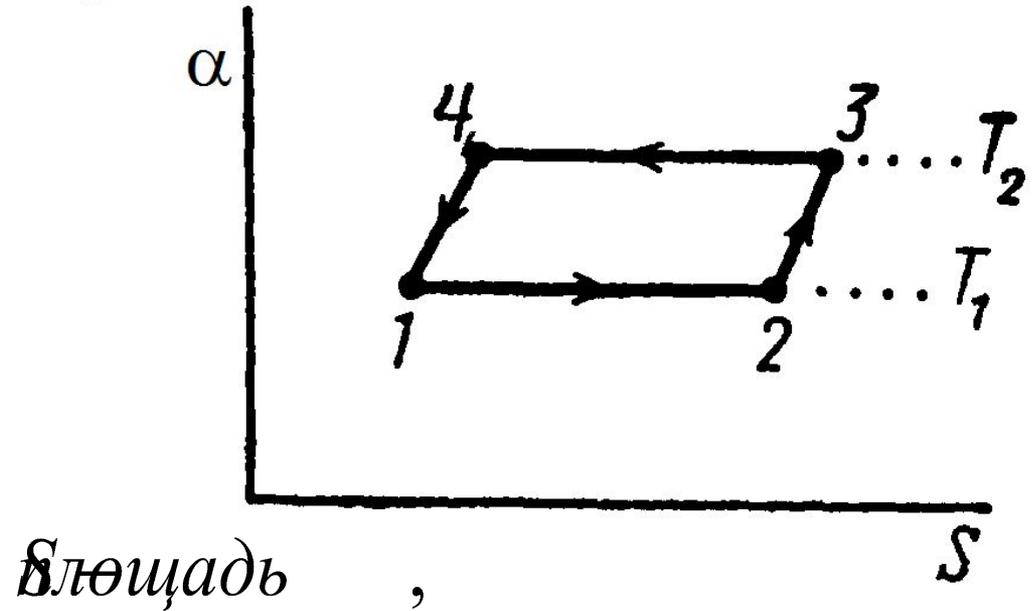
$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S;$$

$$\Delta F \Big|_T = -\int pdV = -A$$

Свободная энергия (потенциал Гельмгольца)

- Функция состояния с размерностью энергии (термодинамический потенциал)
- Естественными переменными являются V и T
- Изменение при постоянной температуре равно работе над системой
- Минимум соответствует равновесному состоянию при данных температуре и объеме

6.324. Рассмотрев цикл Карно для пленки жидкости, показать, что при изотермическом процессе теплота, необходимая для образования единицы площади поверхностного слоя, $q = -T \cdot d\alpha/dT$, где $d\alpha/dT$ – производная поверхностного натяжения по температуре.



6.324. Рассмотрев цикл Карно для пленки жидкости, показать, что при изотермическом процессе теплота, необходимая для образования единицы площади поверхностного слоя, $q = -T \cdot d\alpha/dT$, где $d\alpha/dT$ – производная поверхностного натяжения по температуре.

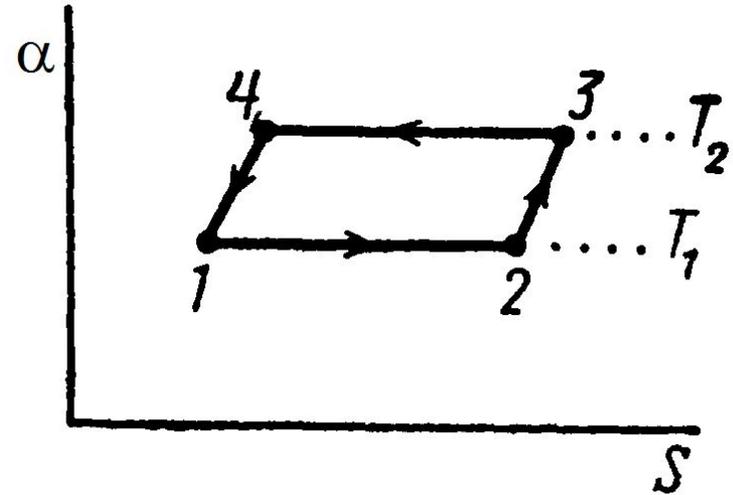
$$\Delta F \Big|_{T_1} = - \int_{(1)}^{(2)} p dV = -A_{12} = \alpha(T_1) \Delta S,$$

$$Q_H = q(T_1) \Delta S$$

$$\Delta F \Big|_{T_2} = - \int_{(3)}^{(4)} p dV = -A_{34} = -\alpha(T_2) \Delta S,$$

$$A_{23}, A_{41} \boxtimes A_{34}, |A_{12}|$$

$$\eta \equiv \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A_{34} + A_{12}}{Q_H}$$



$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\alpha(T_2)\Delta S - \alpha(T_1)\Delta S}{q\Delta S}$$

$$\frac{q}{T_1} = \frac{\alpha(T_2) - \alpha(T_1)}{T_1 - T_2}$$

$$q(T_1) = -T_1\alpha'$$

Площадь мыльной пленки изотермически увеличили на $\Delta\sigma$ при температуре T . Зная поверхностное натяжение мыльной воды α и температурный коэффициент $d\alpha/dT$, найти приращение:

- а) энтропии поверхностного слоя пленки;
- б) внутренней энергии поверхностного слоя.

6.325. Площадь мыльной пленки изотермически увеличили на $\Delta\sigma$ при температуре T . Зная поверхностное натяжение мыльной воды α и температурный коэффициент $d\alpha/dT$, найти приращение:

- а) энтропии поверхностного слоя пленки;
- б) внутренней энергии поверхностного слоя.

$$Q = q\Delta\sigma = -2T\alpha'\Delta\sigma$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{2T\alpha'\Delta\sigma}{T} = -2\alpha'\Delta\sigma$$

$$\Delta U = Q - A = Q + \Delta F = -2T\alpha'\Delta\sigma + 2\alpha\Delta\sigma = 2\Delta\sigma(\alpha - T\alpha')$$

Агрегатные состояния

- Твердое тело
- Аморфное состояние
(метастабильное состояние твердого тела или жидкость с очень большой вязкостью)
- Жидкости
- Жидкие кристаллы
- Газы

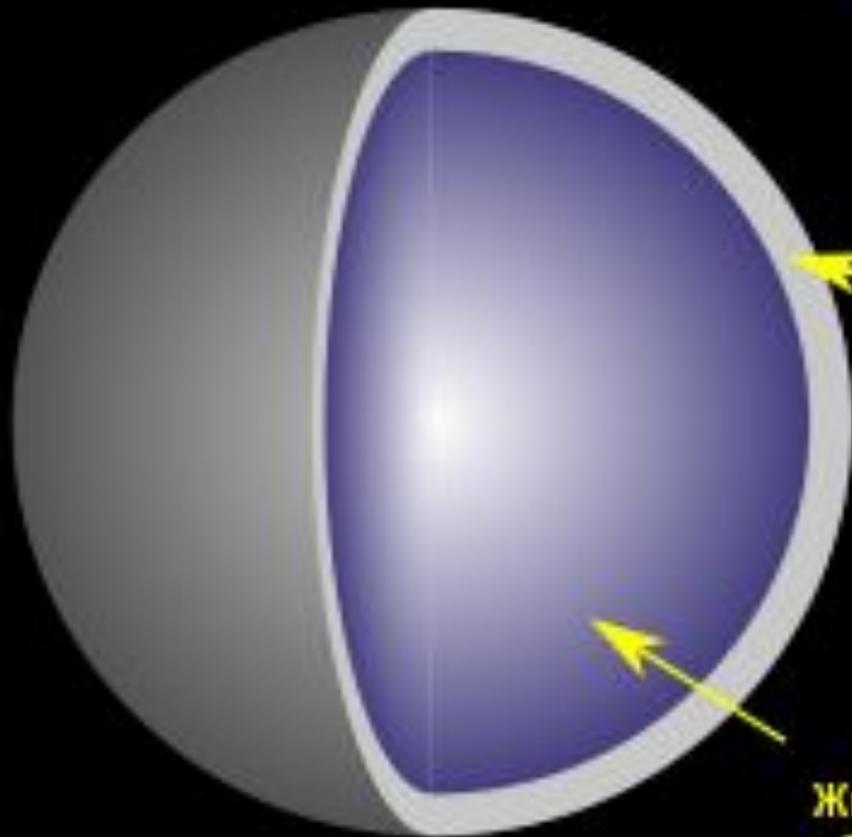
Агрегатные состояния II

- Плазма (99.9% массы вещества во вселенной)

Агрегатные состояния III

Нейтронная звезда

1,5 массы Солнца
~ 20 км в диаметре

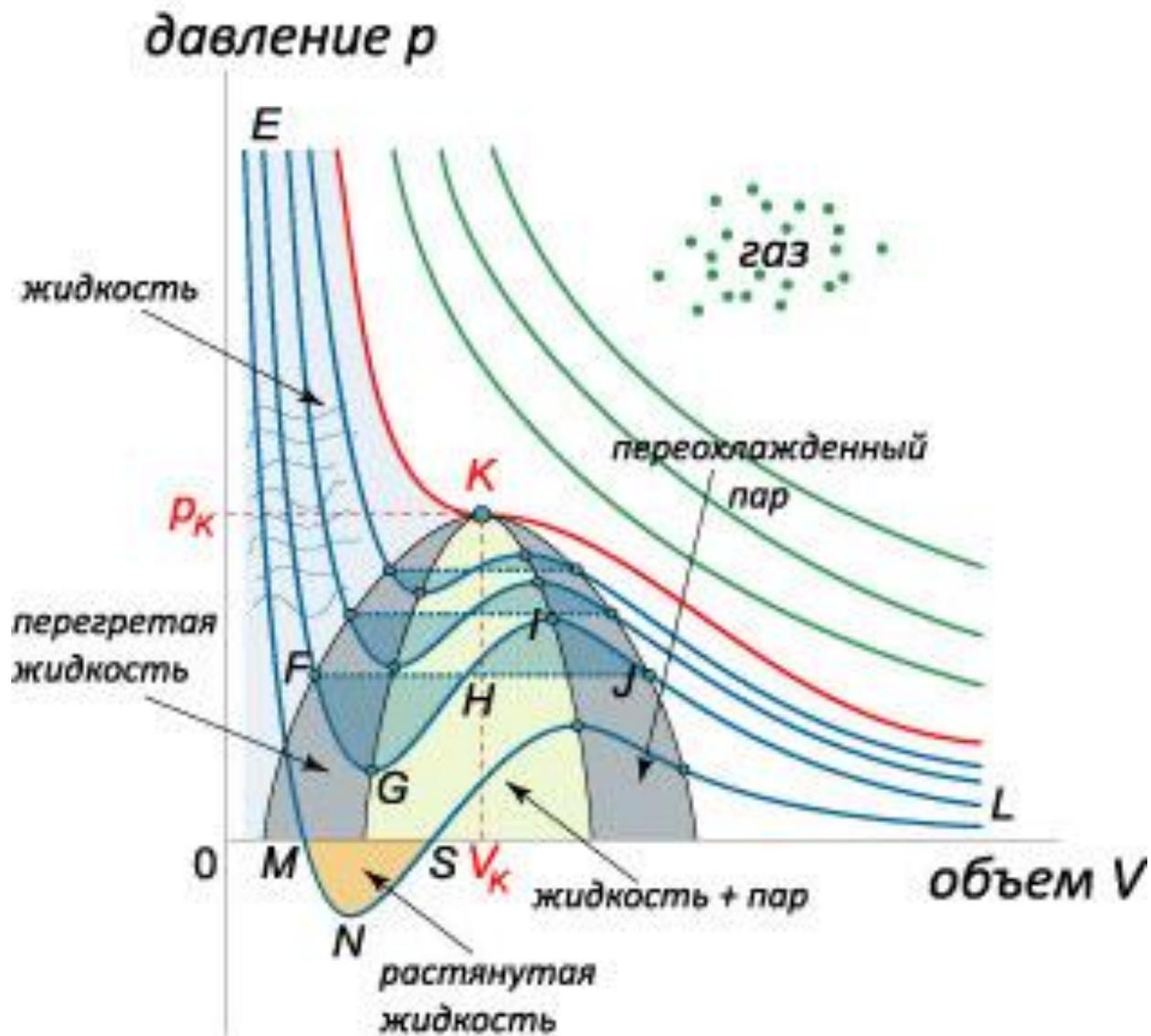


Твердая оболочка
~ 2 км

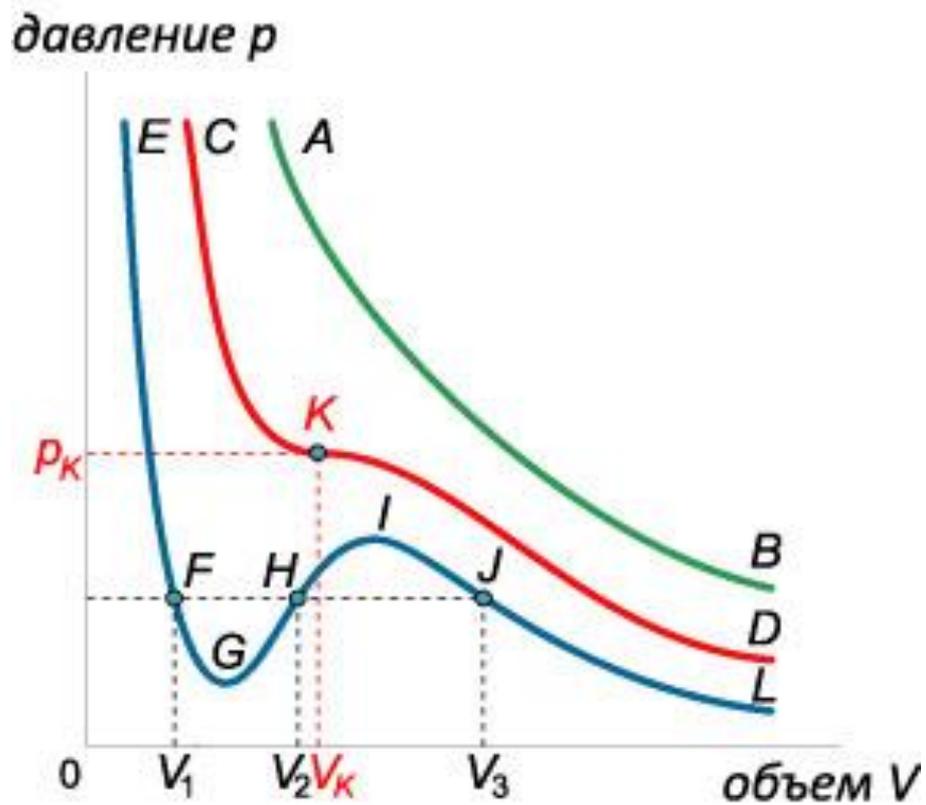
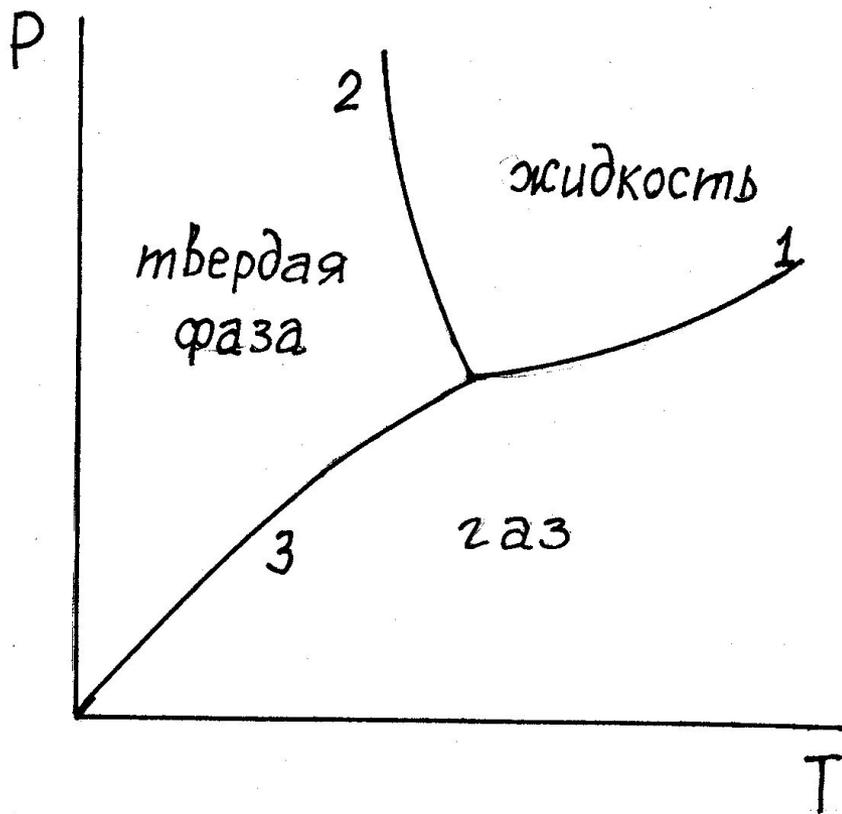
Жидкая середина.
Состоящая в основном из
нейтронов, а также из
других частиц

$$\rho \approx 10^{18} \text{ кг} / \text{м}^3$$

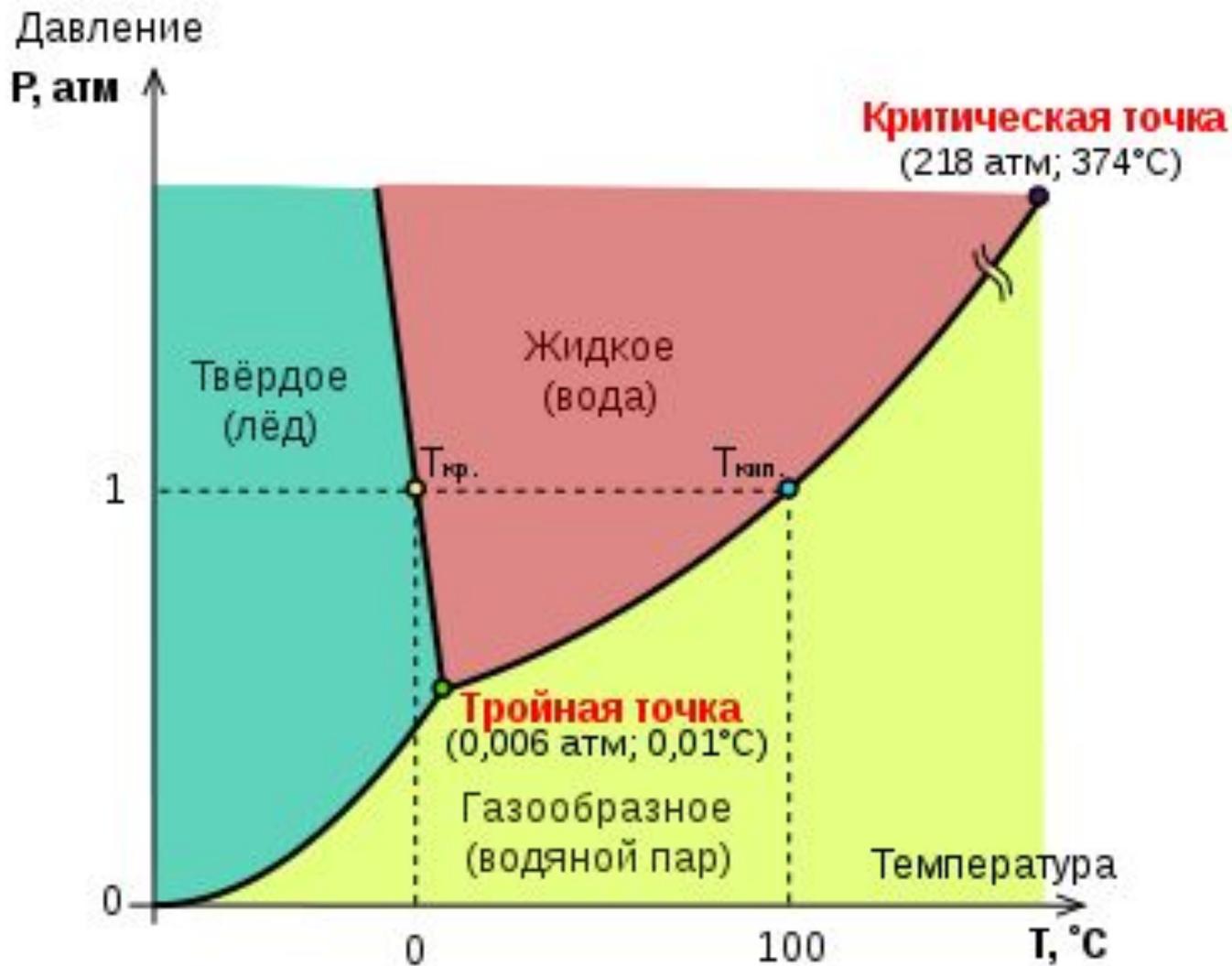
Изотермы реальных газов



Фазовые диаграммы



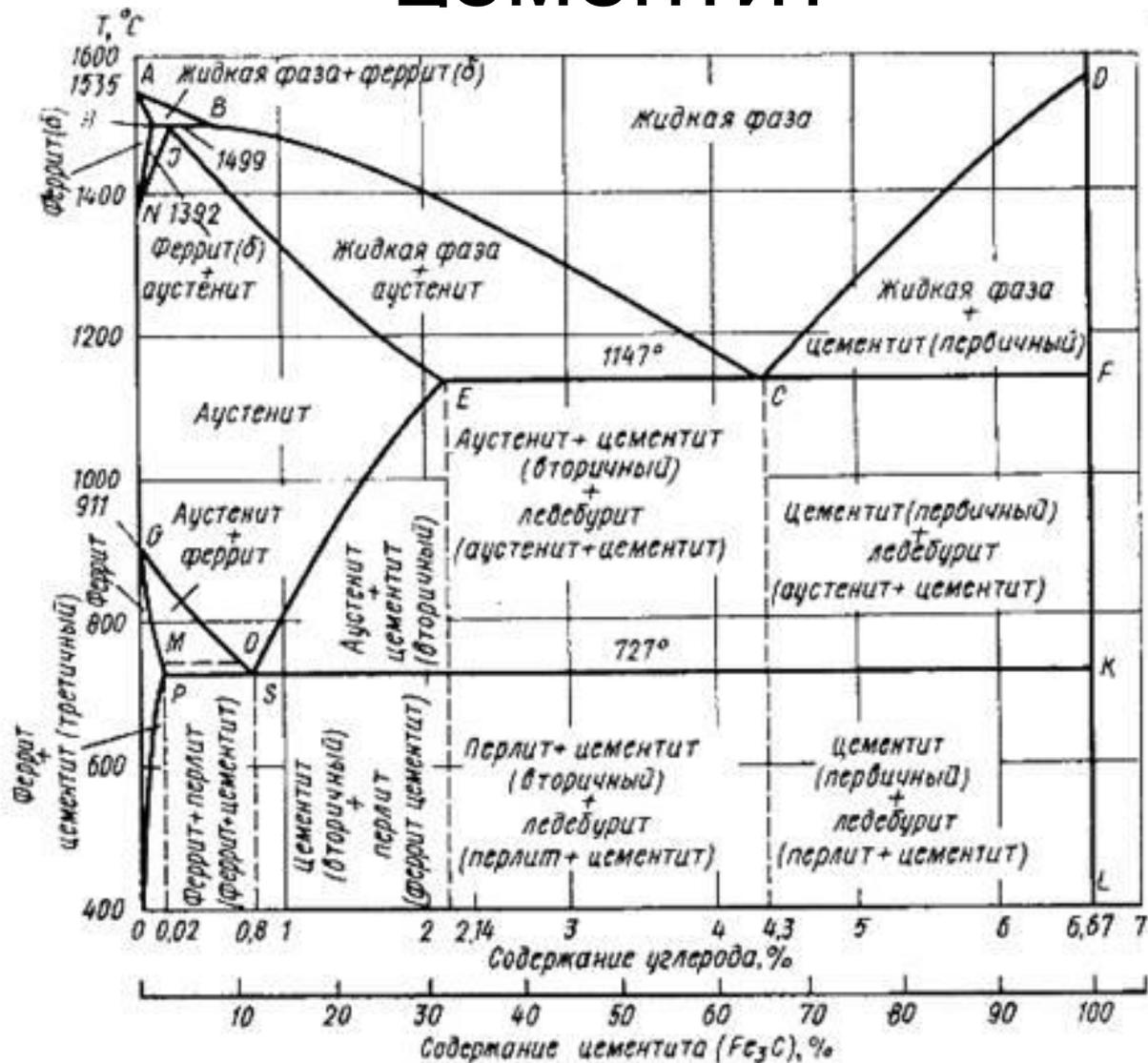
Фазовая диаграмма воды



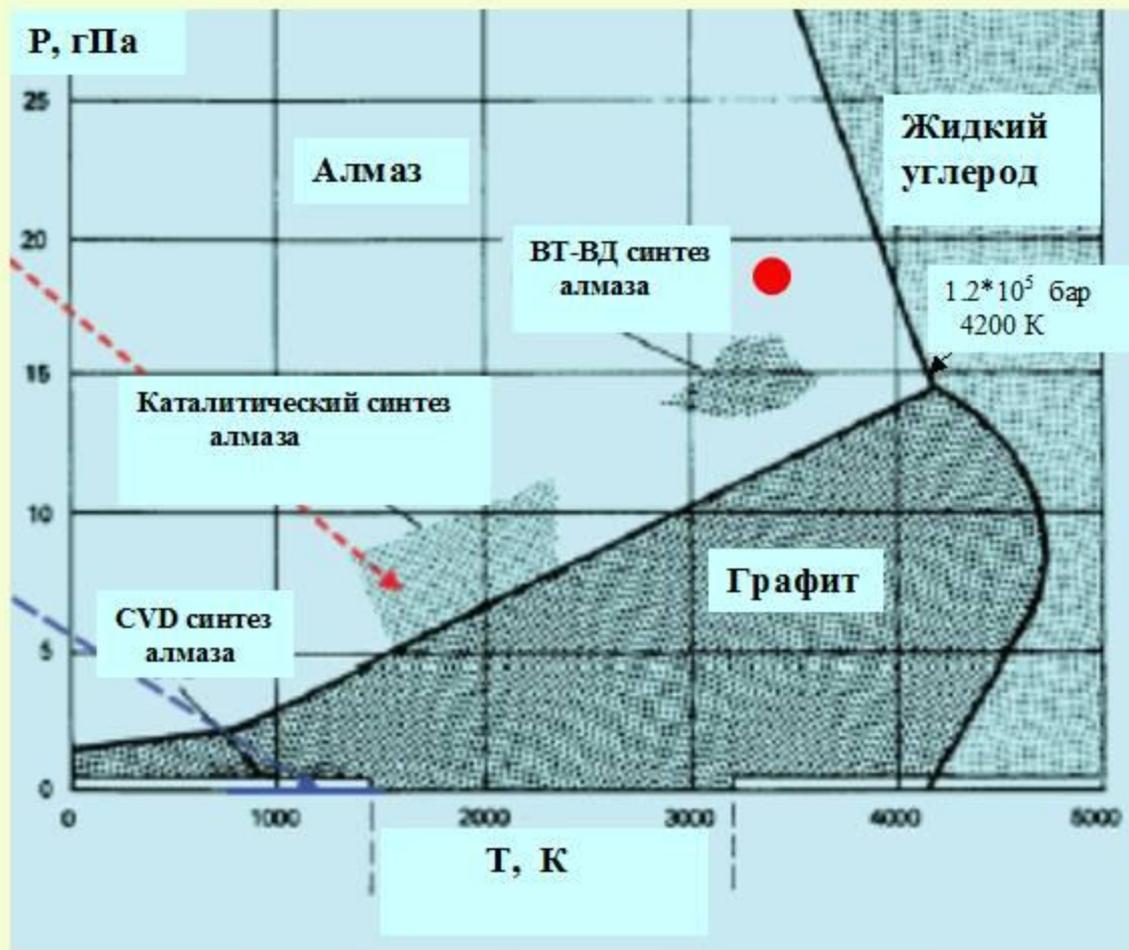
Фазы льда

<http://4108.ru/u/led - fazyi lda>

Диаграмма состояния железо - цементит



Фазовая диаграмма углерода



Потенциал Гиббса

$$G = F + pV; \quad dG = Vdp - SdT; \quad G(p, T)$$

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT;$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S;$$

$$Q = \int TdS = - \int Td \left(\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p \right)$$

Потенциал Гиббса

- Функция состояния с размерностью энергии (термодинамический потенциал)
- Естественными переменными являются p и T
- Минимум соответствует равновесному состоянию при данных температуре и давлении

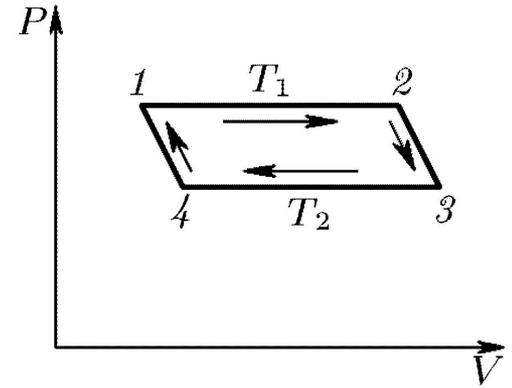
Проверочная работа

Методом циклов получить уравнение Клапейрона-Клаузиуса: наклон кривой фазового перехода γ на pT -диаграмме

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\gamma} = \frac{q}{T \Delta v},$$

q – удельное тепло перехода, Δv – разность удельных объемов.

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\gamma} = \frac{q_{\text{жс}2}}{T(v_{\text{жс}} - v_2)}$$



$$\frac{A_{12}}{m} = \int_{(1)}^{(2)} p \frac{dV}{m} = p(T_1)(v_2 - v_{\text{жс}}), \quad Q_H = qm$$

$$\frac{A_{12}}{m} = \int_{(3)}^{(4)} p \frac{dV}{m} = -p(T_2)(v_2 - v_{\text{жс}}), \quad A_{23}, A_{41} \boxtimes A_{34}, |A_{12}|$$

$$\eta \equiv \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A_{34} + A_{12}}{Q_H} = \frac{(p(T_1) - p(T_2))(v_2 - v_{\text{жс}})m}{Q_H}$$

$$\frac{p(T_1) - p(T_2)}{T_1 - T_2} = \frac{q}{T_1(v_2 - v_{\text{жс}})}$$

Удельная теплота парообразования/конденсации

Вещество	Температура кипения, °С	кДж/кг
Вода	100	2260
Водород	-252,6	448
Азот	-195,8	199
Диэтиловый эфир	34,6	380
Этиловый спирт	78,4	837
Ртуть	357	282
Свинец	1740	855
Медь	2600	4820
Железо	3200	6120
Алюминий	2450	10900

Вещество	Удельная теплота плавления (кДж/кг)
<u>Алюминий</u>	390
<u>Железо</u>	247
<u>Золото</u>	67
<u>Лёд</u>	330
<u>Медь</u>	213
<u>Нафталин</u>	151
<u>Олово</u>	60,7
<u>Платина</u>	101
<u>Ртуть</u>	12
<u>Свинец</u>	25
<u>Серебро</u>	105
<u>Цинк</u>	112
<u>Чугун (белый)</u>	130
<u>Чугун (серый)</u>	100

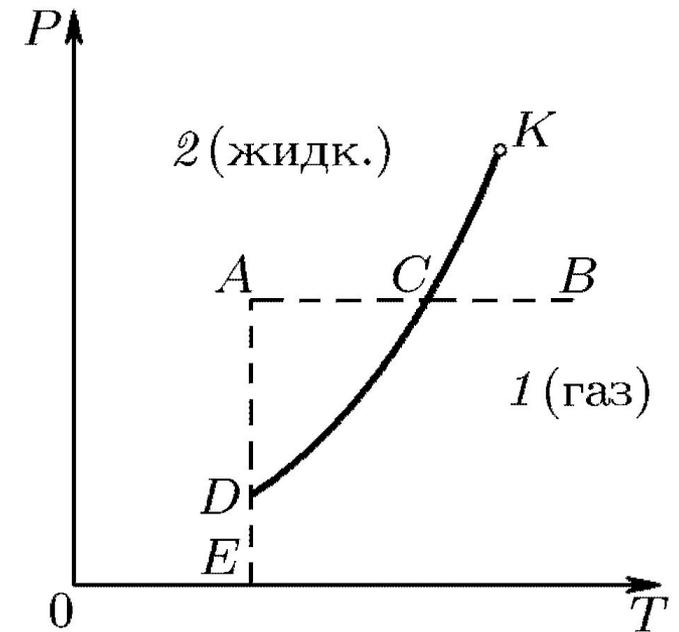
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$g_{\text{жс}}(p, T) = \frac{G_{\text{жс}}(p, T)}{m_{\text{жс}}}$$

$$g_2(p, T) = \frac{G_2(p, T)}{m_2}$$

$$g_{\text{жс}}(p_0, T_0) = g_2(p_0, T_0) = 0$$

$$\gamma = DK : g_{\text{жс}}(p, T) = g_2(p, T)$$



$$dg_{\text{жс}} \Big|_{\gamma} \equiv v_{\text{жс}} dp \Big|_{\gamma} + s_{\text{жс}} dT \Big|_{\gamma}$$

$$dg_z \Big|_{\gamma} \equiv v_z dp \Big|_{\gamma} + s_z dT \Big|_{\gamma}$$

$$0 \equiv dg_{\text{жс}} \Big|_{\gamma} - dg_z \Big|_{\gamma} = (v_{\text{жс}} - v_z) dp \Big|_{\gamma} - (s_{\text{жс}} - s_z) dT \Big|_{\gamma}$$

$$(v_{\text{жс}} - v_z) dp \Big|_{\gamma} = (s_{\text{жс}} - s_z) dT \Big|_{\gamma} \equiv \frac{q_{\text{жс}z}}{T} dT \Big|_{\gamma}$$

$$\frac{dp}{dT} \Big|_{\gamma} = \frac{q_{\text{жс}z}}{T(v_{\text{жс}} - v_z)}$$

Первые

$$dU = TdS - pdV, \quad U(S, V)$$

$$dS = \frac{\nu c_v}{T} dT + \frac{\nu R}{V} dV, \quad S(T, V) \Rightarrow$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad H(S, p)$$

$$d\mathcal{F} = -pdV - SdT, \quad \mathcal{F}(T, V)$$

$$dG = Vdp - SdT, \quad G(T, p)$$

ПОТЕНЦИАЛОВ

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right|_T = -p$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$$

Важный аспект метода ПОТЕНЦИАЛОВ

$$P(x, y), \quad dP = Q(x, y)dx - R(x, y)dy$$

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial x} dx - \frac{\partial Q}{\partial y} dy, \quad dR = \frac{\partial R}{\partial x} dx - \frac{\partial R}{\partial y} dy$$

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial y} \right|_x = \left(\left. \frac{\partial}{\partial y} \left(\left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_y \right) \right) \right|_x = \left(\left. \frac{\partial}{\partial x} \left(\left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_x \right) \right) \right|_y = \left. \frac{\partial R}{\partial x} \right|_y$$

$$U = Q - A; \quad dU = TdS - pdV$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_p$$

$$H = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp,$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p$$

6.324 методом термодинамических потенциалов

6.324. Рассмотрев цикл Карно для пленки жидкости, показать, что при изотермическом процессе теплота, необходимая для образования единицы площади поверхностного слоя, $q = -T \cdot d\alpha/dT$, где $d\alpha/dT$ – производная поверхностного натяжения по температуре.

6.324 методом

термодинамических потенциалов

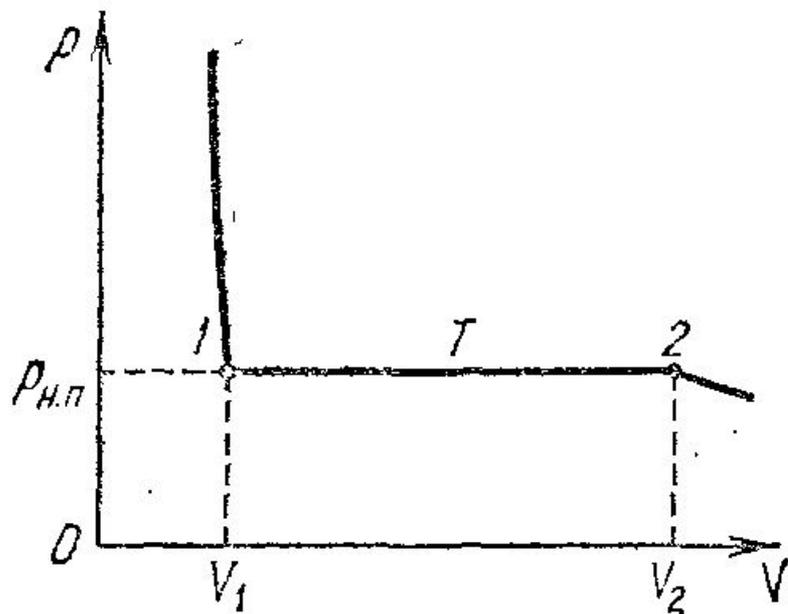
6.324. Рассмотрев цикл Карно для пленки жидкости, показать, что при изотермическом процессе теплота, необходимая для образования единицы площади поверхностного слоя, $q = -T \cdot d\alpha/dT$, где $d\alpha/dT$ – производная поверхностного натяжения по температуре.

$$dF = -pdV - SdT + \alpha(T)d\sigma; \quad F(V, T, \sigma)$$

$$\alpha = \left. \frac{\partial F}{\partial \sigma} \right|_{VT}, \quad \left. \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \right|_{V\sigma} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \sigma} =$$

$$= - \left. \frac{\partial S}{\partial \sigma} \right|_{VT} = - \frac{1}{T} \left. \frac{\delta Q}{\partial \sigma} \right|_{VT} = - \frac{q}{T}$$

2.192. Для области температур, в которой удельным объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с удельным объемом насыщенного пара, найти зависимость давления насыщенных паров $p_{н.п}$ от температуры T . Удельную теплоту парообразования q считать не зависящей от температуры.



2.192. Для области температур, в которой удельным объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с удельным объемом насыщенного пара, найти зависимость давления насыщенных паров $p_{н.п}$ от температуры T . Удельную теплоту парообразования q считать не зависящей от температуры.

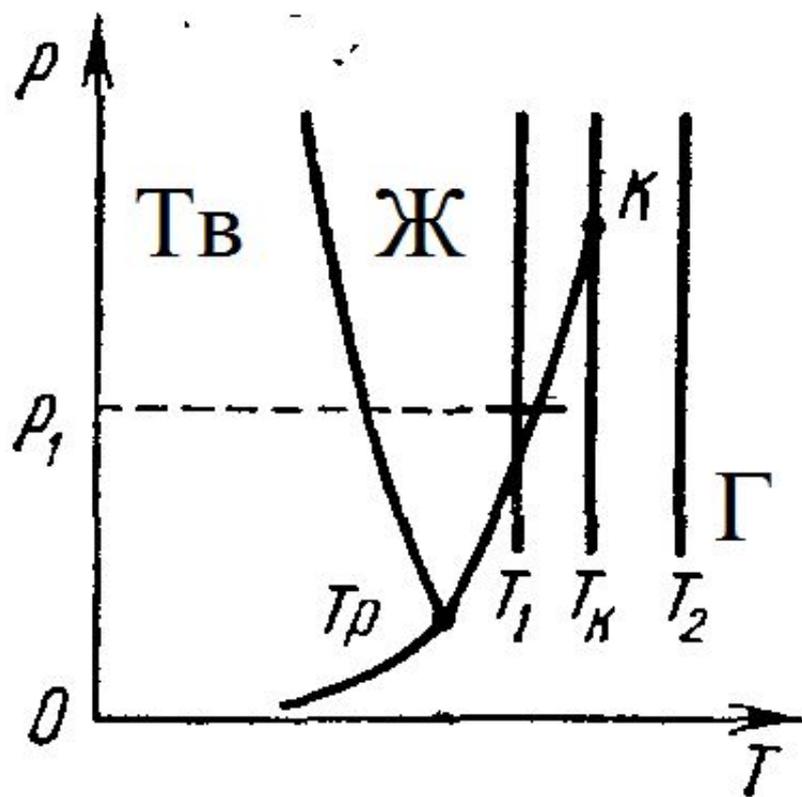
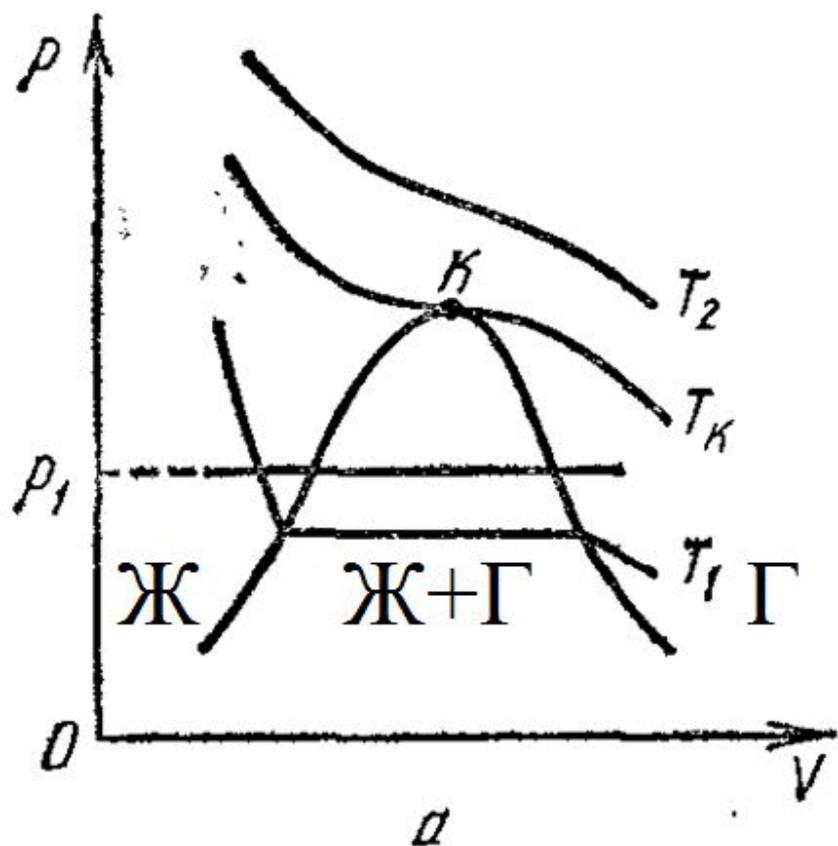
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{гж}}{Tv_2} = \frac{q_{гж}}{T \frac{RT}{Mp}}, \quad \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{Mq_{гж}}{RT^2},$$

$$\ln p = \ln C - \frac{Mq_{гж}}{RT}, \quad p = C \exp\left(-\frac{Mq_{гж}}{RT}\right)$$

2,196. На рис. 2.30 а изображены три изотермы и изо-
бара.

а) Изобразить эти линии на диаграмме p, T , приведен-
ной на рис. 2.30 б.

б) Что соответствует на диаграмме p, T области, рас-
положенной под колоколообразной кривой на рис. 2.30 а?



6.330. Вода массы $m = 1,00$ кг, кипящая при нормальном атмосферном давлении, целиком превратилась в насыщенный пар. Найти приращения энтропии и внутренней энергии этой системы, считая насыщенный пар идеальным газом.

6.330. Вода массы $m = 1,00$ кг, кипящая при нормальном атмосферном давлении, целиком превратилась в насыщенный пар. Найти приращения энтропии и внутренней энергии этой системы, считая насыщенный пар идеальным газом.

$$Q_H = qm \Rightarrow \Delta S = \frac{qm}{T_{\text{кип}}}$$

$$A = p\Delta V = \Delta \left(\frac{m}{M} RT_{\text{кип}} \right) = \frac{m}{M} RT_{\text{кип}}$$

$$U = Q - A = qm - \frac{m}{M} RT_{\text{кип}}$$

6.352. Давление p насыщенного пара ртути зависит от температуры T по закону $\ln p = -a/T - b \ln T + c$, где a , b , c — постоянные. Найти молярную теплоту испарения ртути как функцию температуры $q(T)$.

6.352. Давление p насыщенного пара ртути зависит от температуры T по закону $\ln p = -a/T - b \ln T + c$, где a , b , c — постоянные. Найти молярную теплоту испарения ртути как функцию температуры $q(T)$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{гж}}{Tv_2} = \frac{q_{гж}}{T} \frac{RT}{Mp}, \quad \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{Mq_{гж}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Mq_{гж}}{RT^2}, \quad q_{гж} = \frac{RT^2}{M} \frac{d \ln p}{dT}$$

$$q_{гж} = \frac{RT^2}{M} \left(\frac{a}{T^2} - \frac{b}{T} \right) = \frac{R}{M} (a - bT)$$

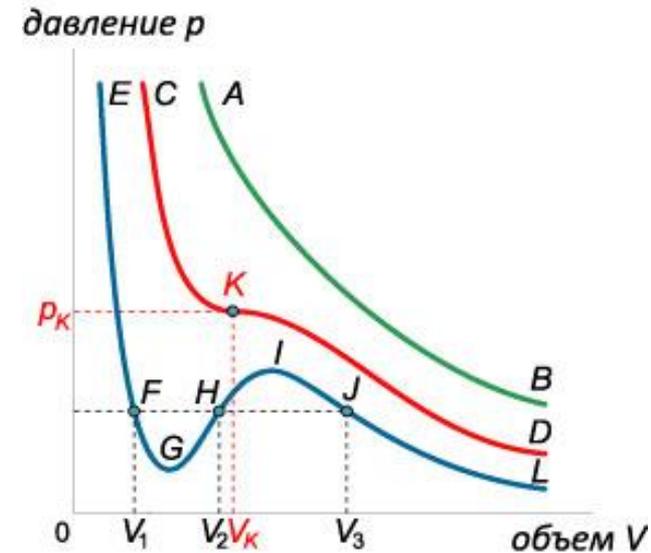
Критические параметры газа Ван-дер-Ваальса

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

$$V_{\mu}^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V_{\mu}^2 + \frac{a}{p} V_{\mu} = \frac{ab}{p}$$

$$(V_{\mu} - V_{кр})^3 = V_{\mu}^3 - 3V_{\mu}^2 V_{кр} + 3V_{\mu} V_{кр}^2 - V_{кр}^3$$

$$V_{\mu}^2 : 3V_{кр} = \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} + b; \quad V_{\mu} : 3V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}}; \quad V_{\mu}^0 : V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}}$$



$$V_{\mu}^2 : 3V_{\kappa p} = \frac{RT_{\kappa p}}{p_{\kappa p}} + b$$

$$V_{\mu} : 3V_{\kappa p}^2 = \frac{a}{p_{\kappa p}}$$

$$V_{\mu}^0 : V_{\kappa p}^3 = \frac{ab}{p_{\kappa p}}$$

$$V_{\kappa p} = 3b; \quad p_{\kappa p} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{\kappa p} = \frac{8a}{27Rb}$$

$$a = 3p_{\kappa p}V_{\kappa p}^2; \quad b = \frac{V_{\kappa p}}{3}; \quad R_i = \frac{8p_{\kappa p}V_{\kappa p}}{3T_{\kappa p}} < R$$