

Содержание

1	2
1.1 Термическое и калорическое уравнения состояния термодинамической системы	2
1.2 Запись с их помощью 1-го начала термодинамики (для элементарного и для произвольного термодинамического процесса)	3
2	3
2.1 Теплоёмкость	3
2.2 Зависимость теплоёмкостей идеального газа c_p и c_v от типа молекулы, связь между ними (уравнение Майера)	3
2.3 Термическое и калорическое уравнения состояния идеального газа	4
3	4
3.1 Политропический процесс с идеальным газом	4
3.2 Уравнение Пуассона	4
4 Скорость звука в идеальном газе	5
5	5
5.1 Энтропия	5
5.2 2-е начало термодинамики для равновесных (обратимых) и неравновесных (необратимых) процессов в термодинамической системе	6
5.3 Изменение энтропии идеального газа в результате перехода между его равновесными состояниями	6
6	6
6.1 Термодинамические функции	6
6.2 Метод получения соотношений Максвелла	7
7	8
7.1 Фазовые переходы (I и II родов)	8
7.2 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его физический смысл	8
8	9
8.1 Термическое и калорическое уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса	9
8.2 Уравнение адиабаты газа Ван-дер-Ваальса	10

9		10
9.1	Изотермы газа Ван-дер-Ваальса	10
9.2	Правило Максвелла	11
9.3	Физический смысл критических параметров реального газа	11
9.4	Закон соответственных состояний	11
10		12
10.1	Уравнение Бернулли для идеальной жидкости	12
10.2	Критерий идеальности; число Рейнольдса, его физический смысл	13
10.3	Формула Торичелли для скорости истечения	14
11		14
11.1	Коэффициент поверхностного натяжения (энергетическое и силовое определение)	14
11.2	Свободная энергия Гельмгольца поверхностной фазы	14
11.3	Нахождение с её помощью энтропии и внутренней энергии поверхностной фазы	15
12		15
12.1	Формула Лапласа для разности давлений при искривлён- ной поверхности раздела двух фаз	15
12.2	Высота подъёма (или опускания) жидкости в капилляре с учётом краевого угла	16
13		16
13.1	Формула Томсона для давления насыщенного пара над ис- кривлённой поверхностью жидкости	16

1

1.1 Термическое и калорическое уравнения состояния термодинамической системы

В термодинамической системе согласно опыту объём, давление и температура находятся в функциональной зависимости, как идеальные газы, так и реальные. Эту зависимость можно выразить уравнением, которое и есть **термическим** уравнением состояния системы.

$$f(P, V, T) = 0$$

Так же нам надо знать внутреннюю энергию, как функцию параметров, определяющих состояние, эту зависимость назовем **калорическим** уравнением состояния.

$$U = U(V, T)$$

1.2 Запись с их помощью 1-го начала термодинамики (для элементарного и для произвольного термодинамического процесса)

Если записать ЗСЭ для термодинамической системы, то получим

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Тогда с рассмотрев приложение первого начала к идеальным газам, получим, что термическим уравнением будет являться уравнение Менделеева-Клайперона $PV = \mu RT$. Теперь рассмотрим равновесный квазистатический процесс, тогда $\delta = PdV$, и таким образом получаем $dU = -\delta Q + PdV$. Здесь, в первом пункте, мы везде рассматривали, что δQ – тепло полученное газом.

2

2.1 Теплоёмкость

Обозначается обычно C и есть отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом к соответствующему приращению dT его температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1)$$

Также сразу отметим связь между молярной $c_\nu = C/\nu$ и удельной $c_m = C/m$ теплоёмкостями.

2.2 Зависимость теплоёмкостей идеального газа c_p и c_v от типа молекулы, связь между ними (уравнение Майера)

Молекулы можно охарактеризовать степенями свободы – характеристиками движения механической системы. Число степеней свободы определяет минимальное количество независимых переменных (обобщённых координат), необходимых для полного описания движения механической

системы. Обозначим это число за i . Тогда: $c_p = \frac{i+2}{2} \cdot R$ и $c_v = \frac{i}{2} \cdot R$. Отметим сразу, что показатель адиабаты (коэффициент Пуассона есть – $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i}$.
Уравнение Майера: $c_p = c_v + R$

2.3 Термическое и калорическое уравнения состояния идеального газа

Итак, записав первое начало термодинамики $Q = \Delta U + A$, получим, что для одного моля идеального газа термическим уравнением будет являться $PV = RT$ – уравнение Менделеева-Клайперона.

Теперь рассмотрим равновесный квазистатический процесс, тогда $\delta = PdV$, и таким образом получаем $dU = -\delta Q + PdV$.

3

3.1 Политропический процесс с идеальным газом

Политропический процесс – процесс протекающей при постоянной теплоемкости: $C = const$. В случае идеального газа имеем:

$$CdT = c_v dT + \frac{\nu RT}{V} dV \quad (2)$$

$$PV^n = const$$

Где $n = \frac{C - c_p}{C - c_v}$ и называется показателе политропы.

Рассмотрим частные случаи

Название процесса	Теплоёмкость	n	Уравнение
Адиабатический	$C = 0$	$n = \gamma$	$PV^\gamma = const$
Изобарический	$C = c_p$	$n = 0$	$P = const$
Изохорический	$C = c_v$	$n = 1$	$V = const$
Изотермический	$C = \infty$	$n = 1$	$T = const$

3.2 Уравнение Пуассона

Если теплоёмкости c_p и c_v не проктически не меняются в широком диапазоне температур, то тогда $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = const$, и интегрируя несколько преобразованное уравнение Менделеева-Клайперона получаем **уравнение Пуассона**

$$PV^\gamma = const$$

4 Скорость звука в идеальном газе

Так как газы обладают упругостью объёма, а не формы, то в них могут распространяться только продольные волны (но не поперечные и не сдвиговые) волны разрежения-уплотнения. $c_{zvykanutnova} = \sqrt{\partial P / \partial \rho} = \sqrt{\frac{R \partial T}{\mu}}$. Но при вычислении по Ньютоновой, мы получаем расхождение с реальными показателями, которое было устранено Лапласом, который указал, что плотности и связанные с ними колебания температуры происходят быстро, а теплопроводность воздуха настолько мала, что теплообмен не играет никакой роли. Разности температур между сжатием и разрежениями воздуха звуковой волн не успевают выравниваться, так что в таком случае надо пользоваться не уравнением изотермы, а адиабаты

$$c_{zvyka} = \sqrt{\gamma P / \rho} = \sqrt{\gamma R T / \mu} = c_{zvykanutnova} \cdot \sqrt{\gamma}$$

5

5.1 Энтропия

Допустим, что круговой процесс, совершаемый системой – квазистатический. Неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Теперь температура самого тела равна температуре окружающей среды T . Для квазистатического процесса неравенство Клаузиуса превращается в равенство

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

На этом равенстве и введено понятие энтропии S .

Энтропия системы есть функция состояния определенная с точностью до произвольной постоянной. Разность энтропий в двух равновесных состояниях 2 и 1, по определению, равна приведенному количеству, которое надо сообщить системе, чтобы перевести её из состояния 1 в состояние 2:

$$S_1 - S_2 = \int_{1 \rightarrow 2 (kvazistat)} \frac{\delta Q}{T}$$

Для дифференциала имеем

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{kvazistat}$$

5.2 2-е начало термодинамики для равновесных (обратимых) и неравновесных (необратимых) процессов в термодинамической системе

Приведем две формулировки, которые эквивалентны.

Формулировка Клаузиуса. Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого был бы переход тепла от более холодного тела к более нагретому. (Топа переход, без какой либо внешней работы).

Формулировка Томпсона. Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счет теплоты, взятой от какого-либо тела. (Короче, невозможна машина Томпсона (машина которая берет тепло из нагревателя и всё нго на работу спихивает, холодильника, вообще, нет)).

Тепловая машина – устройство, которое преобразует теплоту в работу или обратно и действует строго периодически, т. е. после завершения цикла возвращается в исходное состояние.

5.3 Изменение энтропии идеального газа в результате перехода между его равновесными состояниями

$$\Delta S = \nu(c_V \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + c_P \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)) = \nu(c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)) = \nu(c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right))$$

Внимание, если записывать в конкретной точке, например, то $S(T, V) = c_V \ln(T) + R \cdot \ln(V_\nu) + S_0$, где $V = \frac{V}{\nu}$ – молярный объём.

6

6.1 Термодинамические функции

Объединённое уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики для равновесных процессов и последовательная «цепочка» термодинамических функций (внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса).

Итак, подведённое тепло расходуется на изменение внутренней энергии и работу газа $Q = \Delta U + A$ – первое начало. Формулировку второго начала термодинамики можно посмотреть в пункте 5.2.

Рассмотрим Квазистатический процесс:

$\delta Q = TdS$ и $\delta Q = dU + PdV$ Некоторые термодинамические потенциалы

допускают интерпритацию, указывающую на принципиальную возможность их измерения.

Внутренней энергии изменение – работа совершенная над системой в адиабатическом процесс или теплота полученная в изохорическом процессе.

Энтальпии изменение – теплота, полученная в изобарическом процессе.

Свободной энергии изменение – работа, совершенная на системой в изотермическом процессе.

Внутренняя энергия	$U = U(S, V)$	$dU = TdS - PdV$	$T = (\partial U / \partial S)_V$ $P = -(\partial U / \partial V)_S$
Энтальпия (тепловая функция)	$H = U + PV$ $H = H(S, P)$	$dH = TdS + VdP$	$T = (\partial H / \partial S)_P$ $V = (\partial H / \partial P)_S$
Свободная энергия Гельмгольца	$F = U - TS$ $F = F(T, V)$	$dF = -SdT - PdV$	$S = -(\partial F / \partial T)_V$ $P = -(\partial F / \partial V)_T$
Термодинамический потенциал Гиббса	$\Phi = U + PV - TS$ $\Phi = \Phi(T, P)$	$d\Phi = -SdT + VdP$	$S = -(\partial \Phi / \partial T)_P$ $V = (\partial \Phi / \partial P)_T$

6.2 Метод получения соотношений Максвелла

Если что, то смотреть Сивухина, стр 138.

Соотношения Максвелла – равенство между производными различных термодинамических величин. Они следуют из простого математического утверждения. Пусть есть функция $f(x, y)$. Тогда $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy$. С учетом стандартных обозначений частных производных $f = Adx + Bdy$. Так как $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)$, $\rightarrow \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$. Применение этого равенства к основным термодинамическим функция позволяет получить искомые соотношения Максвелла.

$$\left(\frac{\partial X}{\partial X}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Вот такие и подобные им соотношения Максвелла используются для вывода различных соотношений между величинами, характеризующими термодинамически равновесные состояния системы.

7

7.1 Фазовые переходы (I и II родов)

Фазовые превращения, при которых первые производные функции $\mu(T, P)$ (химический потенциал $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$) меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями **первого рода**. Поскольку $v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ и $s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$. Так как плотность обратно пропорциональна объему, то она скачкообразно меняется. так же отлична от нуля теплота фазового пререхода $q_{12} = T(S|_2 - s_1)$. Примерами может служить: плавление, испарение, возгонка и обратные им.

Фазовые превращения при которых первые производные одной и той же функции (химический потенциал $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$) остаются непрерывными, а вторые меняются скачкообразно, называются фазовыми превращениями **второго рода**. Теплота таких фазовых переходов равна нулю, ибо энтропия $s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$ – непрерывна, плотность вещества тоже меняется непрерывно. поскольку

Фазой называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так, что она может быть извлечена из системы механическим путём.

Например, если в сосуде находится вода и водяной пар то система двухфазная, и т. д. В системе может быть несколько твердых и жидких фаз. Но не может содержать более одной газообразной фазы, ибо все газы смешиваются между собой.

7.2 Уравнение Клапейрона-Клаузиса и его физический смысл

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, которые могут превращаться в друг друга. Если m_1 – масса первой, а m_2 – масса второй, обозначив за φ_1 и φ_2 удельные термодинамические потенциалы вещества в этих фазах, то термический потенциал системы представим в виде $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$. Тогда, если выполняется условие $\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T)$. теперь рассмотрим следствия из этого уравнения фаз.

Рис. 1: Состояние вещества

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

С учетом того, что при переходе единицы массы из газообразного в жидкое выделяется теплота $q = T(s_1 - s_2)$. \Rightarrow

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}$$

Это и есть уравнение Клайперона-Клаузиуса.

8

8.1 Термическое и калорическое уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса

Если взаимодействие молекул друг с другом достаточно сильное, то свойства вещества могут существенно отличаться от свойств идеального газа. рассмотрим модель Ван-дер Ваальса (термическое уравнение)

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT$$

Поправка а – учитывает силы притяжения между молекулами (давление на стенку уменьшается, так как есть силы, втягивающие молекулы приграничного слоя внутрь), поправка b – суммарный объём молекул газа

Тогда внутренняя энергия (калорическое уравнение состояния) есть

$$U = c_v T - \frac{a}{V}$$

8.2 Уравнение адиабаты газа Ван-дер-Ваальса

Итак, как было сказано выше $P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, $U(V, T) = c_v T - \frac{a}{V}$, так же $\Delta Q = CdT = dU + PdV$, но $dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$. Из этих уравнение следует, что

$$C_V dT + \frac{a}{V^2} dV + \frac{RT}{V-b} dV - \frac{a}{V^2} dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{\gamma-1}{V-b} dV = 0, \text{ где } \gamma \text{ коэффициент Пуассона.}$$

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const}, \text{ таким образом получаем } \Rightarrow$$

$$(P + \frac{a}{V^2})(V-b)^{\gamma} = \text{const}$$

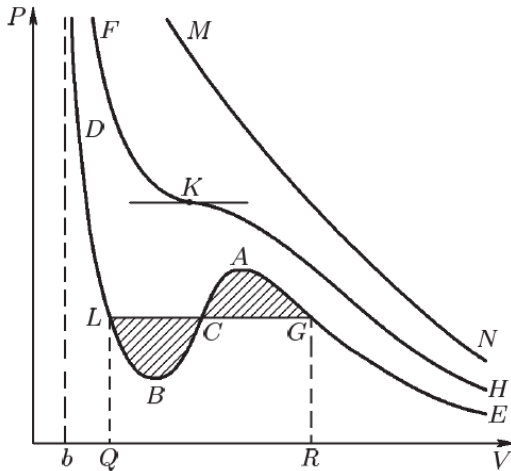
– уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

9

9.1 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Уравнение изотермы можно представить в виде $(P + \frac{\nu^2 a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT$ или же, переписав для одного моля и раскрыв скобки и произведя операции домножения $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, заметим, что последний член при высоких температурах можно отбросить, после преобразований получаем уравнение изотермы.

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0$$



Заметим, что при более низких температурах и надлежащих значениях давления P данное уравнение имеет три корня V_1, V_2, V_3 , в таких случаях изобара пересекает изотерму в трех точках P, C, G. При некой промежуточной температуре три корня V_1, V_2, V_3 становятся равными. Такая температура и соответствующая ей изотерма называются **критическими**. Критическая изотерма FKH всюду монотонно опускается, за исключением одной точки K, являющейся точкой перегиба и называемой критической. Говорят, что вещество находится в критическом состоянии, если его P_k, V_k и T_k если

Рис. 2: Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

его объем и давление (а значит и температура) равны критическим. Для нахождения критических параметров следует учесть, что в критическом случае три корня совпадают и равны V_k , уравнение должно приводиться к виду

$$P_k(V - V_k)^3 = 0$$

Тогда возводя в куб и сранивая коэффициенты получим $P_k V_k^3 = ab$, $3P_k V_k^2 = a$ и $3P_k V_k = RT_k + P_k b$, решая которые получим что: $V_k = 3b$, $P_k = \frac{a}{27b^2}$ и $T_k = \frac{8a}{27Rb}$.

9.2 Правило Максвелла

Смотри рисунок 2 (изотермы газа Ван-дер-Ваальса)

Определим положение горизонтального участка GL, пользуясь термодинамическим равенством Клаузиуса. $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ Для этого заметим, что из состояния G вещество можно перевести в состояние L двумя изотермическими процессами: по изотерме GCL двухфазного состояния вещества и по теоретической изотерме физически однородного вещества GACBL, содержащей неустойчивый участок ACB. Применим равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу GCLBCAG. Это изотермический процесс, а поэтому равенство Клаузиуса примет вид $\oint \delta Q = 0$ Но так процесс изотермический, $\Rightarrow dU = 0, \Rightarrow \oint PdV = 0$ тогда

$$\int_{GCL} PdV + \int_{LBCAG} PdV = 0 \Leftrightarrow \int_{LCG} PdV = \int_{LBCAG} PdV$$

Из этого ясно, что площадь прямоугольника QLGR должна быть равна площади фигуры QLBCAGR. Значит прямую GCL надо провести так, чтобы равнялись площади GACG и CBLC, заштрихованные на рисунке. Это и есть правило **Максвелла**.

9.3 Физический смысл критических параметров реального газа

см 9.1

9.4 Закон соответственных состояний

Бывает, что в задаче даются не само значение объёма, температуры, давления, а отношение к критическому.

$$\varphi = \frac{V}{V_k}, \pi = \frac{P}{P_k}, \tau = \frac{T}{T_k}$$

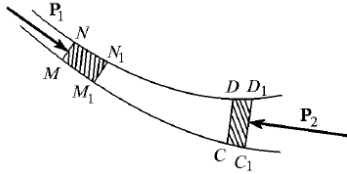
Тогда для газа Ван-дер-Ваальса $V = 3b\varphi$, $P = \frac{a\pi}{27b^2}$ и $T = \frac{8a}{27Rb}\tau$. Тогда с учетом всего этого уравнение модели Ван-дер-Ваальса примет вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau.$$

В этом виде оно **не** содержит никаких индивидуальных констант веществ. Таким образом приведенные уравнения одинаковы для всех веществ. Этот вывод обладает большей общностью, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, из которого был получен. Всякое уравнение состояния обладающие этим свойством, записанное в безразмерных величинах φ , π , τ , должно быть также одинаковым для всех веществ. это положение и называется **Законом Соответственных Состояний**. Из закона соответственных состояний следует, что если для различных веществ из трех параметров φ , π , τ совпадают значения каких-либо двух параметров, то будут совпадать и значения третьего параметра, т. е. эти вещества находятся в соответственных состояниях.

10

10.1 Уравнение Бернулли для идеальной жидкости



Рассмотрим стационарное течение жидкости в каком-либо консервативном силовом поле, напремер в поле силы тяжести. Тогда при перемещении границы MN в положение M_1N_1 совершится работа $A_1 = P_1 S_1 l_1$, где $l_1 = MM_1$, введя объём $\Delta V_1 = S_1 l_1$, тогда $A_1 = P_1 S_1 l_1 = P_1 \Delta V_1 = P_1 \frac{\Delta m_1}{\rho_1}$, где m_1 – масса жидкости в объёме MNN_1M_1 , таким образом при перемещении жидкость совершает работу против давления P_n (или давление P_n совершает отрицательную работу. Также учтем закон сохранения массы $\Delta m_1 = \Delta m_2 = \Delta m$ и получим $A = A_1 - A_2 = \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2}\right) \Delta m$. Эта работа должна равняться приращению полной энергии выделенной части жидкости. Обозначая через ε полную энергию, приходящуюся на единицу массы жидкости находим $\Delta E = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \Delta m$. Приравниваем эту величину работе A и сокращая на Δm , получаем

$$\varepsilon_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \varepsilon_2 + \frac{P_1}{\rho_2}$$

Отсюда следует, что вдоль одной и той же линии тока при стационарном течении идеальной жидкости величина $\varepsilon + P/\rho$ остается постоянной, это и описывает уравнение Бернулли

$$\varepsilon + \frac{P}{\rho} = B = const$$

, где B называется постоянной Бернулли. Рассмотрим некий случай, имеем несжимаемую жидкость, значит при течении не меняется та часть полной энергии ε , которая зависит от сжатия жидкости. Эту часть можно не принимать во внимание. В нашем случае вся энергия ε складывается из кинетической энергии единицы массы жидкости $v^2/2$ и её потенциальной энергии gh в поле тяжести. В этом случае уравнение Бернулли принимает вид

$$\frac{v^2}{2} + gh + \frac{P}{\rho} = const$$

10.2 Критерий идеальности; число Рейнольдса, его физический смысл

Идеальная жидкость – воображаемая жидкость (сжимаемая или несжимаемая), в которой отсутствуют вязкость и теплопроводность. Так как в ней отсутствует внутреннее трение, то нет касательных напряжений между двумя соседними слоями жидкости.

Рассмотрим некий поток. Пусть r и v – радиус-вектор и скорость жидкости в характерно расположенных точках. Пусть v_0 его скорость, то есть с ней жидкость из бесконечности натекает на рассматриваемую систему тел, l – характерный размер. Свойства жидкости характеризуются её плотностью ρ , вязкостью μ и сжимаемостью, вместо которой можно пользоваться скоростью звука в рассматриваемой жидкости, а если будет существенна сила тяжести, то она будет характеризоваться ускорением свободного падения. тогда обозначим за некое безразмерное число Re – следующие соотношение

$$Re = \frac{\rho l v_0}{\mu} = \frac{l v_0}{v}$$

10.3 Формула Торичелли для скорости истечения

Рассмотрим истечение идеальной несжимаемой жидкости через малое отверстие в боковой стенке, или на дне широкого сосуда. Тогда частицы жидкости проходят через отверстие имея скорости в поперечных направлениях, и из-за инерции это приводит к сжатию вытекающей струи. Применим уравнение Бернулли к точкам А – где вытекает, в дырке, и В – на поверхности стакана. Так как в начале скорость течения мала, то уравнение Бернулли принимает вид $gh + \frac{P}{\rho} = \frac{v^2}{2} + \frac{P}{\rho}$, h – отсчитывается между поверхностью и уровнем поверхности. Отсюда получим формулу Торичелли

$$v = \sqrt{2gh}$$

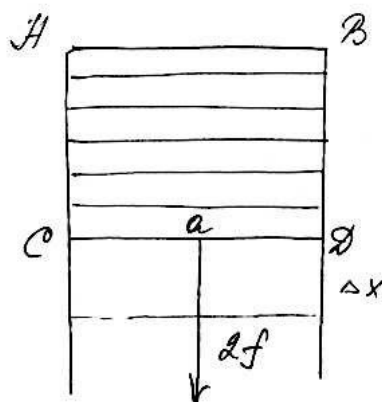
11

11.1 Коэффициент поверхностного натяжения (энергетическое и силовое определение)

Работа, которую необходимо затратить в изотермическом квазистатическом процессе для увеличения поверхности на единицу при неизменном объёме, называется поверхностным натяжением.

Силовое определение: поверхностное натяжение — это сила, действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости.

11.2 Свободная энергия Гельмгольца поверхностной фазы



Свободная энергия: $\psi = \psi_{objomnaya} + \psi_{poverhnosti}$ – объёмная и поверхностная составляющие свободной энергии. Сразу отметим, что $\psi_{poverhnosti} = \sigma F$, где σ – поверхностное натяжение или иногда называется коэффициентом поверхностного натяжения. $\psi_{poverhnosti} = \sigma F$, F – пл. поверхн. $\Delta A = 2f\Delta x$, $2\Delta = 2a\Delta x \Rightarrow \Delta A = 2\sigma\Delta F = 2\sigma a\Delta x \Rightarrow \sigma = f/a$.

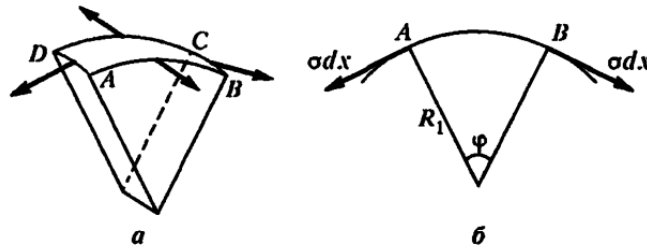
11.3 Нахождение с её помощью энтропии и внутренней энергии поверхностной фазы

Итак, для увеличения поверхности плёнки dF надо совершить работу σdF . $\sigma dF = \delta A_{nadplenкой} = -\delta A_{plenki}$, тогда первое начало термодинамики можно переписать в виде $\delta Q = dU - \sigma dF$. Тогда с учетом определения энтропии получим $dU = TdS + \sigma dF$, отметим так же что $\psi = U - TS$. Тогда опять можем переписать наше уравнение к виду $\psi = -SdT + \sigma dF$. С учетом того, что $\psi = \sigma F$ и $S = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_F$, получим $\psi = U + T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_F \Rightarrow U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) F$.

Если же имеем частный случай изотермического расширения, то $Q = \Delta U - \sigma F = -T\frac{d\sigma}{dT}dF$. Тогда $q = -T\frac{d\sigma}{dT}$ – теплота образования единицы поверхности пленки.

12

12.1 Формула Лапласа для разности давлений при искривлённой поверхности раздела двух фаз



К выводу формулы Лапласа. Силы поверхностного натяжения, приложенные к сторонам прямоугольника ABCD на кривой поверхности

Пусть жидкость находится под кривой поверхностью. Выделим на ней прямоугольник ABCD со сторонами $AD = dx$ и $AB = dy$, тогда равнодействующая сила, приложенная к сторонам AD и BC, направлена по радиусу и равна $dF_1 = 2\sigma dx \sin \frac{\varphi}{2} \approx dx$, где $\varphi = \frac{AB}{R_1} = \frac{dy}{R_1}$. Итак, $dF_1 = \frac{\sigma}{R_1} dx dy = \frac{\sigma}{R_1} d\Pi$. Аналогично и для сил, приложенных к сторонам

AB и DC, получим $dF_2 = \frac{\sigma}{R_2} dx dy = \frac{\sigma}{R_2} d\Pi$. тогда полная сила $dF = dF_1 + dF_2 = \sigma K d\Pi$, где $K = 1/R_1 + 1/R_2$ и $P^{(i)}$ – давление под поверхность (в жидкости), $P^{(e)}$ – давление над поверхностью (в газе). Отсюда следует формула **Лапласа**, где за $P^{(i)} - P^{(e)} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$.

12.2 Высота подъёма (или опускания) жидкости в капилляре с учётом краевого угла

Применим формулу Лапласа для расчета высоты поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре радиуса a . Составим уравнения: $R = \frac{a}{\cos(\varphi)}$, $P_1 - P_2 = \rho g h$ тогда формула Лапласа с учетом $R_1 = R_2$ примет вид

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g a} \cos(\varphi)$$

Отсюда можно заметить, что в случае выпуклости мениска высота будет отрицательной, следовательно будет иметь место опускание жидкости.

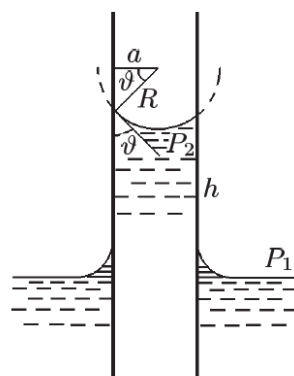
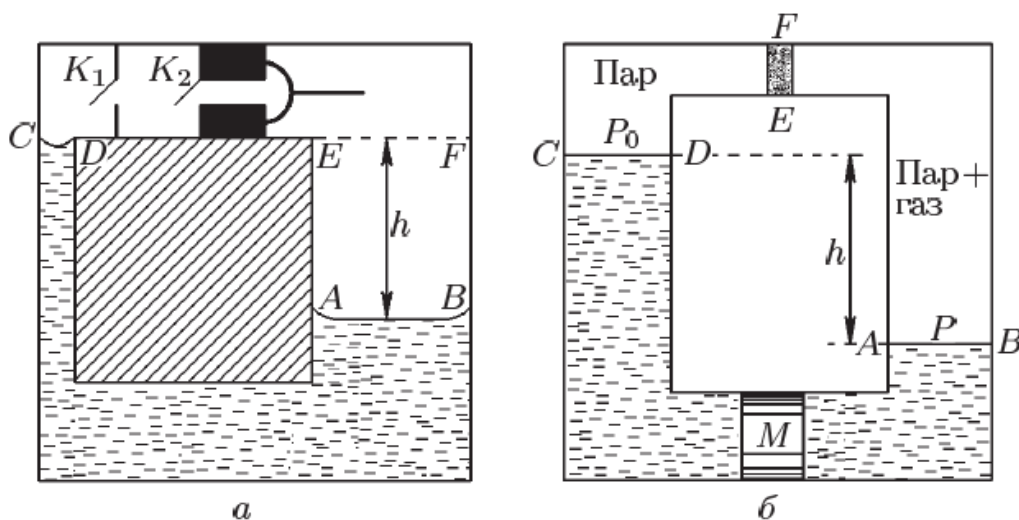


Рис. 3:

13

13.1 Формула Томсона для давления насыщенного пара над искривлённой поверхностью жидкости



Пусть в сообщающихся сосудах находится жидкость. один из верхних сосудов возьмем широким, а другой узким. Поверхность жидкости АВ в широком сосуде можно считать плоской. В узком сосуде жидкость поднимается, если она смачивает стенки, и опускается в противоположном случае. Произведя некоторые рассуждения, мы придем к выводу, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости будет меньше, чем над поской поверхностью жидкости. так же рассуждае аналогично придем к выводу, что давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости, больше чем над плоской.

Определим разность давлений $P_0 - P = \rho_{para}gh$, где ρ_{para} – плотность параб а h – разность уровней жидкости в сообщающихся сосудах. Заметим, что мы пренебрегли изменением плотности пара с высотой. Введя вместо плотности удельный объём $v_{yd\cdot para} = 1/\rho_{para}$, тогда

$$P = P_0 - \frac{gh}{v_{yd\cdot para}}$$

Осталось найти h . Пусть P' – давление внутри жидкости под поверхностью CD. Тогда $P_0 - P' = \rho_{jидкости}gh = gh/v_{yd\cdot жидкости}$, где $\rho_{jидкости}$ – плотность жидкости и $v_{yd\cdot жидкости}$ – удельный объём жидкости. Но согласно формуле Лапласа $P' - P = \sigma K$, где K – кривизна CD, которая считается пооложительной для выпуклой и отрицательной для вогнутой поверхностей. Исключая P' находим

$$gh = v_{yd\cdot жидкости}(P_0 - P - \sigma K)$$

С учетом написанного выше, получаем формулу **Вильяма Томпсона:**

$$P = P_0 + \frac{v_{yd\cdot жидкости}}{v_{yd\cdot para} - v_{yd\cdot жидкости}}\sigma K$$