

Лекция 16.

«Термодинамические потоки. Диффузия, теплопроводность, вязкость, диффузия в разряженном газе, Броуновское движение»

Явление переноса.

При кинематическом описании потоков исследуются зависимости от времени статистических характеристик или функций распределения, описывающих движение частиц.

При гидродинамическом описании рассматривается поток некоторой физической величины F , численно равный кол-ву этой физ-ой величины, перенесенной за t сек через выборку поперечного сечения.

Хотя каждая частица (микро) и движется хаотически, но для нее можно выделить некоторый малый объем, в пределах которого физ-ие величины явл-я постоянными. Так параметры каждой частицы могут изменяться только при столкновениях, то в системе есть соответствующий пространственный объем - λ -длина свободного пробега молекул. \Rightarrow в качестве малого объема следует принять λ .

Поток количества частиц.



Величина плотности потока частиц

$$j_x = \frac{N}{S \cdot \Delta t} = n \bar{v}_x$$

- Скорость для одного напр-я: $\bar{v}_x = \frac{1}{6} \bar{v}$, где \bar{v} - ср-я скорость теплового движения.
- Плотность потока или в том же напр-я: $j = \frac{1}{6} \bar{v} n$



Поток физической величины.

Плотность потока величины F

$$j_F = j_F' - j_F''$$

С функцией усредненной по длине λ

$$j_F' = j \cdot F|_{x-\lambda} \quad \text{и} \quad j_F'' = j \cdot F|_{x+\lambda}$$

по $j = \frac{1}{6} \bar{v} n$, $F|_{x-\lambda} \approx F|_x = \left. \frac{dF}{dx} \right|_x \cdot \lambda$ отсюда

$$j_F = -\frac{1}{3} \bar{v} n \lambda \left. \frac{dF}{dx} \right|_x$$

Поток вел-ти F из-за площади S перпендикулярной оси X $J_F = j_F \cdot S$

$$J_F = -\frac{1}{3} \bar{v} n \cdot S \lambda \left. \frac{dF}{dx} \right|_x$$

Процесс переноса.

1. Диффузия - процесс самопр-го выравнивания концентраций веществ в смеси. Плотность потока:

$$j_{D1} = -\frac{1}{3} \bar{v} n \cdot \lambda \cdot \frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dx} \right) = -\frac{1}{3} \bar{v} \lambda \cdot \frac{dn}{dx}$$

или $j_{D1} = -D_1 \frac{dn}{dx}$, где $D_1 = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$ - коэффициент диффузии.

$$J_{D1} = -D_1 S \frac{dn}{dx} \quad \text{— первый закон Фика}$$

2. Теплопроводность - процесс выравнивания температуры в различных точках среды. Молекулы газа, находясь в постоянном хаотическом движении, при упругих соударениях обмениваются кин. энергией поступательного движения.

$$j_Q = -\frac{1}{3} \langle v \rangle n \cdot \frac{3}{2} k \lambda \frac{dT}{dx} \quad \text{или}$$

$$j_Q = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \cdot C_{V,m} \lambda \frac{dT}{dx}$$

Плотность потока теплоты $j_Q = -\kappa \frac{dT}{dx}$, $\kappa = \frac{1}{3} \rho C_{V,m} \lambda \langle v \rangle$

3. Вязкость приводит к появлению сил сопротивления при движении тела в жидкости или газе. Вязкость вызвана переносом импульса молекулами между слоями газа, скорости движения

$$F_{тр} = \eta S \frac{dv}{dy} \quad \text{где } \eta - \text{коэффициент вязкости.}$$

$$j_r = -\eta \frac{dv}{dy} \quad j_r = -\eta S \frac{dv}{dy}$$

Диффузия - явление медленного перемещения газа из малой области. Различают диффузию двух видов. В первом случае размер отверстия много меньше длины свободного пробега молекул - диффузия в разреженном газе.

Диффузия в разреженном газе



Суммарная плотность потока молекул в отверстие

$$j = j_1 - j_2 = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \cdot \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right)$$

При равновесии сумм. поток $j = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) = 0$

$\Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ Условие равновесия для разреженного газа не является равенством давлений.

Если в сосуде находится смесь газов, то возникнет разделение смеси газов, находясь при одинаковой температуре - изотермическая диффузия.

Броуновское движение.

Броуновское движение - беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием молекул окружающей среды.

Интенсивность броуновского движения не зависит от времени, но возрастает с T , \propto возрастает с размером частицы.

- квадрат смещения частицы из нач. положения в проекции на любую ось $\langle x^2 \rangle$ за время наблюдения t , в отсутствие внешних сил

определяется выражением $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, где коэффициент

диффузии $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$, a - радиус частицы, η - коэффициент вязкости

Для сферической броуновской частицы $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$

Производство энтропии в необр-х процессах
 При протекании необр-х термод-х процес-
 сов энтропия возрастает.

$$b_s = \sum_{i=1}^N X_i j_i$$

X_i - термод-е силы
 j_i - плотн-е терм-х потоков

• Плотность терм-х потоков в указ-х процессах:

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{и} \quad j_P = -\eta \frac{\partial \mu}{\partial x}$$

$$b_s = X_Q j_Q + X_P j_P = \frac{\kappa}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \frac{\eta}{T^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)^2 \geq 0$$

При протекании необр-х процессов теплотр-и
 и вязкости производство энтропии явл-я пол-й вел-и.

Лекция 17.

«Агрегатные состояния вещества. Условия равновесия фаз. Капиллярные явления. Диаграммы состояния. Переходы первого и второго рода»

Агрегатные состояния.

Одно и то же вещество может находиться в состояниях, отличающихся друг от друга по своим физическим, механическим свойствам. Выделяют состояя: жидкое, твердое, газообразное.

Четвертое состояние - плазма. Это сильно ионизированный газ с высокой относительно концентрацией заряженных частиц, которые электрически нейтральны.

В газах и жидких частицы совершают хаотическое поступательное движение. В твердых - колебательное около положений равновесия.

Среди твердых существуют классы ^{аморфные тела} ~~жидкие~~ ^{кристаллы} кристаллы.

Среди жидкостей - жидкие кристаллы.

Условия равновесия фаз.

Если среда однородна во всех своих точках, то такая термодинамическая система будет однофазной, если из 2 и более, то двухфазная (многофазная) термодинамическая система.

В состоянии равновесия может находиться система, состоящая из нескольких фаз.

по своим физико-хим. и своим свойствам фаз, пространство разреза не изменяется с течением времени границы раздела фаз

Для равнов. фаз необходимы тепловое и механическое равновесие

Первое: из этих условий следует равенство температур T_1 и T_2 с каждой стороны границы: $T_1 = T_2$.

Второе: $p_2 = p_1 + \Delta p$

В случае когда основн. и паралл. системы зная температуру и давление, для описания системы следует применять термодин. потенциал Гиббса $G = U + pV - TS$

Удельный термодин. потенциал $\varphi(p, T) = \frac{G(p, T)}{n}$

Если величина уд. терм. потенциалов на границе раздела фаз одинаковы при фазовых превращениях, то произв. этих потенциалов между собой не равно (различно).

1. Если первые производные удельных термодин. потенциалов для различных фаз не равны между собой

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p \quad \text{то}$$

такое превр-е - фазовое превр-е первого рода.

2. Если при фазовом превращении первые производные удельных термодин. потенциалов для разл. фаз одинаковы, а вторые производные различны, то такое превращение называется фазовым превр-ем второго рода.

Явление на границе раздела газа, жидк. и твердого



Между молекулами жидкости действуют силы взаимного притяжения.

Если изменить форму поверх. и жидкости, то придется совершить некоторую работу против молекуляр. сил $\delta A' = \sigma \cdot \delta S$. Которая σ - поверхн.-ое натяжение жидкости (Н/м)

При медленном перемещении перегородки под действием силы F на $dx = L \sin \alpha = 2L \cdot dx$
Элементарная работа $\delta A' = F \cdot dx = \sigma \cdot \delta S = \sigma \cdot 2L \cdot dx$

$$F = 2\sigma L$$

Для кон-го описания смачивания жидкостью твердого тела рассмотрим равн-е сил, действующих на элемент L контура, образ-го пересечением трех границ раздела фаз: газа 1, жидкости 2 и твердого 3.

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{12} - \sigma_{13}}{\sigma_{23}}$$

Равновесие жидкости на поверхности твердого тела зависит внешне от угла θ - краевого угла.

При $\theta = 0$ - капля с явлением полного смачивания твердого тела жидкостью, а при $\theta = \pi$ - полное несмачивание. Если $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, то частичное смачивание. Если $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$ - то частичное несмачивание.

Капилляр - тонкая трубка, вставленная в трубку со сжатым жидкостью.

Подъем жидкости в капилляре и депрессия давления могут быть определены из условия равновесия: $F_{12} - F_{22} = mg$.

Объем жидкости можно оценить $V = \pi r^2 h \Rightarrow$

$$(p_{12} - p_{22}) \pi r^2 h = \rho \pi r^2 h g$$

$$h = \frac{2 \sigma_{12} \cos \theta}{\rho g r} - \text{высота подъема жидкости в капилляре.}$$

$$\Delta p = \frac{2 \sigma_{12}}{r} - \text{формула Лапласа.}$$

$$\text{Если радиус } r = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Фазовые переходы первого рода.

$p = p(T)$ - форма кривой равновесия фаз, дающ. возможность опре-ть первую производную первой этой зависимости, или наклон кривой равновесия.

Фазовые переходы первого рода харак-ны величиной удельной теплоты фазового перехода $q = \frac{Q}{M}$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \Rightarrow S_2 - S_1 = \frac{q}{T} \Rightarrow \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}$$

Уравнение Клаузиуса -

Оно позвол. определить произ-н Клаузиуса. давлением от темпер-ы при равновесии фазовом переходе первого рода в зав-ти от удельной теплоты перехода.

Диаграммы состояния.

При описании состояния вещества и его фазовых переходов обычно испол-я переменные p и T , в которых изоб-ся кривые равновесия при фазовых переходах данного вещества.

Диаграмма этих переменных - диаграмма состояния.

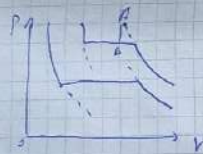
Для равновесной системы могут суще-ть три точки, в которых кодаются три фазы вещества, соответств-е трем его агрег-м состояниям.

Точки в которых могли бы случиться фазовые переходы более трех фаз - не реализуются.

Свойства вещества имеют несколько крист.-х модиф.-й называется полиморфизм.

Фазовый переход из одной крист.-й модификации в другую - полиморфный переход.

Для разл.-х крист.-их модификаций характерно существование метастабильных состояний.



Принципиально линии соответствующих метастабильных состояний

Слева - перегретый пар, справа - перегретая жидкость

При переходе жидкости в твердое состояние может наблюдаться метастаб.-е состояние - переохлажденная жидкость. В таком состоянии в частях может начаться вода, охлаждая до температур ниже 0°C.

Фазовые переходы второго рода.

К фазовым переходам второго рода относятся некоторые вещества в сверхпроводящее состояние при низких температурах. Такой переход сопровождается падением до нуля электр.

сопротивления сверхпроводника.

Пример: фазовый переход II рода: переход железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние в т. кюри.

При фазовом переходе все свойства изменяются непрерывным образом во всем объеме вещества.

Критические явления при фазовых переходах

При приближении к критической точке при фазовом переходе наблюдаются резкие возмущения флуктуаций.

Экспериментальные и теоретические исследования критических явлений позволили сделать вывод о том, что в малой окрестности критической точки поведение параметров, характерных термических свойств вещества: $f(x) \sim |x|^n$ где малая величина x описывает близость T к критическому значению.

$$x = \frac{T - T_{кр}}{T_{кр}}$$

Векция 16.

Диффузия - обусл-е тепловое движение молекул самопр-е выравнив-е концен-ий в смеси нескольких разн-х веществ.

Теплопр-ть - Если в некоторой среде создать вдоль оси z градиент темпер-и, то возн-т поток тепла, вел-я кот-о

$$q = - \chi \frac{dT}{dz} \text{ закон Фурье}$$

Вязкое трение - приводит к появлению силы сопр-а при движении тела в жидкости или газе.

Она вызвана переносом импульса молекулами между слоями газа. η - коэф-т вязк-и.

2. Эффузия - явление медленного истечения газа из малого отверстия. Т. е. в этом

случае длина своб-го пробега молекул больше их размера отверстия, то процесс столк-ия молекул играет незнач-ную роль, поэтому истеч-е стал-я молекул.

$$\frac{P_1}{V_1} = \frac{P_2}{V_2} \text{ - ке явл-я равновесия давлений.}$$

Тепловая эффузия - в начале проц-а давление газа с обеих сторон одинаково, но темпер-а разная. Тогда поток направлен в сторону части с большей темп-ой.

Шош-я эффузия - Если в сосуде смесь газов, то возможно раз-е смеси газов, как-ся при од-ой температуре.

3. Состояние газа при котором λ сравним с размерами сосуда L в котором нах-ся газ - ф-ца. вакуум.

Виды вакуума:

- низкий $\lambda \ll L$
- средний $\lambda \sim L$
- высокий $\lambda \gg L$

Чтобы жидкость оставалась жидкой нужно оградить содержимое термоса от передачи тепла, окружающему воздуху. А холодожидкость жидкостью надобно чтобы не было потерь, нужно предотвр-ть передачу тепла от окружающего воздуха в жид.

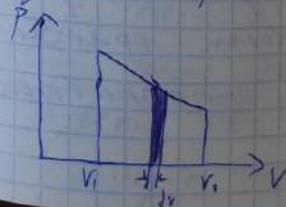
4. Броуновское движение - хаотичное движение мельчайших частиц твердого вещества в газе или жидкости.

Коэф-т Броунов. хаотичн. $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$.
От массы не зависит.

5. Проще-о энтропия в ед-н объема при прокатке N разл-х процессов: $S_z = \sum_{j=1}^N \gamma_j \cdot j$

Если газ нах-ся в равн-ом состоянии, которое хар-ся постоянством параметров состояния ($T = \text{const}$ и $p = \text{const}$) то в такой среде будут отсут-ть термод. потоки и прощ-о энтропии станет $= 0$.

Локально равнов-е процессы - процессы состоящие из посл-ти равновесных состояний. Они протекают так, что изм-ние терм-х параметров за короткий промежуток времени близко к нулю.



Лекция 18.

1. В газодобр-м состоянии вещества не сохр-т форму, объем.

В жидком вец-с сохр-т объем, изменяет форму.

Твердые вещества имеют форму и объем и изм-т их при внешнем воздействии.

Потенциал Леннард-Джонса

$$U(r) = -a r^{-6} + b r^{-12}$$

Иллюстрирует энергию взаимодействия двух несвяз-и атомов или молекул в зависимости от расстояния.

Ур-е ЛД дает разницу между силами притяжения и силами отталкивания.

Кристаллы обладают дальним порядком связей между сосед-ми.

Аморфные тела прояв-т ближний порядок в связи между ближайшими соседями.

Непериод-е квазикристаллы обладают опред-й симметрией и харак-ся дальним порядком.

2 Термод-я фаза - гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверх-ью раздела.

Условия фазового равновесия:

$T^{(I)} = T^{(II)}$ - тепловое равновесие

$p^{(I)} = p^{(II)}$ - механич-е равновесие

при любом числе фаз ко-во таких

Ур-ий будет $(F-1)$, число ур-ий об-ед-х опред-е пер-с системы $= k(F-1)$

Правило фаз Гиббса
 Число правил фаз устанавли-
 вает между числом степеней
 свободы, числом компо-
 нентов фаз в данной
 равновесной системе.

Число степеней свободы рав-
 ностной системы, на которую
 из внешних факторов влияют
 только T и P = число меж-
 компо-ов системы минус число
 фаз плюс два $C - K + P + 2$

Правило фаз пока-ет, что
 число степеней свободы P с
 убав-т числа компо-ов и
 ↓ с уб-ств числа фаз системы

3. Капил-е явление - подъем
 или опускание жидкости в
 трубках диаметра - капилляра.
 Подъем жидкости в капилляре
 продол-я до тех пор пока сила
 тяжести действ-я на столб
 жид-ти в капилляре, не станет
 равной по модулю резу-ей сил
 поверх-го натяжения, действ-я
 вдоль границы соприкосн-я
 жидкости с поверх-ю капилляра.

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{-- формула Лапласа}$$

Формула Лапласа свид-т о
 том, что дополн-е давление
 кривой поверхн-ой пленки
 прямо пропорц-но каждо-му
 поверх-го натяжения и обратно
 пропорц-но радиусу ее кривизны.

4. Фазовый переход - процесс перехода веще-ства из одного состояния в другое

Фаз-е переходы I рода сопровож-даются поглощением или выделением теплоты. $T = \text{const}$, изменение энтропии.

Фаз-е переходы II рода не связаны с поглощением или выделением теплоты и изменения объема.

Харак-ся поведением V и T при изменении температуры.

Температура Кюри.

Предельно доп-я температура, выше которой ферромагнит-й материал теряет свои магнит-е свойства и станов-ся парамагн-м - точка Кюри.

Тем-я Кюри для каждого материала имеет опред-е значения.

$$\frac{J_p}{J_f} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

или $\frac{J_T}{J_p} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}$

1. Лед не плав.

2. Вода, охладив-я до 14 градусов по Цельсию, обладает наибольшей плотностью \Rightarrow опуска-ся на дно.

3. Плохая теплопроводность воды приводит к выравниванию T по всей глубине.

5. Темпер-я кипения - T при которой давление насыщен-го пара жидкости начинает превышать внешнее давление на жидкость.

Парообр-е - свойство каплярной жидкости изменять свое агрег-е состояние и превр-ся в пар.

Конденсация - явление превращ-я пара в жидкость.

Кристаллизация - процесс
выделения твердой фазы в
виде кристаллов из растворов
или расплавов, протекающий
без участия химических реакций