

Явления на границе раздела газа, жидкости и твердого тела

Капиллярные явления. Различные переходы первого и второго рода.

Диспаратив состояния. Критические явления при фазовых переходах.

Агрегатные состояния

Если газы TC образуются различными веществами, то на границах раздела эти газы могут быть явлены с протеканием химических реакций.

Если — один и тот же вещество, то переход через границы не сопровождается хим. реакциями, но при этом состояние вещества может измениться.

Одно и то же вещество может находиться в состоянии, отличающемся друг от друга по своим фазовым свойствам, в первую очередь механическим свойствам. Такие состояния наз. агрегатными состояниями: твердое, жидкое, газообразное, плазма (сильно ионизированный газ с высокой относительной концентрацией заряженных частиц, который в целом электрически нейтрален). Специальные: нейтральная жидкость и вырожденная плазма.

Твердое, жидкое и газообразное состояния веществ различаются по физическим свойствам и молекулы, из которых эти вещества состоят.

Газ, жидкость: молекулы совершают хаотическое беспорядочное движение.

Твердое в-во: упорядоченное движение около постоянного равновесия.

В жидком, в отличие от газа, расстояние между молекулами сравнимо с их размерами и потенциальная энергия взаимодействия молекул сравнима по величине с кинетической энергией их теплового движения. Тепловое движение молекул жидкости задерживается по сравнению с молекулами газа. Т.е. потенциальная энергия взаимодействия молекул жидкости не позволяет им сохранять свободной молекулярной структуры, но в жидком состоянии наблюдается некоторое упорядоченное положение близлежащих молекул (ближний порядок), в отличие от твердого кристаллического тела (дальний порядок — упорядоченная молекулярная структура — кристаллическая решетка). Поэтому жидкость имеет форму сосуда.

Аморфные тела занимают промежуточное положение между кристаллическими телами и жидкостями. Для них характерно долговременное сохранение формы, но при этом их атомы не образуют упорядоченную кристаллическую структуру.

Механические свойства твёрдых кристаллов зависят и от особенностей кристаллов, но у них, как и у жидкого тела, характерны также анизотропные свойства. Далее возможно у б-в. с доминирующими кристаллическими молекулами. Молекулы твёрдых кристаллов могут находиться либо в состоянии перемещения, либо при этом быть ориентированы в пространстве. Анизотропные свойства кристаллов особенно проявляются в их оптических свойствах, что позволяет использовать их в ~~оптических~~ оптических приборах для формирования излучения.

Особенно и роль на априорном состоянии могут совершаться немаловажные процессы по своим б-вам состоянием веществ и роли их б-ва.

Условия равновесия фаз

Макроскопическая замкнутая система (б-ва), состоящая из однородных физико-химических веществ, наз. фазой.

Если система однородна во всех точках, то такая ТС будет однородной, если — из фаз (и более) — гетерогенной (или многофазной) ТС.

Насколько в равновесии ТС не обязательно фазы будут представлять собой однородную систему, но они будут однородными.

В состоянии равновесия может находиться система, состоящая из нескольких различных фаз, пространственно разделённых не изменяющимися со временем границами раздела фаз.

Если через эти границы не происходит макроскопический перенос, а сами фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия, то такая ТС будет находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Тепловое равновесие: $T_1 = T_2 = T$

Механическое равновесие:

$$p_2 = p_1 + \Delta p_{12},$$

где Δp_{12} — дополнительное давление, возникающее между фазой и границей.

Если площадь границы раздела фаз мала, то $\Delta p_{12} \approx 0$ и то условие может быть удовлетворено равенством давлений во обе стороны границы раздела фаз: $p_2 \approx p_1 \approx p$.

Когда основным параметром системы является температура и давление, для описания системы применяется термодинамический потенциал Гиббса.

$$G = U + pV - TS$$

Уравнение термодинамического потенциала наз. уравнение Гиббса химический потенциал Гиббса зависит от фазы ГС и массы той фазы

$$\underline{\psi(p, T) = \frac{G(p, T)}{m}}$$

При фазовых превращениях масса из фаз ади. системы с переменным малой.

Для установившегося равновесия многофазной системы одного и того же ψ -ва, необходимо равенство макроскопического переноса массы этого ψ -ва из одной фазы в другую. Возникновение парной ψ -ва через границы разных фаз возможно при наличии разности значений химического термодинамического потенциала $\psi(p, T)$ (или экв. потенциал $\mu(p, T)$) с разных сторон отнесенных от границ.

Состояние термодинамического равновесия системы, состоящей из 2х фаз, находящихся при одинаковых значениях p и T , масса из которых имеет массы m_1 и m_2 , хар-ся минимумом термодинамического потенциала:

$$\underline{G(p, T) = m_1 \cdot \psi_1(p, T) + m_2 \cdot \psi_2(p, T)},$$

где $\psi_1(p, T)$ и $\psi_2(p, T)$ - функции термодинамического потенциала 1-ой и 2-ой фаз соответственно.

Т.к. $m = m_1 + m_2$ - константа, то по условию экстремума условия экстремума при изменении массы фаз.

Если масса 1-ой фазы уменьшается на Δm , то возрастает масса 2-ой фазы на Δm :

$$\underline{G(p, T) = (m_1 - \Delta m) \cdot \psi_1(p, T) + (m_2 + \Delta m) \cdot \psi_2(p, T)}$$

Если $\psi_1 > \psi_2$, то $\min G(p, T)$ - при равенстве нулю массы 1-ой фазы

Если $\psi_1 < \psi_2$, то - вторая фаза.

В обоих случаях система переходит в однофазное состояние и условие равновесия 2х фаз нарушается

В заключение таким образом, при установившемся равновесии 2х фаз необходимо предобладание равенства химических термодинамических потенциалов:

$$\underline{\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)}$$

Может быть предположено также:

$$\underline{p = p(T)}$$

Оценивает какое-либо равновесие фаз

Если граница раздела жидкой и газовой — чистая поверхность

Если граница раздела жидкой и твердой тел — чистое вещество

Однако производные потенциалов в равновесных фазах могут быть различными.

1. Если

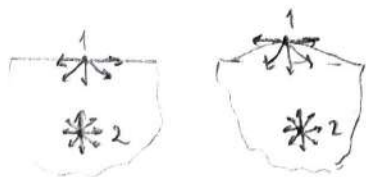
$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)_T,$$

то такое фазовое превращение наз. фазовым переходом I-ого рода (испарение или возгонка спирта при их сдвиге температуры).

2. Если при фазовом превращении первые производные одинаковы, а вторые производные различны, то такое превращение наз. фазовым переходом второго рода (температура не изменяется и не повышается, происходит скачкообразное изменение теплоемкости, температурного коэффициента и магнитности β -коэф.).

Явление на границе раздела газа, жидкой, твердой тел.

Поверхность жидкой фазы имеет границу — пробит имеет минимальную энергию. Это связано с воздействием на поверхность жидкой мех. сил, стремящихся уменьшить площадь этой поверхности. Указанный слой наз. поверхностным натяжением



Менее молекулы жидкой фазы имеют большую энергию.

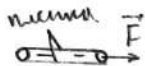
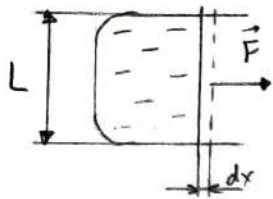
На молекулы на поверхности жидкой (1) действует неравномерная результирующая

или со стороны соседних молекул жидкой, стремящихся сократить их длину. Для молекул в жидкой (2) она равна 0.

Если изменить форму поверхности жидкой, то придется совершить положительную работу против межмолекулярных сил.

$$\delta A' = \sigma \cdot dS$$

где σ — поверхностное натяжение нити (Н/м)



Нити тонкая, масса нити незначительна, поэтому на нити содействует только поверхностное натяжение.

При равномерном перемещении нити по поверхности с силой F на расстоянии dx , площадь поверхности нити увеличивается на $dS_{\text{нов}}$

$$dS_{\text{нов}} = 2L \cdot dx$$

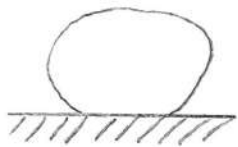
Тогда:

$$\delta A' = F dx = \sigma \cdot dS_{\text{нов}} = \sigma 2L dx$$

Отсюда:

$$F = 2\sigma L$$

В случае, когда нити одна нити нити для поверхностного натяжения равна $F = \sigma L$.



Капиллярность на поверхности твердого тела.

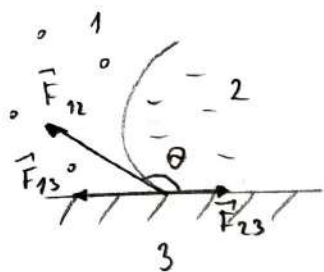
Три границы раздела между фазами:

- газ — жидкое,
- жидкое — твердое тело,
- газ — твердое тело.

Поведение капли жидкостью определяется значениями поверхностного натяжения на указанных границах раздела.

Если сила пов. натяжения на границе раздела жидкости и газа будет стремиться кривая капли сферической формы, то поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и твердого тела больше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела. (смачивание жидкостью твердого тела жидкостью).

Форма капли будет определяться соотношением сил поверхностного натяжения и силы тяжести. Если капля большая, она растекается по поверхности, если маленькая — стремится к сферической форме. Если поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и твердого тела меньше поверхностного натяжения на границе раздела газа и твердого тела, то капля приобретает чашеобразную форму, когда уменьшится площадь поверхности границы раздела газ — твердое тело, то есть будет растекаться по поверхности (смачивание жидкостью твердого тела).



dL - элемент контура, образующего пересечение
3-х пространственных фаз: жидк. жидк. 1, твердого 2,
твердого жидк. 3.

$$\vec{F}_{12} + \vec{F}_{13} + \vec{F}_{23} = 0$$

$F_{12} = \sigma_{12} dL$, $F_{13} = \sigma_{13} dL$, $F_{23} = \sigma_{23} dL$, где σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} - поверхностные
напряжения на соответствующих пространственных разделах
Условие равновесия в форме векторного уравнения

$$\sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23} - \sigma_{13} = 0$$

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

Равновесие мениска на поверхности жидкого тела соответствует
известно определенному углу θ , который наз. краевым углом
($\theta \in [0, \pi]$)

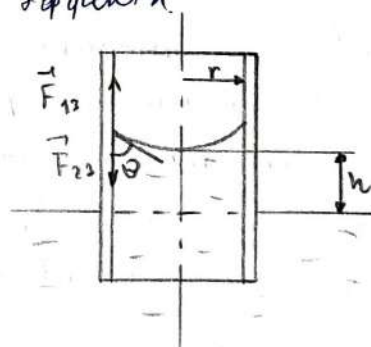
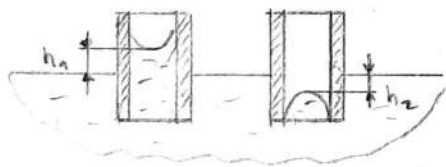
При $\theta = 0$ - элемент полностью смачиваем

При $\theta = \pi$ - элемент полностью не смачиваем

При $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ - частичное смачивание

При $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$ - частичное не смачивание

Элемент смачиваемый (или не смачиваемый) жидкостью имеет мениск
выпуклый и вогнутый капиллярного эффекта



Капиллярность жидк. тонкая трубка, вставленная в жидк. с мениском.

Капиллярный эффект зависит от того, во что вставляется от того, смачивается жидкостью стенка капилляра или нет, форма мениска на поверхности жидкости приобретает соответственно выпуклую или вогнутую форму (мениск). В первом случае падение уровня жидкости уменьшается по сравнению с уровнем в открытом капилляре. А во втором - то же самое возмущение во вогнутом и выпуклом уровне жидкости в капилляре по отношению к

есть только 6 слоев.

Угловые напряжения мусора в направлении

$$\underline{F_{13} - F_{23} = mg}$$

$F_{13} = \sigma_{13} L$, $F_{23} = \sigma_{23} L$, где L - суммарная ширина мембран.

Масса мусора в направлении $m = \rho V$.

Для углового напряжения мусора радиус r ; $L = 2\pi r$.

$$\underline{V = \pi r^2 h, \text{ тогда}}$$

$$\underline{(\sigma_{13} - \sigma_{23}) 2\pi r = \rho \pi r^2 h g}$$

Но $\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta$, где σ_{12} - хол. напряжение на границе раздела газа и мусора.

Тогда высота покрытия мусора в направлении

$$\underline{h = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{\rho g r}}$$

На угловом покрытии существует давление $p_0 = p_1 + \rho g h$, где

p_1 - давление под мембраной.

Дополнительное давление, возникающее из-за давления поверхностного мусора

$$\underline{p_0 - p_1 = \rho g h = \rho g \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{\rho g r} = \frac{2\sigma_{12} \cos \theta}{r}}$$

Радиус мембраны $R = \frac{r}{\cos \theta}$, то

$$\underline{\Delta p = \frac{2\sigma_{12}}{R}}$$

формула Лапласа

В мусоре есть поверхность имеет произвольную форму и характер

2-е из заданных параметров R_1 и R_2 , то получаем

обобщенная формула Лапласа

$$\underline{\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}$$

Фазовые переходы первого рода

Для описания фазового перехода 1-ого рода необходимо определить $p = p(T)$, то есть форму кривой равновесия 2-х фаз.

Пусть при p_0 и T_0 из 1-ой фазы 2-ой фазой идет непрерывное кол-во вещества Q_1 , происходит переход массы l -ва, массы M , из первой фазы во вторую. Т.к. рассматриваемый переход является равновесным, то $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Удельный объем, определенный как отношение объема фазы к ее массе для первой фазы равен V_1 , и для второй V_2 . Кол-во l -ва массы M занимает в 1-ой фазе объем $V_1 = V_1 M$, а во 2-ой - объем $V_2 = V_2 M$.

Фазовые переходы первого рода характеризуются некоторой конечной величиной фазового перехода:

$$\underline{q = \frac{Q}{M}}$$

Т.к. производная конечная термодинамического потенциала для объема фаз 1 и 2 не имеет скачка, то при изменении параметров на малые величины dp и dT

$$\underline{d\varphi_1(p, T) = d\varphi_2(p, T) \text{ или } -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp,}$$

где s_1 и s_2 - удельные энтропии. Откуда

$$\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{V_2 - V_1}}$$

Т.к. $s_2 - s_1 = \frac{q_{12}}{T}$, то

$$\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2 - V_1)}}$$

Упр-е Клапейрона-Клаузиуса.

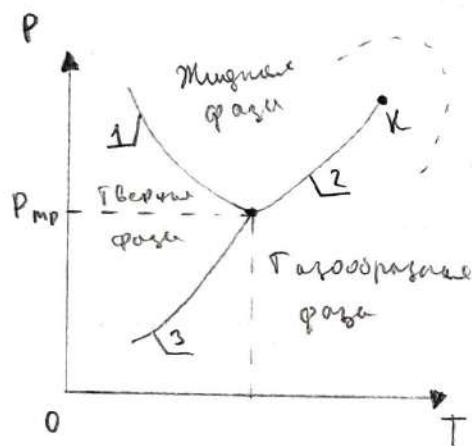
Это позволяет определить производную давления от температуры при равновесии фазовом переходе первого рода в зависимости от удельной энергии перехода, его температуры и удельных объемов начальной и конечной фаз.

Знаки производной $\frac{dP}{dT}$ зависят от соотношения функций объема фаз.

Если при повышении внешнего давления вещество переходит в более плотное состояние, то сопровождается уменьшением объема: $V_2 < V_1$, то $\frac{dP}{dT} > 0$. Поэтому при таком переходе повышение температуры приводит к увеличению температуры кипения. Аналогичная зависимость наблюдается и при плавлении большинства веществ.

Иногда наблюдается обратное, для которых плавление сопровождается увеличением объема: $V_2 > V_1$. Например, вода, которая при переходе из замерзшего состояния в жидкое увеличивается до жидкого объема ($P_0 > P_1$). Для таких 1-й вариант не подходит. Температура плавления при повышении давления.

Диаграммы состояния.



Диаграмма, построенная в переменных P, T , наз. диаграммой состояния.

Рассмотрим участок TC , который в равновесии находится между жидкой и газовой фазами при фазовом равновесии по физическим свойствам 1-й.

Условие равновесия:

$$\underline{\psi_1(P, T) = \psi_2(P, T) = \psi_3(P, T)}$$

Получили систему из 2-х уравнений 2-х переменных:

$$\underline{\psi_1(P, T) = \psi_2(P, T)}, \quad \underline{\psi_2(P, T) = \psi_3(P, T)}$$

Решение этой системы дает определенные значения $P_{тр}$ и температуры $T_{тр}$, при которых три фазы могут сосуществовать одновременно.

Вот и мы диаграмму состояния в переменных P и T , соответствующая указанным значениям P и T , наз. тройной точкой.

В этой точке пересекаются кривые плавления 1, разделяющая твердую и жидкую фазы, кривая испарения 2, разделяющая жидкую и газообразную фазы, и кривая возгонки 3, разделяющая твердую и газообразную фазы.

В т.к. различают только жидкую и газообразную фазы.

Если фазовый переход осуществляется в одну сторону, то...

то пересечение с прямой испарения не происходит и фазовое превращение происходит путем непрерывных изменений без образования границ раздела фаз.

Для однородного вещества в равновесии с окружающей средой могут находиться не более 3^х фаз. Это означает, что две равновесные системы могут сосуществовать только тогда, в которых имеются три фазы в-ва. Тогда, в которых могут быть одновременно сосуществовать более 3^х фаз, не реализуется.

В-во в 3^х различных агрегатных состояниях может находиться и при значениях p и T , не соответствующих тройной точке. Но такое состояние не явл. равновесным, и имеет характер неустойчивого перехода 1-ли из 1-го фазы в другую.

Вя твердые в-ва имеют несколько фазовых состояний, обусловленных различными пространственными модификациями, структурно отличающимися между собой. Существуют тройные точки, в которых могут одновременно находиться в равновесии три фазы, 2 из которых — твердое тело, а одна либо жидкая, либо газообразная. У некоторых в-в тройные точки наблюдаются при равновесии 3^х различных пространственных модификаций.

Об-во в-ва имеет несколько пространственных модификаций наз. полиморфизмом.

Фазовый переход из одной пространственной модификации в другую наз. полиморфным превращением.

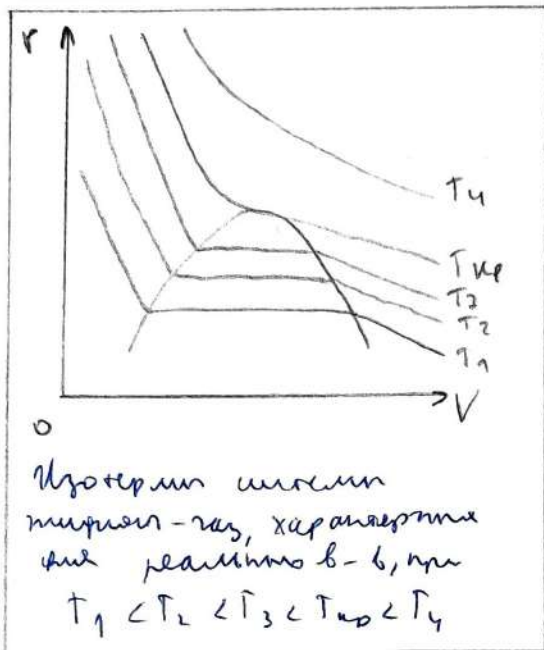
Метастабильное состояние — состояние, при котором одна фаза существует в области температур и давлений другой фазы.

Метастабильные состояния имеют типично-различные формы волатильных пар, жидких и кристаллических испарений. (полностью тем-ра плотности насыщенного пара P и при некоторой тем-ре плотности пара становится равной плотности жидкости. При дальнейшем росте тем-ры поверхностное натяжение обращается в нуль.

Температура, при которой это происходит, наз. тем-рой абсолютного кипения. При этом исчезает различие между жидкостью и газообразной фазой, и кристаллическая

заполняются приращением объема.

Состояния, которые характеризуются определенными значениями $T_{кр}$, $P_{кр}$ и $V_{кр}$, наз критическими состояниями.



Горизонтальный участок изотермы, соответствующий сосуществованию жидкой и газообразной фаз, с ростом температуры уменьшается.

Точка, где линия горизонтального участка обращается в точку и есть критическая точка, а соответствующая ей температура - критическая температура $T_{кр}$.

Между твердым телом и жидкостью существует принципиальный разрыв. Твердое тело обладает упорядоченностью, жидкое - нет.

В жидком состоянии, в отличие от твердого, возможны фазовые переходы, обусловленные изменением кристаллической решетки \Rightarrow не может существовать непрерывного перехода из жидкого в твердое состояние, и критическая точка для кристаллизации не существует.

При переходе жидкого в первое состояние может наблюдаться неустойчивое состояние - переходная жидкость.

Кристаллы возникают и растут с выделением значительного количества тепла. Это означает, что в-ва отбрасывают при сжатии и абсолютного нуля температуры.

Фазовые переходы второго рода

Примером фазового перехода второго рода является переход жидкого $He I$ в жидкий $He II$ при температуре 2,2 К и ниже. С этим фазовым переходом связано появление явления сверхтекучести, возникающей в $He II$. Другим примером являются и полупроводники, где $He II$ может проникать даже через очень узкие каналы.

К фазовым переходам II-го рода относятся также переходы некоторых в-в в сверхпроводящее состояние при низких температурах. Такой переход сопровождается падением до нуля электрического сопротивления сверхпроводника.

При фазовом переходе в парамагнит в-во
изменяется температурный образ в том смысле
в-во. Поэтому
при фазовом переходе в -во парамагнитного
металлического состояния, характерного для фазового перехода
в первом роде.

Криволинейное явление в фазовых переходах.

При приближении к критической точке при фазовом переходе типично-газ, наблюдается резкое возрастание флуктуаций, что приводит к неограниченному увеличению второго производного удельного термодинамического потенциала. Указанные аномально большие флуктуации являются основой теории изотопов, теории неслучайности света и т.д., а также в квантовой механике, теории неслучайности и т.д.

Происхождение при таких переходах явление получить
название критических элементов. В малой окрестности
критических точек изменение параметров, характер излучения
первоначально имеет с-ва в-ва, описываемые степенными
зависимостями

$f(x) \sim |x|^2$

Их малая величина \times означает большой температурный и кинетический потенциал:

$$X = \frac{T - T_{up}}{T_{np}}$$

a) Konzentration ist ein wichtiger Faktor für die Produktivität.

Интегрально-дифференциальное представление функции применяется
интервал для разности значений функции между собой.
Новый способ измерения для разности переменной
величины, основанный на, установлении соотношения,
позволяющее определить значение одной величины через
изменения другой.

Консольные вопросы

1. Формула Леннарта-Джонса

$$U(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6},$$

где a, b - константы

r - расстояние между молекулами

$U(r)$ - потенциальная энергия взаимодействия между молекулами.

Энергия межмолекулярного взаимодействия можно рассмотреть как сумму двух составляющих - энергии притяжения и энергии отталкивания. Часто эту энергию приблизительно описывает формула Леннарта-Джонса. (+ см конспект лекции)

2. Макроскопическая характеристика (в-ва), определяющая однородный физико-химический состав, наз. фазой

γ -е, характеризующее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии, наз. правилем фаз Гиббса.

Число степеней свободы равняется $TC(C)$, на которое из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы (K) минус число фаз (Φ) плюс 2 :

$$C = K - \Phi + 2.$$

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз системы. Однако в формуле поданы внешние принятые допущения о том, что из внешних факторов только P и T влияют на состояние равновесия в системе.

В общем случае:

$$C = K - \Phi + n,$$

где n - число факторов, определяющих состояние.

(+ см конспект лекции)

3. Формула Лапласа

$$P_2 - P_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Дополнительное давление ΔP под изогнутой поверхностью твёрдого вещества действует на поверхность падающей

Контрольные вопросы.

1. Формула Лепарта-Омонда.

$$U(r) = \frac{a}{r^{12}} +$$

Впра

прямю пропорційною позитивному поверхневому натяженню σ ,
обратно пропорційною разности приближен модных фаз
взявши перпендикулярных сечений в центре точки поверхности и
направлено в сторону вакуума (и центру кристалла).

4. Переход в. в. из одной фазы в другую наз фазовым переходом (+ см. компонент системы)

Пределом точечная температура, выше которой атомная магнитная
материя теряет свои магнитные св-ва и становится парамаг-
нетиком, наз. температурой Кюри

Зр. е. Клапейрона - Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{V_2 - V_1}{T(V_2 - V_1)}$$

Теплая вода, охлаждаясь становится более плотной, и, следовательно,
опускается на дно. Но этот процесс прекращается только до отметки
 4°C , далее вода начинает опять расширяться и становится менее
плотной. Таким образом, в точке кризиса к кристаллизации
холодная вода опускается на поверхность, а теплая вода
остается на дне. Вода в верхнем слое водоема превращается в
лед, плотность которого меньше плотности воды, из-за
чего лед продолжает плавать на поверхности воды.

5. Температура, при которой образование паров начинается происходит не только со свободной поверхностью жидкости, но и изнутри жидкости, наз. температурой кипения.

Точка росы — температура, до которой должен охладиться воздух, чтобы
находящийся в нем водяной пар достиг состояния насыщения
(при данной влажности воздуха и неизменном давлении).

Центры парообразования — отдельные точки поверхности паровла, в которых
зарождается паровые пузырьки.

Центры кристаллизации — зародки твердой фазы в растворе, из ко-
торых вырастают кристаллы

Центры конденсации — отдельные точки в воздухе, в которых образуются
капли.