

# Семинар Семинар 5. Фазовые переходы

Клименок Кирилл Леонидович

01.03.2022

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Зависимость термодинамических потенциалов от числа частиц. Химический потенциал

Мы рассмотрели системы с фиксированным числом частиц, но в реальности это может быть переменный параметр для системы. Тогда логично для начала разбить все известные нам термодинамические функции на экстенсивные (зависящие от числа частиц явно, например объем или энтропия) и интенсивные (независимые от числа частиц, такие как давление или температура). Записав таким образом зависимость от числа частиц для известных термодинамических функций получим:

$$U(S, V, N) = Nu\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right); G(T, P, N) = Ng(T, P)$$

Как мы видим удобно становится работать с энергией Гиббса, так как для нее достаточно поделить всю энергию на число частиц и не заморачиваться с внутренними зависимостями. Эту величину и называют химическим потенциалом:

$$\mu = \frac{G}{N} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V}$$

Его физический смысл — энергия, которая добавится в систему, если увеличить число частиц на одну.

### 1.2 Фазовые равновесия. Уравнение Клайперона-Клаузиуса

Введем определение фазы: физически однородная макроскопическая часть системы, отделенная от остальных границей раздела. Если 2 фазы находятся в равновесии, то нам необходимо, чтобы у них были одинаковы температуры (термическое равновесие), давления (механическое равновесие) и химические потенциалы. Последнее условие берется из того, что потенциал Гиббса стремится к минимуму в равновесии, что достигается только при равенстве химических потенциалов обеих фаз.

На основе этого равенства в зависимости от температуры и давления можно вывести уравнение Клайперона-Клаузиуса для описания равновесия:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q}{T\Delta v}$$

Применяя его для различных пар фаз, например «жидкость - пар» или «жидкость - твердое тело» можно получить фазовую диаграмму в координатах  $(P, T)$  где решения этого уравнения соответствуют линиям существования обеих фаз. Также есть и тройная точка, где все 3 фазы могут существовать вместе. Для воды давление в тройной точке 600 Па, а температура 0.01 градус Цельсия.

На лекции мы вывели зависимость давления равновесия «жидкость - пар» от температуры:

$$P = P_0 \exp \left[ -\frac{\Lambda}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

## 2 Практическая часть

### 2.1 Задача 0.13

**Условие** Молярная теплота парообразования воды в точке кипения при  $T = 373$  К равна  $\Lambda = 40.7$  кДж/моль. Считая водяной пар идеальным газом, найти разность молярных внутренних энергий жидкой воды (индекс  $l$ ) и водяного пара (индекс  $v$ ) при данной температуре.

**Решение** Идейно задача предельно простая: надо записать первое начало термодинамики и все.

$$\Lambda = T(s_v - s_l) = (u_v - u_l) + P(v_v - v_l)\Delta u \approx \Lambda - Pv_v = \Lambda - RT = 37.6 \text{ кДж/моль}$$

На что еще стоит обратить внимание: оказывается, теплота фазового перехода это ни что иное как и энтальпия фазового перехода, что явно видно в первом равенстве. Этим можно пользоваться и дальше.

### 2.2 Задача 11.16

**Условие** В закрытом сосуде с объемом  $V_0 = 5$  л находится 1 кг воды при температуре  $T = 373$  К. Пространство над водой занято насыщенным водяным паром (воздух выкачан). Найти увеличение массы насыщенного пара  $\Delta m$  при повышении температуры системы на  $\Delta T = 1$  К. Удельная теплота парообразования  $\lambda = 539$  кал/г. *Указание.* Пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара

**Решение** Идея того, что происходит в задаче: мы нагреваем воду, она начинает испаряться и увеличивает давление. Это увеличение давления увеличивает температуру фазового равновесия и все. Что тут можно записать? Уравнение Клайперовна-Клаузиуса, считая, что все изменения малы:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\lambda P}{RT^2}$$

и уравнение состояния идеального газа для пара:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

Как наши идеальный газ будет реагировать на изменение температуры давления и массы? Очень просто — надо всего лишь продифференцировать уравнение состояния:

$$\Delta PV = \frac{\Delta m}{\mu} RT + \frac{m}{\mu} R \Delta T \Rightarrow \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta T}{T}$$

Из первого вытащим относительное изменение давления и подставим в соотношение для относительных изменений:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\lambda \Delta T}{RT^2} \Rightarrow \Delta m = m \frac{\Delta T}{T} \left( \frac{\lambda}{RT} - 1 \right) = \frac{\mu PV}{RT^2} \left( \frac{\lambda}{RT} - 1 \right) = 0.08 \text{ г}$$

### 2.3 Задача 11.34

**Условие** Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре 273 К и атмосферном давлении. Как изменится температура льда, если его адиабатически сжать до давления  $\Delta P = 100$  атм? Какая доля льда  $\Delta m/m$  при этом расплавится? Удельные объемы воды  $v_w = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ , льда  $v_i = 1.09 \text{ см}^3/\text{г}$ . Теплоемкости воды и льда связаны соотношением  $c_i \approx 0.6c_w$ .

**Решение** Здесь мы начинаем с того, что рассчитаем изменение температуры льда при изменении давления. Это делается опять через уравнение Рлайперона-Клаузиуса:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{q}{T(v_w - v_i)} \Delta T = \frac{\Delta PT}{q}(v_w - v_i) = -0.72 \text{ К}$$

Теперь разберемся с массой, которая расплавилась. Весь лед охладился и соответственно выделил тепло, которое и растопило часть льда. Запишем баланс энергии:

$$\Delta m = c_i m \Delta T \frac{\Delta m}{m} = \frac{c_i \Delta T}{q} = 0.005$$

### 2.4 Задача 11.74

**Условие** Молярная энтропия жидкого гелия-3 при низких температурах меняется по закону  $S_l = RT/\theta$ , константа  $\theta = 0.46 \text{ К}$  при давлениях, близких к 30 атм. Энтропия одного моля твердого гелия при этих условиях не зависит от температуры и равна  $S_s = 0.7R$ . Зная, что при  $T_1 = 0.25 \text{ К}$  гелий-3 затвердевает при давлении  $P_1 = 29 \text{ атм}$ , найти давление, когда он затвердевает при  $T = 0.1 \text{ К}$ . Разность молярных объемов жидкого и твердого гелия-3 при этих температурах  $\Delta V = V_l - V_s = 1.25 \text{ см}^3$ .

**Решение** Тут опять все традиционно: пишем уравнение Клайперона-Клаузиуса и радуемся жизни:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} = \frac{RT/\theta - 0.7R}{\Delta V}$$

Это выражение можно проинтегрировать и получить явную зависимость давления от температуры для фазового перехода:

$$dP = \frac{RT/\theta - 0.7R}{\Delta V} dT \Rightarrow P = P_1 + \frac{R}{\Delta V} \left( \frac{T^2 - T_1^2}{2\theta} - 0.7(T - T_1) \right) \approx 32 \text{ атм}$$

### 2.5 Задача 12.51

**Условие** Вода без примесей нагревается до температуры  $t = 101^\circ\text{C}$  при внешнем давлении  $P_0 = 1 \text{ атм}$ . Оценить минимальный размер песчинки, которая при попадании в воду вызовет вскипание воды. Коэффициент поверхностного натяжения воды  $\sigma = 588 \text{ эрг}/\text{см}^2$ , удельная теплота парообразования  $\lambda = 2.26 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ , удельный объем водяного пара  $v_v = 1.7 \text{ м}^3/\text{кг}$  при  $t_0 = 100^\circ\text{C}$ .

**Решение** Тут опять все просто: мы говорим, что появляется пузырек внутри которого должен быть насыщенный водяной пар, но из-за искривленной поверхности давление в нем отличается от обычного. Оно отличается на величину  $\Delta P = 2\sigma/r$ , что можно использовать в уравнении Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\lambda}{Tv_v} \Rightarrow \frac{2\sigma}{r} = \frac{\lambda}{Tv_v}(t - t_0) \Rightarrow r = \frac{2\sigma v_v T}{\lambda(t - t_0)} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}$$

## 2.6 Комментарии к задачам из задания

**Задача 11.16** Решена

**Задача 11.29** Почти один в один повторяет 11.16

**Задача 11.34** Решена

**Задача 11.74** Решена

**Задача 11.78** Опять уравнение Клайперона-Клаузиуса

**Задача 12.48** Перепад давления обусловлен кривой поверхностью, о чем мы кратко говорили на лекции.

**Задача 12.51** Решена

**Задача Т5** Идея очень похожа на 11.16 и 11.29, но там вода и лед, что заставляет использовать сжимаемости.