

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.К. ЧЕРЕПАНОВА

ФИЗИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Часть I

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Учебно-методическое пособие

НОВОСИБИРСК
2019

УДК 536.7(075.8)
Ч-467

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук, доц. *С.А. Стрельцов*
канд. физ.-мат. наук *О.С. Дутова*

Работа подготовлена на кафедре общей физики и утверждена
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебно-методического пособия.

Черепанова В.К.

Ч-467 Физика фазовых превращений: учебно-методическое пособие в 2 ч. / В.К. Черепанова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019.

ISBN 978-5-7782-3814-5

Ч. 1: Термодинамика фазовых равновесий. – 31 с.

ISBN 978-5-7782-3815-2

Пособие представляет собой первую часть вводного курса в физику фазовых превращений. Весь изложенный материал не выходит за пределы математических и естественнонаучных познаний студентов младших курсов. Рассмотрена термодинамика фазовых равновесий, даны базовые понятия термодинамики: термодинамические потенциалы, условия устойчивости различных термодинамических состояний. Особое внимание уделено поверхности раздела двух жидких фаз и поверхности жидкость–твердое. Описана термодинамика поверхностного натяжения, объяснены условия смачивания и несмачивания, рассмотрены капиллярные явления, получена формула Лапласа.

Рекомендовано для студентов I и II курсов МТФ специальностей 18.03.01, 18.03.02, 22.03.01, 28.03.02, 29.03.04. Также может быть полезно для студентов старших курсов технических специальностей.

ISBN 978-5-7782-3815-2 (Ч. 1)
ISBN 978-5-7782-3814-5

© Черепанова В.К., 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В основе термодинамики лежит несколько эмпирических законов, связывающих различные виды энергии воедино. Характерной особенностью термодинамических уравнений является то, что при их выводе не делается никаких допущений относительно механизма происходящих процессов и природы веществ, участвующих в этих процессах. Поэтому термодинамика дает общий метод решения различных задач. Рассмотрим фазовые равновесия, используя этот метод.

Все расчеты в термодинамике основываются на использовании функций состояния, называемых *термодинамическими потенциалами*. Каждому набору независимых параметров соответствует свой термодинамический потенциал. Изменения потенциалов, происходящие в ходе каких-либо процессов, определяют совершаемую системой работу либо получаемое системой тепло [1].

1.1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Выражение первого начала для обратимого процесса можно представить в виде

$$dU = TdS - PdV, \quad (1.1)$$

где U – внутренняя энергия, T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объем.

Отсюда

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

где в качестве так называемых естественных переменных для потенциала U выступают переменные S и V .

Из соотношения $\delta Q = dU + \delta A$, где Q – теплота, A – работа, следует, что в случае, когда тело не обменивается теплом с внешней средой, совершаемая им работа равна

$$\delta A = -dU$$

или в интегральной форме

$$A = U_1 - U_2 \text{ (нет теплообмена)}. \quad (1.2)$$

Таким образом, при отсутствии теплообмена с внешней средой работа равна убыли внутренней энергии тела.

При постоянном объеме

$$\delta Q = dU.$$

Следовательно, теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

1.2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Согласно формуле (1.1) работа, производимая телом при обратимом изотермическом процессе, может быть представлена в виде

$$\delta A = -dU + TdS = -d(U - TS).$$

Функцию состояния

$$\Psi = U - TS, \quad (1.3)$$

называют *свободной энергией* тела или *энергией Гельмгольца*.

Отсюда следует, что при обратимом изотермическом процессе работа равна убыли свободной энергии тела:

$$\delta A = -d\Psi$$

или

$$A = \Psi_1 - \Psi_2 \text{ (} T = \text{const, обратимый)}. \quad (1.4)$$

При изотермических процессах свободная энергия играет ту же роль, что внутренняя энергия при адиабатических процессах. Заметим,

что формула (1.2) справедлива как при обратимых, так и при необратимых процессах. Формула же (1.4) справедлива только для обратимых процессов.

Продифференцируем выражение (1.3):

$$d\Psi = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT.$$

Естественными переменными для свободной энергии являются T и V :

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T = -P.$$

Запишем неравенство Клаузиуса в виде $TdS \geq \delta Q = dU + PdV$ и разделим его на dt (t – время):

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt}. \quad (1.5)$$

Если температура и объем остаются постоянными, то соотношение (1.5) может быть преобразовано к виду

$$\frac{d(U - TS)}{dt} = \frac{d\Psi}{dt} \leq 0 \quad (T = \text{const}, V = \text{const}).$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и объеме, сопровождается уменьшением свободной энергии тела. По достижении равновесия Ψ перестает меняться со временем. Таким образом, при неизменных температуре и объеме равновесным является состояние, для которого *свободная энергия минимальна*.

1.3. ЭНТАЛЬПИЯ

Если процесс происходит при постоянном давлении, то количество получаемого телом тепла можно представить следующим образом:

$$\delta Q = dU + PdV = d(U + PV). \quad (1.6)$$

Функцию состояния

$$H = U + PV \quad (1.7)$$

называют *энтальпией* или *тепловой функцией*.

Из формулы (1.6) и (1.7) вытекает, что количество тепла, получаемого телом в ходе изобарического процесса, равно

$$\delta Q = dH \quad (1.8)$$

или в интегральной форме

$$Q = H_2 - H_1.$$

Дифференцирование выражения (1.7) с учетом (1.1) дает

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

Значит, энтальпия есть термодинамический потенциал в переменных S и P . Его частные производные:

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

В соответствии с формулой (1.8) теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Итак, при постоянном давлении энтальпия обладает теми же свойствами, что и внутренняя энергия при постоянном объеме.

1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА

Так называется функция состояния, определяемая следующим образом:

$$G = H - TS = U + PV - TS.$$

Ее полный дифференциал равен

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT.$$

Следовательно, естественными переменными для функции G являются P и T . Частные производные этой функции равны:

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

Если температура и давление остаются постоянными, соотношение (1.5) можно записать в виде

$$\frac{d(U + PV - TS)}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (T = \text{const}, P = \text{const}).$$

Из этой формулы следует, что необратимый процесс, протекающий при постоянных температуре и давлении, сопровождается уменьшением термодинамического потенциала Гиббса. По достижении равновесия он перестает меняться со временем. Таким образом, при неизменных давлении и температуре равновесным является состояние, для которого термодинамический потенциал Гиббса минимален.

В таблице приведены основные свойства термодинамических потенциалов.

Основные свойства термодинамических потенциалов

Потенциал	Свойства
Внутренняя энергия $U = U(S, V)$	$U_1 - U_2 = A$ при $\delta Q = 0$ $U_2 - U_1 = Q$ при $V = \text{const}$
Свободная энергия $\Psi = \Psi(T, V)$	$\Psi_1 - \Psi_2 = A$ при $T = \text{const}$, обратимый $\Psi \rightarrow \min$ для равновесного состояния при $T = \text{const}, V = \text{const}$
Энтальпия $H = H(S, P)$	$H_2 - H_1 = Q$ при $P = \text{const}$
Термодинамический потенциал Гиббса $G = G(T, P)$	$G \rightarrow \min$ для равновесного состояния при $T = \text{const}, P = \text{const}$

1.5. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Изменение внутренней энергии системы может происходить, помимо сообщения ей теплоты или совершения работы, еще и в процессе массообмена. В более общей записи первое начало термодинамики для однокомпонентной системы имеет вид

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu dn,$$

где μdn – это изменение энергии системы за счет массообмена с внешней средой;

$$dU = TdS - pdV + \mu dn.$$

Отсюда следует, что

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

Эта величина называется **химическим потенциалом** и представляет собой *изменение энергии системы при изменении на единицу числа частиц системы при изохорно-изэнтропийном процессе*. Химический потенциал можно записать как частную производную по числу молей любого термодинамического потенциала при соответствующем процессе, но наиболее часто используют производную от энергии Гиббса при процессе с постоянными температурой и давлением:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}.$$

1.6. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ–БРАУНА

Рассмотрим принцип, сформулированный французским ученым Ле-Шателье (1850–1936) в 1884 г., и в расширенном виде – немецким физиком Брауном (1850–1918) в 1887 г. Этот принцип позволяет предвидеть *направление течения процесса* в системе, когда она выведена внешним воздействием из состояния устойчивого равновесия. *Принцип Ле-Шателье–Брауна* не является столь всеобъемлющим, как второе начало термодинамики. В частности, он не позволяет высказывать никаких количественных заключений о поведении системы. Необходимым условием применимости принципа Ле-Шателье–Брауна является наличие *устойчивости равновесия*, из которого система выводится внешним воздействием. Он не применим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например, к взрывам. Принцип Ле-Шателье–Брауна был сформулирован как обобщение знаменитого и всем хорошо известного электродинамического *правила Ленца* (1804–1865), определяющего направление индукционного тока. Оно гласит [2]: *если система находится в устойчивом равновесии, то всякий процесс, вызванный в ней внешним воздействием или другим первичным процессом, всегда бывает направлен таким образом, что он стремится уничтожить изменения, произведенные внешним воздействием или первичным процессом*.

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

2.1. ПРОЯВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул. Если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия, то эти силы действия в среднем уравниваются [2]. Если же молекула находится в приграничном слое, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, то появляется результирующая сила, направленная внутрь жидкости. Поэтому для извлечения молекулы из внутренних частей жидкости на ее поверхность требуется работа. *Работа, которую надо затратить, чтобы изотермически и квазистатически увеличить поверхность жидкости на единицу при сохранении ее объема неизменным, называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением* [2].

Изотермическая работа, как известно, равна убыли свободной энергии. Свободную энергию жидкости, на которую не действуют внешние силы, можно представить в виде

$$\Psi = \Psi_V + \Psi_F, \quad (2.1)$$

где Ψ_V – объемная составляющая свободной энергии, а Ψ_F – поверхностная. Первая составляющая пропорциональна объему, вторая – поверхности жидкости (при условии, что плоскость жидкости и ее температура поддерживаются постоянными). Разделить полную свободную энергию Ψ на указанные две части можно принципиально следующим образом. При увеличении объема жидкости (когда форма ее остается неизменной) отношение поверхности к объему убывает и в пределе обращается в нуль. Если объем жидкости V достаточно велик, то поверхностной частью свободной энергии можно полностью пренебречь и вычислить объемную плотность свободной энергии по формуле

$\psi_V = \Psi_V / V = \Psi / V$. Величина ψ_V не зависит от объема жидкости, а только от ее плотности и температуры. Если же объем жидкости невелик, то величина $\psi_V V$ уже не будет равна всей свободной энергии жидкости Ψ . Оставшаяся часть $\Psi - \psi_V V$ и даст величину поверхностной свободной энергии.

На основании определения, введенного выше, можно записать:

$$\Psi_F = \sigma F,$$

где F – площадь поверхности жидкости, а σ – поверхностное натяжение. Таким образом, *поверхностное натяжение можно также представить как свободную поверхностную энергию жидкости, приходящуюся на единицу ее поверхности.*

В одном предельном случае можно полностью пренебречь объемной частью свободной энергии. Это случай, когда жидкость существует в форме тонких пленок. Примером могут служить мыльные пленки. В этих случаях говорят, что жидкость находится в пластинчатом состоянии. В таких состояниях явления, связанные с поверхностным натяжением, выступают в наиболее простом и чистом виде, поскольку на них не накладываются эффекты, обусловленные объемными свойствами тел. Мы будем проводить многие рассуждения применительно к жидкостям в пластинчатом состоянии. Полученные результаты будут справедливы не только для жидких пленок, но и для жидкостей вообще. Надо только брать пленки, толщина которых не меньше диаметра сферы молекулярного действия.

Почему же величину σ называют поверхностным натяжением? Для этого вопроса рассмотрим следующий опыт [2]. Возьмем проволочный каркас, имеющий форму прямоугольника (рис. 1). Сторона каркаса CD может свободно скользить вдоль направляющих проволок AC и BD . Затянем площадь $ABCD$ мыльной пленкой. Пленка эта двойная. Она подобно листу бумаги имеет две стороны – переднюю и заднюю и состоит из двух одинаковых простых пленок, между которыми находится жидкость.

Опыт показывает, что пленка стремится сократиться и перемычка CD приходит в движение вверх. Для удержания в равновесии перемычки CD к ней надо приложить определенную силу, например, подвесить грузик. Так как пленка состоит из двух простых пленок, то величину этой силы удобно обозначить посредством $2f$, считая, что на пленку действует сила f . Найдем величину f . Поддерживая температуру

постоянной, увеличим силу f на бесконечно малую величину. Тогда перемычка CD начинает бесконечно медленно перемещаться вниз. При перемещении перемычки на расстояние Δx над пленкой будет совершена работа $\Delta A = 2f\Delta x$. При этом площадь поверхности пленки увеличится на $2\Delta F = 2a\Delta x$, где a – длина перемычки CD , а ΔF – увеличение поверхности каждой простой пленки, из которых состоит двойная пленка. По определению поверхностного натяжения работа ΔA может быть представлена в виде $\Delta A = 2\sigma\Delta F = 2\sigma a\Delta x$. Приравнявая оба выражения, получим

$$\sigma = f / a. \quad (2.2)$$

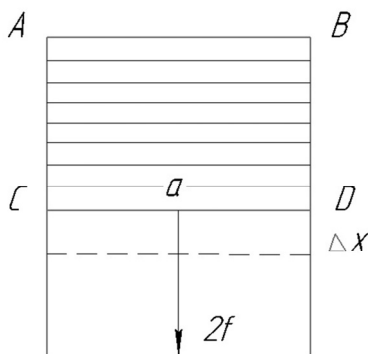


Рис. 1

Отсюда видно, что пленка находится в *состоянии натяжения*. В таком же состоянии натяжения находится вообще поверхность всякой жидкости. Это означает следующее. Разрежем мысленно пленку вдоль отрезка прямой линии. Тогда каждая из половин разрезанной пленки будет действовать на линию разреза с определенной силой, имеющей характер натяжения, касательной к пленке и перпендикулярной к линии разреза. Сила, отнесенная к единице длины линии разреза, и есть поверхностное натяжение σ .

Таким образом, жидкость ведет себя так, как если бы она была помещена в эластичную (например, резиновую) пленку. Однако такая аналогия является чисто внешней. При растяжении резиновой пленки увеличиваются расстояния между частицами в направлении растяжения, для чего требуется затрата работы против сил сцепления, действующих между этими частицами. Напротив, при увеличении

поверхности жидкости работа идет на перемещение молекул из внутренних частей жидкости в поверхностный слой. Кроме того, для растяжения резиновой пленки требуется тем большая сила, чем больше пленка растянута, тогда как сила, требующаяся на увеличение поверхности жидкости, от степени растяжения поверхностной пленки не зависит. При растяжении поверхностной пленки увеличивается только ее поверхность, в остальном пленка остается такой же, поскольку она пополняется молекулами, поступающими из внутренних слоев жидкости.

Определение поверхностного натяжения надо еще дополнить указанием среды, с которой граничит жидкость. Дело в том, что на молекулы поверхностного слоя действуют молекулярные силы не только со стороны молекул рассматриваемой жидкости, но и со стороны молекул окружающей среды. Работа, которую надо затратить на извлечение молекулы из внутренних слоев жидкости на ее поверхность, а следовательно, и поверхностное натяжение зависят не только от самой жидкости, *но и от той среды, с которой она граничит*. В таблицах обычно приводят значения поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом или с ее насыщенным паром. Так, поверхностное натяжение воды при 0°C на границе с воздухом равно $75,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а на границе с насыщенным паром $73,2 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Можно говорить также о поверхностном натяжении на границе раздела двух не смешивающихся жидкостей или на границе раздела жидкости и твердого тела.

В состоянии равновесия свободная энергия системы должна быть минимальной. Допустим, что жидкость совершенно свободна, т. е. не ограничена стенками сосуда и не подвержена действию внешних силовых полей. Тогда под действием сил поверхностного натяжения она должна принять *форму шара*, так как из всех тел заданного объема шар имеет наименьшую поверхность, а потому и наименьшую поверхностную свободную энергию. Получению шаровой формы капли жидкости мешает сила тяжести. Потенциальная энергия силы тяжести пропорциональна объему жидкости, тогда как энергия поверхностного натяжения пропорциональна ее поверхности. Поэтому относительное влияние силы тяжести по сравнению с влиянием поверхностного натяжения тем больше, чем больше объем капли. Малые капли воды (и в особенности капли ртути) практически шарообразны. Но в условиях невесомости капля любой жидкости, независимо от ее размеров, имеет сферическую форму. Это действительно наблюдалось во время полета космических кораблей. В земных условиях можно полностью исключить влияние силы тяжести, погрузив определенную массу жидкости в

сосуд с другой жидкостью, не смешивающейся с первой. Плотности обеих жидкостей должны быть одинаковы. Такой опыт был поставлен Ж. Плато. Он взял смесь спирта и воды и в нее погрузил большую каплю оливкового масла. Плотности обеих жидкостей были подобраны одинаковыми, и оливковое масло приняло форму шара. Опыт Плато можно повторить и со многими другими жидкостями. Удобно, например, взять раствор поваренной соли в воде и подобрать концентрацию так, чтобы плотность раствора сделалась равной плотности анилина. Анилиновая капля в растворе принимает форму шара. Так как трудно достигнуть точного равенства плотностей обеих жидкостей, то для демонстрации явления удобно в растворе создать концентрацию соли, медленно убывающую с высотой. Центр анилиновой капли будет находиться в равновесии на такой высоте, где плотность раствора равна плотности анилина.

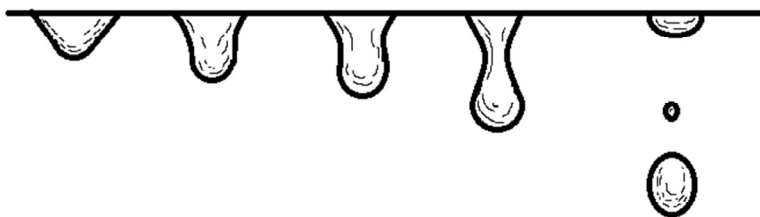


Рис. 2

Висящая капля напоминает жидкость, подвешенную в резиновом мешочке. Однако натяжение резиновой пленки меняется с изменением количества заключенной в ней жидкости, тогда как поверхностное натяжение от размеров капли не зависит. С этим связано явление *отрыва капель*. Последовательные стадии роста капли схематически показаны на рис. 2 [2]. Когда капля достигает определенного размера, на ней образуется шейка (сужение). По мере увеличения размеров капли она становится все тоньше и тоньше. В определенный момент на шейке появляется второе сужение, и наконец капля разрывается сразу в двух местах. Вследствие этого, когда отрывается большая капля, за ней следует маленькая капелька, называемая *шариком Плато* в честь ученого, первым подметившим это явление. Большая капля во время своего падения обнаруживает периодические изменения формы, вызываемые поверхностным натяжением. Она вначале имеет форму вытянутого

эллипсоида вращения, затем эллипсоид переходит в шар, в сплюснутый эллипсоид и т. д.

Принцип минимума свободной поверхности энергии жидкости в применении к растворам приводит к новому интересному заключению. Состав поверхностного слоя в растворе может существенно отличаться от состава основной массы жидкости. Дело в том, что различные чистые вещества имеют различные поверхностные натяжения σ . Величина σ , а потому и свободная поверхностная энергия жидкости зависят от межмолекулярных сил, которые в свою очередь определяются строением молекул. Минимум поверхностной энергии жидкости достигается не только путем сокращения ее поверхности, но и путем укомплектования поверхностного слоя такими молекулами, чтобы величина σ была минимальной. Вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела с соответствующим понижением свободной поверхностной энергии, называются *поверхностно-активными*. Их добавление даже в небольшой концентрации существенно уменьшает поверхностное натяжение. Молекулы таких веществ прежде всего поступают в поверхностный слой и лишь после того как он окажется заполненным ими достаточно плотно, проникают в основной объем жидкости.

К поверхностно-активным веществам обычно принадлежат молекулы органических веществ, имеющие вытянутую форму. Они состоят из полярной группы (например, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), к которой присоединяется неполярная часть молекулы (например, углеводородная цепь или кольцо). Полярная группа обладает большим дипольным моментом, который является центром силового поля молекулы. Дипольный момент неполярной части молекулы практически равен нулю. В поверхностном слое жидкости молекулы поверхностно-активных веществ выстраиваются параллельно друг другу полярными группами, обращенными внутрь жидкости, а неполярными – частями наружу.

Наиболее известным примером поверхностно-активного вещества является мыло. С резким уменьшением поверхностного натяжения мыльного раствора (а также с увеличением его вязкости) связана возможность выдувать большие мыльные пузыри, чего никогда не удастся сделать с чистой водой. В последнем случае молекулы на границах пленки с силой втягиваются внутрь пленки, благодаря чему она становится слишком тонкой и лопается.

Существуют и такие вещества (соль, сахар), добавление которых к воде повышает ее поверхностное натяжение. Благодаря этому подсаживание мыльного раствора выталкивает в поверхностный слой жид-

кости еще больше молекул мыла, чем в пресной воде. Это используется в технике мыловарения для выделения мыла из раствора путем его «высаливания».

2.2. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Для увеличения поверхности пленки на dF над ней надо произвести работу σdF . Сама пленка при этом совершает работу $\delta A = -\sigma dF$. По первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta A$ или [2]

$$\delta Q = dU - \sigma dF. \quad (2.3)$$

Введя энтропию S , перепишем это равенство в виде

$$dU = TdS + \sigma dF. \quad (2.4)$$

Свободная энергия равна

$$\Psi = U - TS, \quad (2.5)$$

а потому

$$d\Psi = -SdT + \sigma dF. \quad (2.6)$$

Отсюда $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_F$ и, следовательно,

$$\Psi = U + T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_F. \quad (2.7)$$

Подставим сюда $\Psi = \sigma F$. Поверхностное натяжение зависит от температуры пленки, но не зависит от ее площади. Поэтому после подстановки получим

$$U = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) F. \quad (2.8)$$

Если пленка расширяется изотермически, то ей надо сообщить тепло

$$Q = \Delta U - \sigma F = -T \frac{d\sigma}{dT} F.$$

Тепло, сообщенное единице поверхности пленки при изотермическом расширении, равно

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (2.9)$$

Оно положительно, потому что, как показывает опыт, величина σ уменьшается с понижением температуры. Величина q называется *теплотой образования единицы поверхности пленки* [2].

2.3. КРАЕВЫЕ УГЛЫ. СМАЧИВАНИЕ И НЕСМАЧИВАНИЕ

Допустим, что три жидких среды 1, 2, 3 (одна из них может быть газообразной) попарно граничат между собой вдоль трех поверхностей, пересекающихся вдоль некоторой линии O (на рис. 3 изображено сечение рассматриваемой системы плоскостью рисунка, перпендикулярной к линии O ; линия O не изображена, а указана только точка пересечения ее с плоскостью рисунка). Возможно ли и при каких условиях механическое равновесие между этими средами?

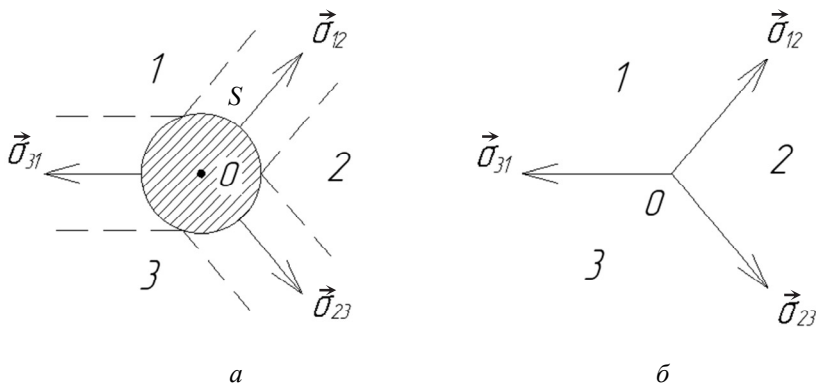


Рис. 3

При ответе на этот вопрос надо иметь в виду, что границы раздела между жидкостями являются не геометрическими поверхностями, а представляют собой переходные слои, в которых и действуют силы поверхностного натяжения. Толщина этих слоев порядка радиуса действия молекулярных сил. Возьмем на линии O отрезок единичной

длины и окружим его цилиндрической поверхностью S , как указано на рис. 3, *а*. Границы поверхностных слоев между жидкостями обозначены пунктиром. Для равновесия необходимо, чтобы все силы, действующие на жидкость внутри цилиндра S , уравнивались. Эти силы состоят из сил поверхностного натяжения $\vec{\sigma}_{12}, \vec{\sigma}_{23}, \vec{\sigma}_{31}$, действующих вдоль границ раздела между жидкостями, сил гидростатического давления на поверхность S и силы веса жидкости, заключенной внутри объема, ограниченного этой поверхностью. По закону Архимеда результирующая сил гидростатического давления того же порядка, что и вес жидкости в цилиндре S . Обе эти силы пропорциональны объему цилиндра. По порядку величины они равны $f \sim \rho \pi r^2 g$, где ρ – плотность жидкости, а r – радиус действия молекулярных сил. Полагая $\rho \sim 1 \text{ г/см}^3$, $r \sim 10^{-6} \text{ см}$, получим $f \sim 10^{-11} \text{ Н/м}$, тогда как поверхностное натяжение σ составляет сотые доли Н/м. Поэтому, ясно что силой веса и гидростатического давления можно полностью пренебречь и записать условие равновесия в виде

$$\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} + \vec{\sigma}_{31} = 0. \quad (2.10)$$

Таким образом, все происходит так, как если бы речь шла о равновесии трех сил $\vec{\sigma}_{12}, \vec{\sigma}_{23}, \vec{\sigma}_{31}$ приложенных в одной точке O (рис. 3, *б*).

Геометрически условие (2.10) означает, что из отрезков с длинами $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$ можно составить замкнутый треугольник. Длины сторон треугольника однозначно определяют и сам треугольник. Поэтому углы, под которыми сходятся поверхности раздела на линии O при равновесии, однозначно определяются поверхностными натяжениями $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$. Если одно из этих поверхностных натяжений больше суммы двух остальных, то треугольник построить нельзя и равновесие невозможно.

Примером, когда три среды граничат между собой, может служить капля жидкости на поверхности другой жидкости. Капля имеет форму чечевицы (рис. 4). В этом случае векторное условие равновесия (2.10) распадается на два скалярных уравнения:

$$\begin{aligned} \sigma_{13} &= \sigma_{12} \cos \vartheta_1 + \sigma_{23} \cos \vartheta_2, \\ \sigma_{12} \sin \vartheta_1 &= \sigma_{23} \sin \vartheta_2. \end{aligned} \quad (2.11)$$

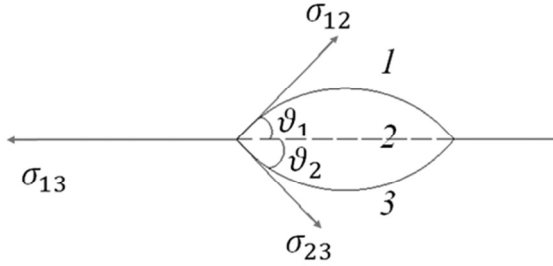


Рис. 4

Из них получаем

$$\begin{aligned}\cos \vartheta_1 &= \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \\ \cos \vartheta_2 &= \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}.\end{aligned}\quad (2.12)$$

Этими формулами однозначно определяются углы ϑ_1 и ϑ_2 . Равновесие возможно только в том случае, когда $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}$, как это видно из первого уравнения (2.11). В этом случае капля действительно имеет форму чечевицы. Так ведет себя, например, капля жира на поверхности воды. Если $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то не существует углов ϑ_1 и ϑ_2 , удовлетворяющих условиям (2.11). Равновесие капли невозможно, и она растекается по поверхности жидкости 3, покрывая ее тонкой пленкой. Примером может служить пленка бензина или керосина на поверхности воды. Такие пленки обычно имеют радужную окраску, что объясняется интерференцией света. В рассматриваемом случае говорят, что *жидкость 3 полностью смачивается жидкостью 2* (или наоборот).

Аналогично ведет себя капля жидкости на поверхности твердого тела (рис. 5). Разница только в том, что поверхность твердого тела не может деформироваться. Равнодействующая сил поверхностного натяжения $\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} + \vec{\sigma}_{31}$ уравнивается силой нормального давления или натяжения на границе жидкости с твердым телом. Поэтому вместо условия (2.10) надо требовать лишь обращения в нуль касательной составляющей результирующей силы $\vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} + \vec{\sigma}_{31}$.

В рассматриваемом случае угол ϑ_2 равен нулю, а для определения одного угла $\vartheta_1 \equiv \vartheta$ достаточно первого уравнения (2.11). Оно дает

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}. \quad (2.13)$$

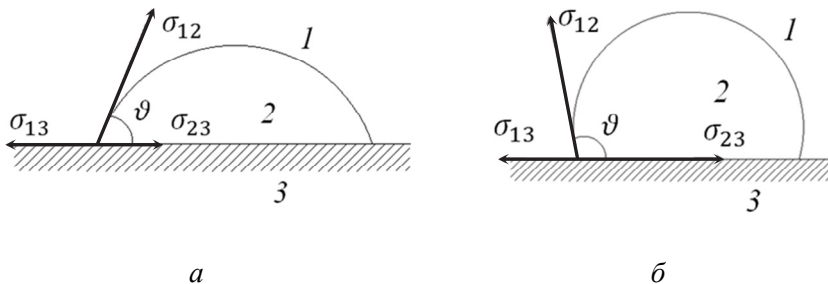


Рис. 5

Угол ϑ называется *краевым углом*. Его обычно выбирают так, чтобы он включал в себя область, занятую жидкостью 2. Когда $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1$, т. е. $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, условие (2.13) не может быть удовле-

творено. Капля жидкости 2 не находится в равновесии, а растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (например, керосин на поверхности жести или стекла). В этом случае говорят, что *жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела*. В другом случае, когда $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1$, т. е. $\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13}$, также не существует

никакого угла ϑ , который бы удовлетворял условию (2.13). Жидкость стягивается в шаровую каплю, несколько сплюснутую силой тяжести (например, капля ртути на поверхности стекла или капля воды на поверхности парафина). В этом случае говорят, что *жидкость полностью не смачивает поверхность твердого тела*. В большинстве случаев имеет место *частичное смачивание* (когда $0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$, рис. 2.5, а), или *частичное несмачивание* (когда $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$, рис. 2.5, б).

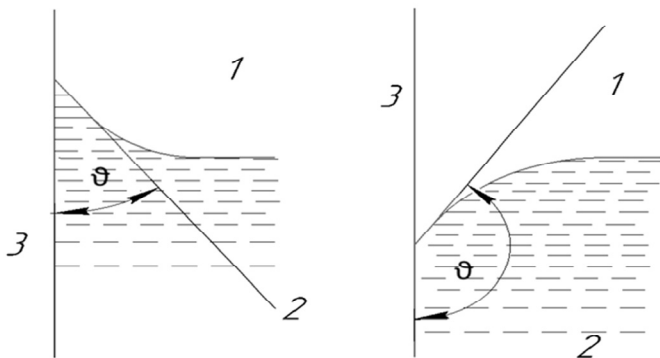


Рис. 6

Явление краевого угла наблюдается у стенок сосудов, когда в них налита жидкость (рис. 6). Величина краевого угла здесь также определяется формулой (2.13).

2.4. ФОРМУЛА ЛАПЛАСА

Если поверхность жидкости – кривая, то при равновесии давления по разные стороны ее должны быть разными. Явление обусловлено силами поверхностного натяжения. Рассмотрим сначала поверхностный случай, когда жидкость ограничена боковой поверхностью прямого круглого цилиндра. Поперечное сечение цилиндра представлено на рис. 7.

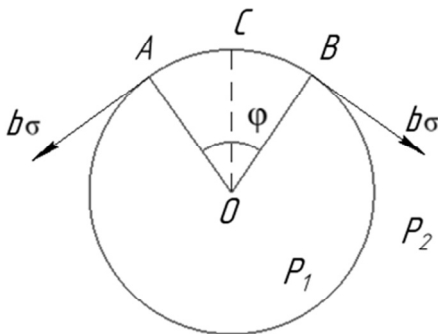


Рис. 7

Выберем на его поверхности бесконечно малый участок AB , стягиваемый центральным углом φ . На его боковые стороны действуют касательные силы $b\sigma$, где b – длина цилиндра. Равнодействующая этих сил направлена параллельно радиусу CO цилиндра и равна $F = 2b\sigma \sin \frac{\varphi}{2}$ или $F = b\sigma\varphi$, так как угол φ выбран бесконечно малым. Подставляя сюда $\varphi = \frac{a}{R}$, где a – длина дуги AB , а R – радиус цилиндра, получим

$$F = \frac{\sigma}{R} S, \quad (2.14)$$

где $S = ab$ – площадь бесконечно малого прямоугольного участка на боковой поверхности цилиндра. Разделив силу F на площадь S , найдем разность давлений внутри и снаружи жидкости:

$$P_2 - P_1 = \frac{\sigma}{R}.$$

Обобщим теперь эту формулу на случай, когда жидкость ограничена поверхностью двойной кривизны. С этой целью возьмем на поверхности жидкости четыре точки A, B, C, D , находящиеся в вершинах бесконечно малого прямоугольника (рис. 8).

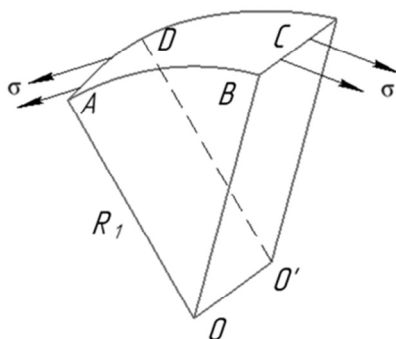


Рис. 8

Проведем через A и B , B и C и т. д. плоскости, перпендикулярные к поверхности жидкости (на рис. 8 изображены только две плоскости,

проведенные через AD и BC . Они пересекаются вдоль бесконечно малого отрезка OO'). В результате получится бесконечно малый криволинейный прямоугольник $ABCD$. Его стороны могут рассматриваться как бесконечно малые дуги окружностей. Пусть R_1 – радиус кривизны дуги AB . Радиус кривизны дуги DC отличается от R_1 бесконечно мало. На противоположные стороны AD и BC действуют касательные силы поверхностного натяжения. Результирующая этих сил нормальна к поверхности жидкости. Согласно формуле (2.14) ее величина равна

$F_1 = \frac{\sigma}{R_1} S$, где S – площадь прямоугольника $ABCD$. Рассуждая так же,

найдем, что результирующая касательных сил поверхностного натяжения, действующих на противоположные стороны AB и DC , тоже

нормальна к поверхности жидкости и равна $F_2 = \frac{\sigma}{R_2} S$, где R_2 – радиус

кривизны дуги AD (радиус кривизны дуги BC отличается от него бесконечно мало). Таким образом, результирующая всех сил поверхностного натяжения, действующих на границах прямоугольника $ABCD$, равна

$$F = F_1 + F_2 = \sigma S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Разделив ее на S , получим искомую разность давлений

$$P_2 - P_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.15)$$

Формула (2.15) называется *формулой Лапласа*. Величины R_1 и R_2 суть радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. Радиус кривизны считается положительным, если соответствующее нормальное сечение вогнуто в сторону жидкости. В противном случае он считается отрицательным.

Величина $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ называется *средней кривизной поверхности*.

Средняя кривизна не зависит от выбора взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. В противном случае от такого выбора зависела бы и разность давлений $P_2 - P_1$, что физически

бессмысленно. В дифференциальной геометрии независимость средней кривизны любой поверхности от выбора нормальных сечений доказывается чисто математическими методами без использования физических или каких-либо других соображений. Эта независимость составляет содержание так называемой *теоремы Эйлера*.

Если поверхность жидкости – сферическая, то $R_1 = R_2 = R$ и формула (2.15) переходит в

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R}. \quad (2.16)$$

Для мыльного пузыря разность давлений воздуха внутри и вне пузыря вдвое больше по сравнению с тем, что дает формула (2.16), т. е.

$$P_2 - P_1 = \frac{4\sigma}{R}.$$

Это связано с тем, что оболочка пузыря имеет две поверхности: наружную и внутреннюю. Она действует как пленка с удвоенным поверхностным натяжением.

Таким образом, чем больше кривизна поверхности пузыря, тем больше давление газа в нем. Положение здесь противоположно тому, с которым мы сталкиваемся, надувая футбольный мяч: с увеличением размеров мяча увеличивается и давление газа внутри него. Указанное различие связано с тем, что поверхностное натяжение пленки пузыря не зависит от его размеров, тогда как натяжение оболочки камеры футбольного мяча возрастает по мере ее надувания.

Рассмотрим два мыльных пузыря, сообщающихся друг с другом. Их можно получить при помощи тройника, снабженного необходимыми кранами (рис. 9).

Сначала каждый пузырь выдувается в отдельности. Затем кран K_1 закрывается, а краны K_2 и K_3 открываются. Давление в меньшем пузыре больше, и воздух из этого пузыря будет перетекать в больший пузырь. Больший пузырь будет расти за счет меньшего.

Применим формулу Лапласа для расчета высоты поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре радиусом a (рис. 10). Пренебрежем изменением давления жидкости при изменении высоты на величину порядка a . В этом приближении разность давлений $P_2 - P_1$ будет одной и той же во всех точках мениска. То же относится к средней кривизне

$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$, как это следует из формулы Лапласа (2.15). Кроме того, ввиду симметрии $R_1 = R_2$. Поэтому в рассматриваемом приближении мениск можно считать сферическим. Его радиус кривизны равен

$$R = \frac{a}{\cos \vartheta},$$

где ϑ – краевой угол. В рассматриваемом случае P_1 есть атмосферное давление, а P_2 – давление жидкости на уровне мениска. Эти давления связаны соотношением

$$P_1 - P_2 = \rho gh,$$

где h – высота поднятия, а ρ – плотность жидкости. Сравнивая эту формулу с формулой (2.16), получим

$$h = \frac{2\sigma}{\rho gh} = \frac{2\sigma}{\rho ga} \cos \vartheta.$$

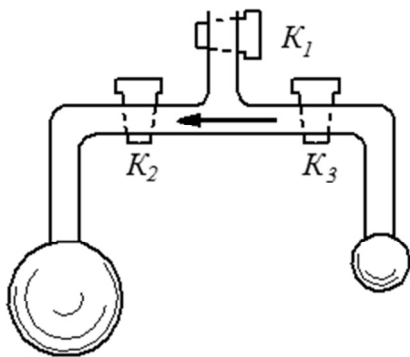


Рис. 9

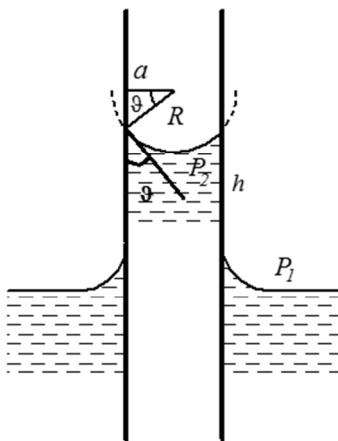


Рис. 10

Высота поднятия обратно пропорциональна радиусу капилляра. Когда угол ϑ – тупой, т. е. мениск – выпуклый, величина h отрицательна, т. е. имеет место не поднятие, а опускание жидкости в капилляре.

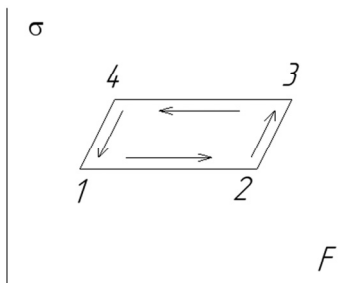
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите изопроцессы при помощи термодинамических потенциалов.
2. Сравните роль внутренней энергии, свободной энергии, энтальпии и энергии Гиббса в различных процессах.
3. Почему у всех веществ поверхностное натяжение уменьшается с температурой?
4. При каком условии жидкость смачивает твердое тело? Не смачивает?
5. От чего зависит высота поднятия смачивающей жидкости в капилляре?

ЗАДАЧИ

Задача 1. Получить соотношение (2.9) методом циклов.

Решение. Рассмотрим пленку жидкости и проведем с ней бесконечно малый цикл Карно. Будем откладывать по горизонтальной оси площадь пленки F , а по вертикальной оси – поверхностное натяжение σ (см. рисунок).



При постоянной температуре поверхностное натяжение также постоянно. Поэтому на нашей диаграмме изотермы изобразятся горизон-

тальными прямыми. Начальное состояние пленки характеризуется точкой 1. Приведем пленку в тепловой контакт с нагревателем, температура которого равна температуре пленки в состоянии 1. Затем квазистатически растянем пленку до состояния 2. На это надо затратить работу. Работа самой пленки отрицательна и равна $A_1 = -\sigma(T_1)\Delta F$, где ΔF – приращение площади пленки при растяжении по изотерме 12. При изотермическом растяжении к пленке надо подводить тепло. Величина подведенного тепла $Q_1 = q\Delta F$. В состоянии 2 изолируем пленку от нагревателя и адиабатически бесконечно мало растянем ее до состояния 3, в котором пленка примет температуру холодильника T_2 . Предполагается, что температуры T_1 и T_2 отличаются друг от друга бесконечно мало. В состоянии 3 приведем пленку в тепловой контакт с холодильником и изотермически переведем ее в состояние 4. Поверхность пленки уменьшится на ΔF , и она совершит положительную работу $A_2 = \sigma(T_2)\Delta F$. Из состояния 4 вернем пленку в исходное состояние 1. Работой пленки на адиабатах 23 и 41 можно пренебречь, как величиной более высокого порядка малости. Полная работа, совершенная пленкой во время кругового процесса, равна

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)]\Delta F = \frac{d\sigma}{dT}(T_2 - T_1)\Delta F.$$

По теореме Карно

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда найденные выше выражения для A и Q_1 , после сокращения получим формулу (2.9).

Задача 2. Определить изменение температуры пленки при адиабатическом расширении.

Ответ:

$$dT = -\frac{q}{c_F}dF,$$

где c_F – теплоемкость единицы поверхности пленки при постоянном значении F , а q определяется формулой (2.9). При адиабатическом расширении пленка охлаждается.

Задача 3. Мыльная пленка имеет толщину $h = 10^{-6}$ м и температуру $T = 300$ К. Вычислить уменьшение температуры этой пленки, если ее растянуть адиабатически настолько, чтобы площадь пленки удвоилась. Поверхностное натяжение мыльного раствора убывает на $0,15 \cdot 10^{-3}$ Н/м при повышении температуры на 1 К.

Ответ: считая $c_F = c_v h$ (c_v – удельная теплоемкость воды), получим

$$\Delta T = \frac{2T}{hc_v} \frac{d\sigma}{dT} \approx -0,02 \text{ К.}$$

(Коэффициент 2 учитывает то обстоятельство, что пленка – двухсторонняя).

Задача 4. Показать, что вблизи абсолютного нуля поверхностное натяжение жидкости перестает зависеть от температуры, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dT} = 0.$$

(Конкретно речь может идти только о гелии – единственном веществе, остающимся жидким при абсолютном нуле температуры.)

Решение. Подставив в формулу (2.9) $q = T\Delta S$, где ΔS – приращение энтропии пленки при увеличении ее поверхности на единицу. Получим

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\Delta S.$$

Согласно теореме Нернста, при абсолютном нуле температуры все процессы идут без изменения энтропии, т. е. $\Delta S = 0$. Отсюда и следует искомое выражение.

Задача 5. Капля воды с массой $m = 0,1$ г введена между двумя плоскими и параллельными между собой стеклянными пластинками, смачиваемыми водой, причем краевой угол $\theta = 0$. Как велика сила притяжения между пластинками F , если они находятся друг от друга на расстоянии $d = 10^{-6}$ м? Поверхностное натяжение воды (при 18°C) $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Решение. Капля примет форму диска с вогнутой периферийной поверхностью. Кривизной сечения этой поверхности плоскостью, параллельной пластинкам, можно пренебречь. Радиус кривизны нормального

к нему сечения $r = d/2$. Средняя кривизна боковой поверхности диска $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{d}$. Давление жидкости между дисками меньше атмосферного на $\Delta P = 2\sigma/d$. Площадь диска $S = m/\rho d$, где ρ – плотность жидкости. Пластины будут прижиматься друг к другу с силой

$$F = S\Delta P = \frac{2m\sigma}{\rho d^2} = 1,46 \cdot 10^4 \text{ Н.}$$

Задача 6. Грамм ртути помещен между двумя плоскими стеклянными пластинками. Какую силу F надо приложить к верхней пластинке, чтобы ртуть приняла форму круглой лепешки однородной толщины и радиуса $R = 5$ см? Поверхностное натяжение ртути (при 15° C) $\sigma = 487 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, краевой угол между ртутью и стеклом $\vartheta = 40^\circ$.

Ответ: $F = \frac{2\sigma\rho\cos\vartheta}{m}\pi^2 R^4 = 630 \text{ Н}$ (m – масса ртути).

Задача 7. С какой силой F притягиваются две вертикальные и параллельные стеклянные пластинки, частично погруженные в воду так, что расстояние между ними равно $d = 0,1$ мм? Ширина пластинок $l = 10$ см, $\sigma = 73 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, $\vartheta = 0^\circ$. Высота пластинок такова, что поднявшаяся вода не доходит до их верхних краев.

Ответ: $F = \frac{2\sigma^2 l \cos^2 \vartheta}{\rho g d^2} \approx 10 \text{ Н.}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савельев И.В.* Курс общей физики. Т. 1. – М.: Наука, 1987.
2. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 2. – М.: Наука, 1975.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Термодинамические потенциалы	3
1.1. Внутренняя энергия	3
1.2. Свободная энергия	4
1.3. Энтальпия	5
1.4. Термодинамический потенциал Гиббса	6
1.5. Химический потенциал	7
1.6. Принцип Ле-Шателье–Брауна	8
2. Поверхностное натяжение.....	9
2.1. Проявления поверхностного натяжения	9
2.2. Термодинамика поверхностного натяжения	15
2.3. Краевые углы. Смачивание и несмачивание	16
2.4. Формула Лапласа	20
Контрольные вопросы	25
Задачи.....	25
Список литературы	29

Черепанова Вера Корнилиевна

ФИЗИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Учебно-методическое пособие в 2 частях

Часть I

**ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ
РАВНОВЕСИЙ**

Редактор *М.О. Мокшанова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Корректор *И.Е. Семенова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Л.А. Веселовская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 19.02.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 150 экз.
Уч.-изд. л. 1,86. Печ. л. 2,0. Изд. № 266/18. Заказ № 478. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20