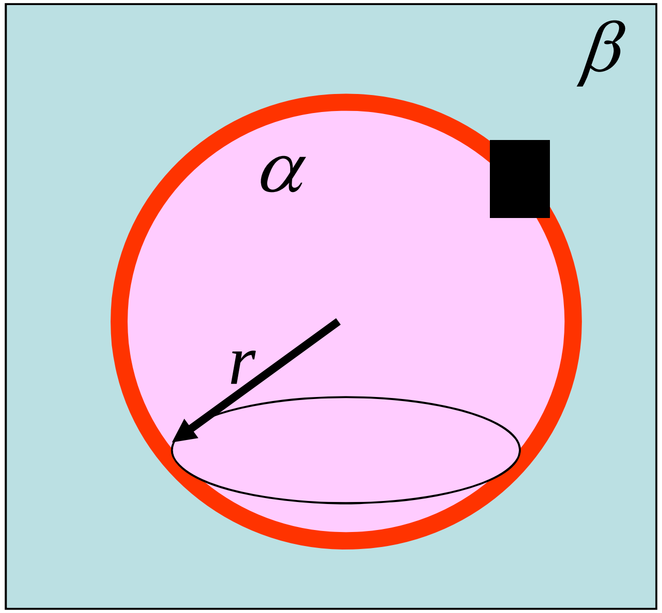
§ 3.6 液滴的形成



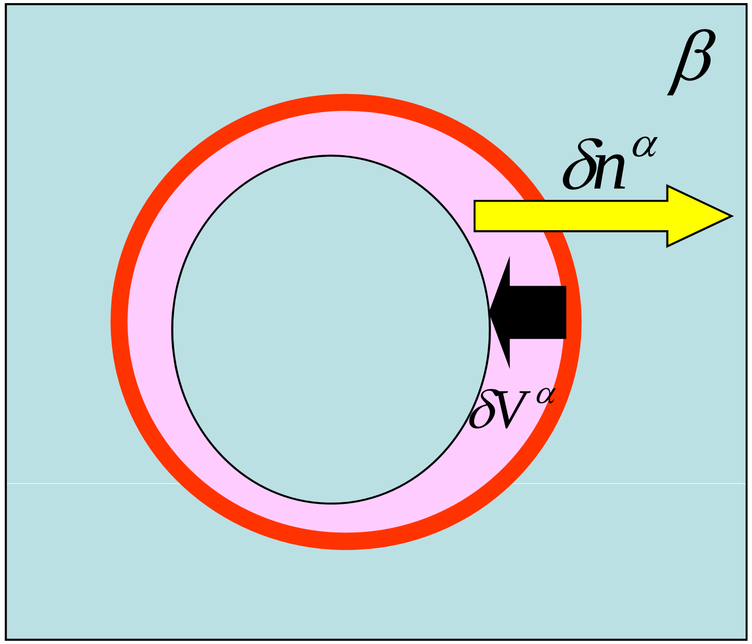
1. 存在表面时系统满足的平衡条件

假定：热平衡条件满足

$$\boxed{T^{\alpha}=T^{\beta}=T^{\gamma}}$$

虚变动：$\delta n^{\alpha}+\delta n^{\beta}=0,$

$$\delta V^{\alpha}+\delta V^{\beta}=0.$$



α：液相

β：气相

γ：表面 $A=4\pi r^{2}$

虚变动中三相自由能的变化：

$$\delta F^{\alpha} = -p^{\alpha}\delta V^{\alpha} + \mu^{\alpha}\delta n^{\alpha}$$

$$\delta F^{\beta} = -p^{\beta}\delta V^{\beta} + \mu^{\beta}\delta n^{\beta}$$

$$\delta F^{\gamma} = \sigma\delta A$$

$$A = 4\pi r^2$$

$$\delta A = 8\pi r\delta r,$$

$$V^{\alpha} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\delta V^{\alpha} = 4\pi r^2\delta r$$

$$\delta n^{\alpha} + \delta n^{\beta} = 0,$$

$$\delta V^{\alpha} + \delta V^{\beta} = 0.$$

$$\delta F = \delta F^{\alpha} + \delta F^{\beta} + \delta F^{\gamma}$$

$$= -(p^{\alpha} - p^{\beta})\delta V^{\alpha} + (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})\delta n^{\alpha} + \sigma\delta A$$

$$= -(p^{\alpha} - p^{\beta} - \frac{2\sigma}{r})\delta V^{\alpha} + (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})\delta n^{\alpha} = 0$$

$$\boxed{p^{\alpha} = p^{\beta} + \frac{2\sigma}{r}} \qquad \boxed{\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}}$$

力学平衡条件　　　相变平衡条件

2. 液滴的形成（兼讨论过饱和蒸气）

① 分界面为平面，气液两相相变平衡

$$\mu^{\alpha}(T,p)=\mu^{\beta}(T,p) \quad p \text{ 平面时饱和蒸气压}$$

② 分界面为曲面，气液两相相变平衡

$$\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r})=\mu^{\beta}(T,p') \qquad p'=p^{\beta} \text{ 曲面时平衡蒸气压}$$

③ 液滴 $\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r})$ 与 $\mu^{\alpha}(T,p)$的关系

液相化学势受压强影响很小，泰勒展开

$$\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r})=\mu^{\alpha}(T,p)+(p'+\frac{2\sigma}{r}-p)\frac{\partial\mu^{\alpha}}{\partial p}$$

$$d\mu_m=-S_m dT+V_m dp$$

$$\therefore \quad \mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r})-\mu^{\alpha}(T,p)=(p'-p+\frac{2\sigma}{r})V^{\alpha}$$

④ 气相 $\mu^{\beta}(T,p')$ 与 $\mu^{\beta}(T,p)$的关系

$$\mu^{\beta}(T,p') = RT(\varphi + \ln p')$$

$$\mu^{\beta}(T,p) = RT(\varphi + \ln p)$$

$$\mu^{\beta}(T,p') - \mu^{\beta}(T,p) = RT\ln\frac{p'}{p}$$

⑤ p' 与 p的关系

$$\left.\begin{aligned}
&\mu^{\alpha}(T,p) = \mu^{\beta}(T,p) \\
&\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r}) = \mu^{\beta}(T,p') \\
&\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r}) - \mu^{\alpha}(T,p) = (p'-p+\frac{2\sigma}{r})V^{\alpha} \\
&\mu^{\beta}(T,p') - \mu^{\beta}(T,p) = RT\ln\frac{p'}{p}
\end{aligned}\right\} \quad (p'-p+\frac{2\sigma}{r})V^{\alpha} = RT\ln\frac{p'}{p}$$

$$p'-p << \frac{2\sigma}{r}$$

$$\boxed{\frac{2\sigma V^{\alpha}}{RTr} = \ln\frac{p'}{p}}$$

⑥ 中肯半径

蒸汽压 p'下平衡的液滴半径

$$\boxed{\frac{2\sigma V^{\alpha}}{RTr} = \ln\frac{p'}{p}}$$

$$r_c = \frac{2\sigma V^{\alpha}}{RT\ln\frac{p'}{p}}$$

$r > r_c$

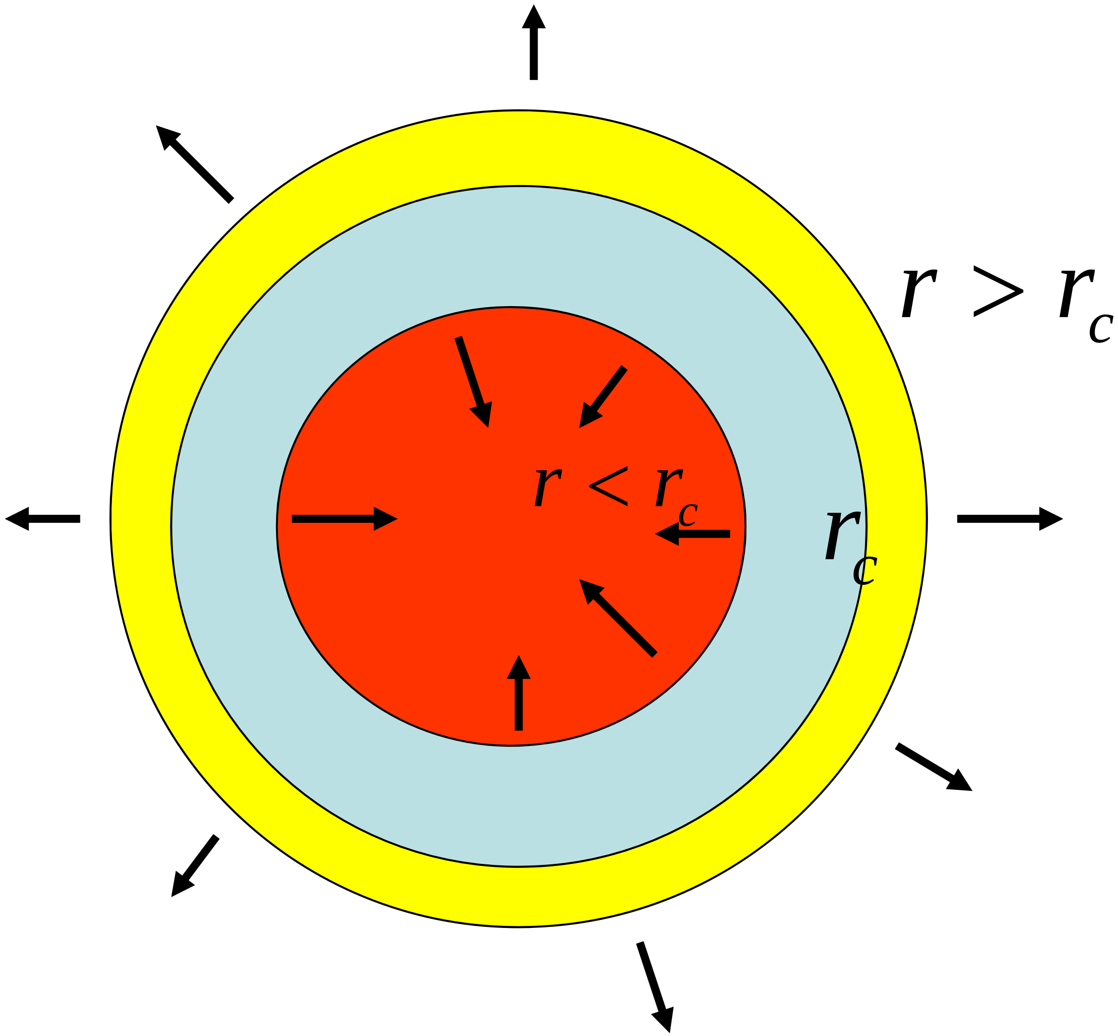
$$r > \frac{2\sigma V_{\alpha}}{RT\ln\frac{p'}{p}} \Rightarrow RT\ln\frac{p'}{p} > \frac{2\sigma}{r}V^{\alpha} \Rightarrow (p'-p+\frac{2\sigma}{r})V^{\alpha} < RT\ln\frac{p'}{p}$$

$$\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r}) = \mu^{\alpha}(T,p)+(p'-p+\frac{2\sigma}{r})V^{\alpha}$$

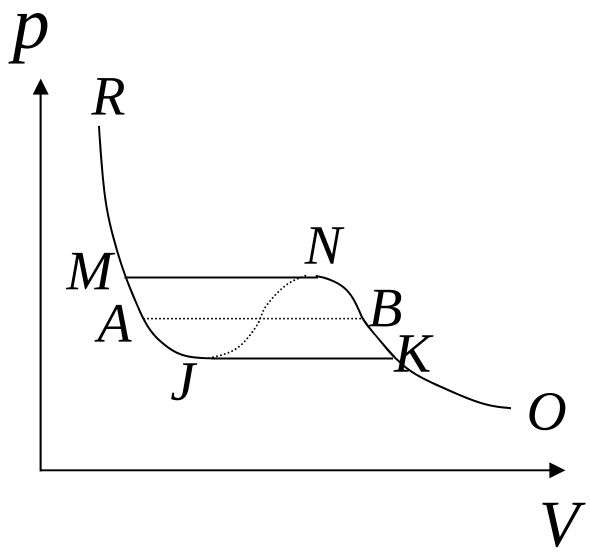
$$\mu^{\beta}(T,p')-\mu^{\beta}(T,p) = RT\ln\frac{p'}{p} \qquad \mu^{\alpha}(T,p)=\mu^{\beta}(T,p)$$

$\mu^{\alpha}(T,p'+\frac{2\sigma}{r}) < \mu^{\beta}(T,p')$ 摩尔变化 $n^{\beta} \Rightarrow n^{\alpha}$ 液滴变大！

同样推知 $r < r_c \Rightarrow \mu^{\alpha} > \mu^{\beta}$ 摩尔变化 $n^{\alpha} \Rightarrow n^{\beta}$ 液滴消失！


$r > r_c$
$r < r_c$
r_c

⑦ 过饱和蒸气



在一定的条件下，可能控制气体沿*OKN*线作等温压缩，系统的状态虽然达到*B*点（气液共存状态），但气体并不凝结，直到*N*点。这就是气体的过冷（过饱和）现象。

例如，当蒸汽中没有凝结核时，就可能出现这种情况。

如果，达到*N*点的状态后，若再行压缩，气体将突然凝结，其状态由*N*点沿*NM*线突然变到*M*点。进一步压缩时，系统就沿*MR*线变化，显示出液相的特征 。

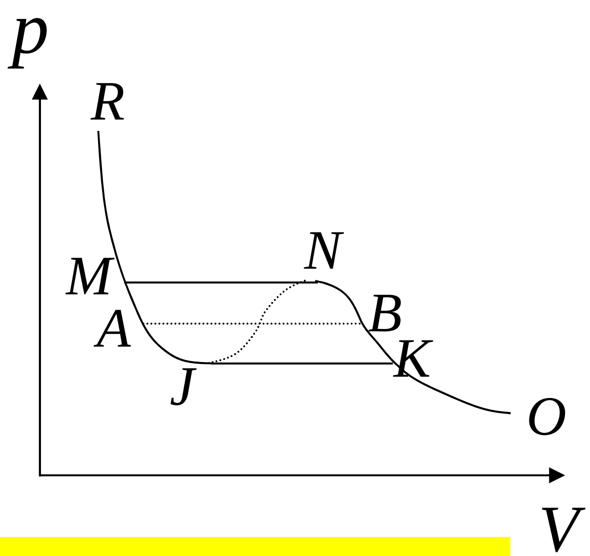
喷气式飞机划过晴空时，在高空画出的一条白色带子，就是因为高空的气体正处于过冷（过饱和）状态，飞机的通过提供了凝结核，从而在飞过的路径上留下一道液滴组成的带子。

3. 液体内的气泡（兼讨论过热液体）

气中液 $p^{\alpha}=p^{\beta}+\dfrac{2\sigma}{r}$

液中气 $p^{\beta}=p^{\alpha}+\dfrac{2\sigma}{r}$

$$\ln\frac{p}{p'}=\frac{2\sigma V_{\alpha}}{rRT}>0$$ 要求 $p'<p$



气泡内蒸气的压强必须大于液体的压强；小于同温度的饱和蒸汽压强

过热液体：对于液体，也可能控制它沿*RMJ*线作等温膨胀，到达*A*点后并不汽化直到*J*点，这就是液体的过热现象，然后，系统将沿*JK*线突然变到*K*点，猛烈汽化成为气相。

锅炉的“爆沸”现象就是过热现象，在运行中必须防止。为此，可在锅炉中加入一些陶瓷块，其目的就是增加液体中的气泡，以避免过热现象发生。

§ 3.7 相变的分类(爱伦费斯特分类)

1. 化学势的各阶导数所联系的物理量

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

① 一阶导数 $S_m = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$

② 二阶导数 $C_{pm} = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p$

$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_m}\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T$$

2. 相变的热力学分类

化学势连续　相平衡时 $\mu^{(1)}(T,p)=\mu^{(2)}(T,p)$

一级相变： $\dfrac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\neq\dfrac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T},\quad (S^{(1)}\neq S^{(2)})\qquad \dfrac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}\neq\dfrac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p},\quad (V^{(1)}\neq V^{(2)})$

二级相变： $\dfrac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}=\dfrac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T},\qquad \dfrac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}=\dfrac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p},$

$$\frac{\partial^2\mu^{(1)}}{\partial T^2}\neq\frac{\partial^2\mu^{(2)}}{\partial T^2},\quad \frac{\partial^2\mu^{(1)}}{\partial T\partial p}\neq\frac{\partial^2\mu^{(2)}}{\partial T\partial p},\quad \frac{\partial^2\mu^{(1)}}{\partial p^2}\neq\frac{\partial^2\mu^{(2)}}{\partial p^2},$$

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=-T\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p,\quad \kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}\right)_T,\quad \alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{V}\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p},$$

均不连续。

n级相变：依次类推，化学势的n-1阶偏导连续，n阶偏导不连续时称为n级相变。

3. 一级相变的特点

$$\mu^{(1)}(T,p)=\mu^{(2)}(T,p)$$

$$\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\neq\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T},\qquad \frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}\neq\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p}$$

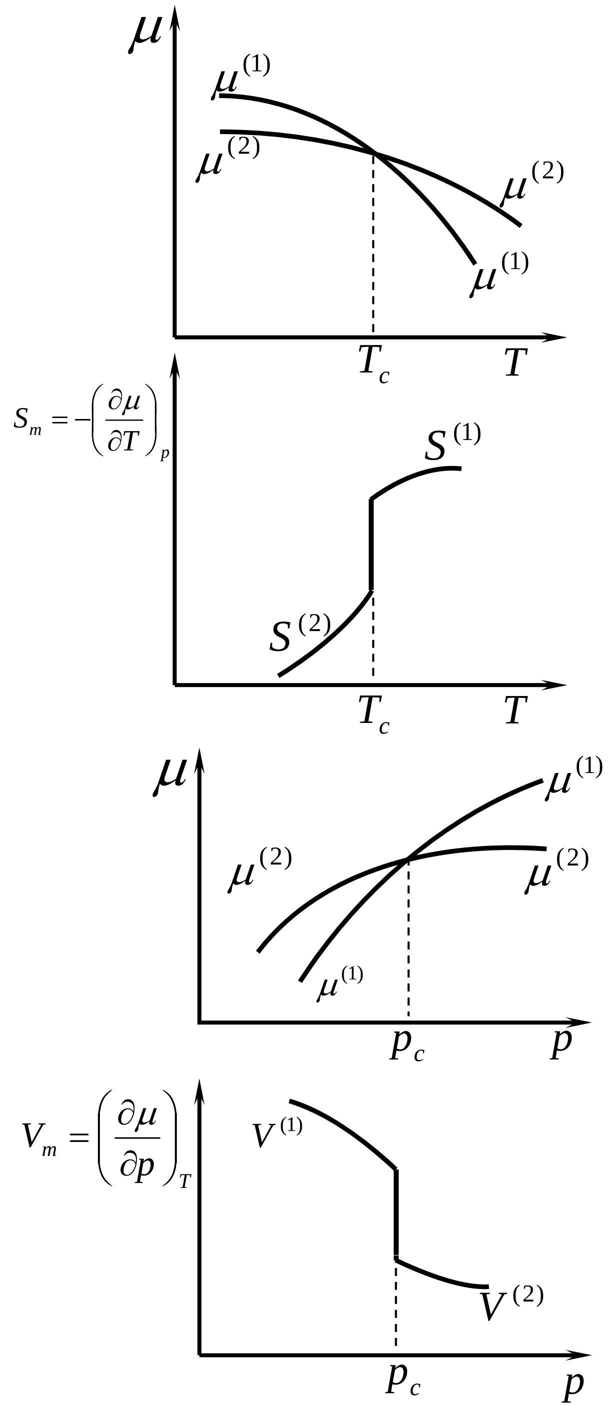
$$S_m=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p\qquad V_m=\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$$

① 熵不连续，存在相变潜热：

$$L=T(S^{(2)}-S^{(1)})$$

② 有体积突变

③ 存在两相共存状态



克拉珀龙方程

对于一级相变，Clapeyron方程给出了相平衡曲线的斜率：

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$$

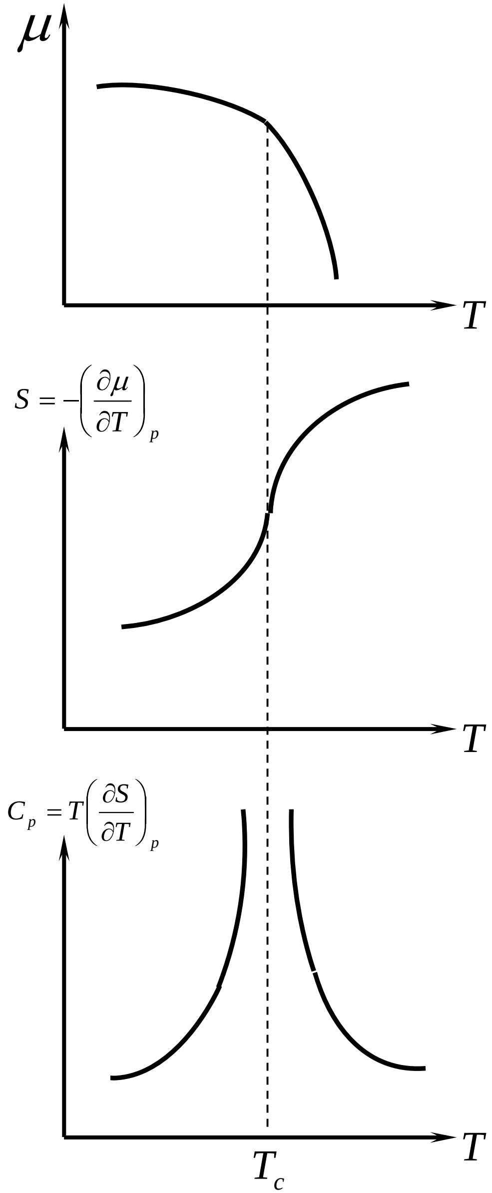
$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

$$-S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = --S^{(2)}dT + V^{(2)}dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{L}{T\left(V^{(2)} - V^{(1)}\right)}$$

所以，Clapeyron方程代表一级相变的特征

4. 二级相变的特点



① 在相变点两相的化学势连续，化学势的一阶偏导数连续，化学势的二阶偏导数存在突变。

② 在相变点两相的熵连续，没有相变潜热；定压比热C_p，膨胀系数以及压缩系数存在突变，C_p发散。

③ 没有两相共存的状态。

爱伦费斯特方程

$$S^{(1)} = S^{(2)} \qquad V^{(1)} = V^{(2)}$$

$$dS^{(1)} = dS^{(2)} \qquad dV^{(1)} = dV^{(2)}$$

$$S = S(T, p)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - V\alpha dp$$

$$dS^{(1)} = dS^{(2)} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{C_p{}^{(1)}}{T} dT - V^{(1)}\alpha^{(1)} dp = \frac{C_p{}^{(2)}}{T} dT - V^{(2)}\alpha^{(2)} dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{C_p{}^{(2)} - C_p{}^{(1)}}{TV(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}}$$

同样， $dV^{(1)} = dV^{(2)} \quad \Rightarrow$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)}}}$$

Ehrenfest方程给出二级相变中，相平衡曲线的斜率。
Ehrenfest方程代表二级相变的特征

艾伦费斯特方程： 二级相变点压强随温度变化的斜率公式

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)}-\kappa_T^{(1)}}.\qquad \frac{dp}{dT}=\frac{c_p^{(2)}-c_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)})}.$$

证： 由二级相变不存在相变潜热和体积突变，在邻近的相变点（**T,P**）和（**T+dT，P+dP**）两相的比熵和比体积变化相等，即

$$ds^{(1)}=ds^{(2)}\qquad s^{(1)}=s^{(2)}$$

且

$$dv^{(1)}=dv^{(2)}\qquad v^{(1)}=v^{(2)}$$

又 $$dv=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dp=\alpha v dT-\kappa v dP$$

$$\Rightarrow\quad \alpha^{(1)}v^{(1)}dT-\kappa^{(1)}v^{(1)}dP=\alpha^{(2)}v^{(2)}dT-\kappa^{(2)}v^{(2)}dP$$

$$\Rightarrow\quad \alpha^{(1)}dT-\kappa^{(1)}dP=\alpha^{(2)}dT-\kappa^{(2)}dP\quad\Rightarrow\quad \frac{dP}{dT}=\frac{\alpha^{(2)}-\alpha^{(1)}}{\kappa^{(2)}-\kappa^{(1)}}$$

作业：P107

3.10；3.12；3.13