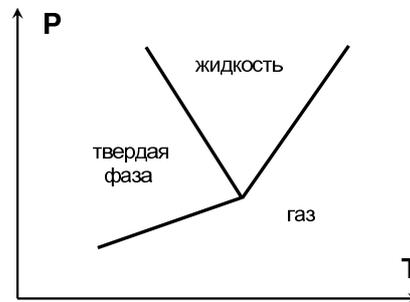


## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

### Задачи и упражнения 18

1. Экспериментаторы из одной прикладной лаборатории МЧС в Урюпинске утверждают что они обнаружили новый материал, фазовая диаграмма которого в осях РТ выглядит следующим образом:



Из их результатов очевидно следует что на линиях раздела фаз около тройной критической точки выполняются соотношения:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} > \left(-\frac{dP}{dT}\right)_{fusion} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} > 0$$

Если эти результаты корректны, то обнаруженное вещество обладает одним очень необычным свойством и другим свойством, которое прямо нарушает законы термодинамики. Какие это свойства?

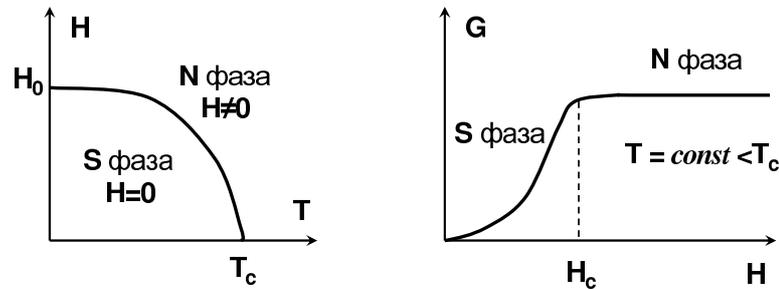
2. Удельная теплота испарения воды  $\lambda$  равна  $2.44 \cdot 10^6$  J/kg а при температуре кипения воды  $100^\circ\text{C}$ . ее плотность  $\rho$  равна  $0.598$  kg/m<sup>3</sup> Определите зависимость температуры кипения воды от высоты над уровнем моря предполагая что температура воздуха  $T$  постоянна и равна  $300^\circ\text{C}$ . Плотность воздуха при  $0^\circ\text{C}$  и давлении  $10^5$  Pa равна  $1.29$  kg/m<sup>3</sup>.
3. Некоторое вещество находится в очень длинной вертикальной колонке при температуре  $T$ . Ниже некоторой отметки вещество находится в твердой фазе а выше ее - в жидкой. Если температура уменьшилась на величину  $\Delta T$ , то граница между фазами поднимается на величину  $l$ . Пренебрегая тепловым расширением найдите

выражение для плотности жидкой фазы  $\rho_1$  через плотность твердой фазы  $\rho_2$ , удельную теплоту плавления  $\lambda$ , ускорение свободного падения  $g$  температуру  $T$  и ее изменение  $\Delta T$ .

4. Некоторый (видимо очень хороший) парфюм характеризуется двумя фазами: (i) ароматической фазой (A); (ii) фазой благоухания (B), причем по классификации Эренфеста переход между ними является фазовым переходом второго рода, то есть вдоль линии раздела фаз в осях  $P - T$  изменение объема  $\Delta V = V_A(P, T) - V_B(P, T)$  и энтропии  $\Delta S = S_A(P, T) - S_B(P, T)$  равно нулю. Найти наклон линии раздела фаз  $dP/dT$  как функцию коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и изотермической сжимаемости  $\kappa_T$ .
5. Вещество может находиться в двух фазах, нормально фазе  $N$  и фазе  $S$ . В нормальной фазе магнетизация  $M = 0$ . Если температура вещества меньше некоторого критического значения  $T < T_c$ , то при величине внешнего магнитного поля  $H$  меньше критического значения

$$H_c(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

происходит фазовый переход в состояние  $S$ , в котором магнитное поле внутри вещества  $B = H + 4\pi M$  равно нулю (поле выталкивается из образца). Фазовая диаграмма имеет следующий вид:



- (i) Показать что свободная энергия Гиббса в магнитном поле  $G = E - TS - HM$  фазы  $S$  и фазы  $N$  при температуре  $T \leq T_c$  отличается на величину

$$G_S(T, H) - G_N(T, H) = \frac{1}{8\pi} (H^2 - H_c^2(T))$$

- (ii) Воспользовавшись аналогией с уравнением Клаузиуса-Клапейрона, вычислите удельную теплоту  $\lambda$  фазового перехода между состояниями  $N$  и  $S$ .

(iii) Вычислите скачок теплоемкости при фазовом переходе из  $N$  фазы в  $S$  фазу при выключенном внешнем магнитном поле  $H$ .

(iv) Является ли переход из фазы  $N$  в фазу  $S$  переходом второго рода по классификации Эренфеста? Почему?

---

## Решения

---

1. Весьма необычным на кривой плавления, разделяющей жидкую и твердую фазы, является соотношение  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fusion} < 0$  - только некоторые субстанции обладают этим свойством. Во-вторых, соотношения Клаузиуса-Клапейрона на линии раздела твердой и газообразной фазы и на линии раздела жидкой и газообразной фазы означают что

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{S_{gas} - S_{liq}}{V_{gas}}, \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{S_{gas} - S_{solid}}{V_{gas}}$$

Следовательно, условие

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub}$$

означает что  $S_{solid} > S_{gas}$ , то есть молярная энтропия твердой фазы должна быть больше молярной энтропии жидкой фазы, что нарушает второй закон термодинамики - переход от твердой фазы к жидкой (плавление) связан с поглощением тепла, что должно привести к росту энтропии.

2. Воспользуемся распределением Больцмана для определения зависимости давления от высоты над уровнем моря:

$$P(h) = P(0) \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right)$$

где  $m$  - молярная масса воздуха. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона тогда может быть записано как

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)} = \frac{\lambda}{TM\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right)} = \frac{\alpha}{T}$$

где

$$\alpha = \frac{\lambda\rho_1\rho_2}{M(\rho_1 - \rho_2)} \approx 1.4 \cdot 10^6 \text{ L/m}^3$$

поскольку  $\rho_1 = 1000 \text{ kg/m}^3 \gg \rho_2 = 0.598 \text{ kg/m}^3$  и  $\lambda/M = 2.44 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ . Следовательно, уравнение относительно температуры кипения записывается как

$$\frac{dT}{dh} = \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dh} = \frac{T}{\alpha} \cdot \left(-\frac{mg}{kT_0}\right) P(h)$$

где  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поскольку уравнение идеального газа означает что  $P = \rho k_B T$ , то для небольших отклонений от уровне моря

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\rho g T_0}{\alpha} \approx -0.87 \text{ }^\circ\text{C/km}$$

3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для данной системы имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_1 - V_2)} = \frac{\lambda}{T\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)}$$

В рассматриваемом случае  $dT = -\Delta T$ ,  $dP = -gl\rho_2$ , следовательно

$$\rho_1 = \rho_2 \frac{1}{1 + \frac{\lambda \Delta T}{lgT}}$$

4. Поскольку вдоль линии раздела фаз  $V_A(P, T) = V_B(P, T)$ , то  $dV_A(P, T) = dV_B(P, T)$ . Следовательно, для обеих фаз

$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = V(\alpha dT - \kappa_T dP)$$

и выполняется соотношение

$$(\alpha_A - \alpha_B)dT = (\kappa_A - \kappa_B)dP$$

что означает

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_A - \alpha_B}{\kappa_A - \kappa_B}$$

5. (i) Дифференцируя выражение для свободной энергии Гиббса получим

$$dG = -SdT - MdH; \quad B = H + 4\pi M$$

Следовательно, в нормальной фазе  $M = 0$ ,  $G_N = G_0(T)$  а в фазе  $S$   $B = 0$ ,  $M = -H/4\pi$ . Интегрируя уравнение  $dG = -MdH$  мы получим

$$G_S = \frac{H^2}{8\pi} + \text{const}$$

Поскольку в точке фазового перехода  $G_S(H_c, T) = G_0(T)$ ,

$$G_S = G_0(T) + \frac{1}{8\pi} (H^2 - H_c^2)$$

(ii) Так как  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H$ , можно записать следующее выражение для удельной теплоты фазового перехода:

$$\lambda = T(S_N - S_S) = T \left( \frac{\partial(G_S - G_N)}{\partial T} \right)_H = -\frac{TH_c}{4\pi} \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right) = \frac{H_0^2}{2\pi} \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

(iii) Скачок теплоемкости при фазовом переходе определяется как

$$C_S - C_N = T \left( \frac{\partial(S_S - S_N)}{\partial T} \right)_H = \frac{T}{4\pi} \left[ \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \left( \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right) \right] = \frac{3H_0^2}{2\pi} \frac{T}{T_c^2} \left[ \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 - \frac{1}{3} \right]$$

Следовательно, при  $H = 0, T = T_c$  скачок теплоемкости равен

$$C_S - C_N = \frac{H_0^2}{\pi T_c}$$

(iv) Так как при  $H = 0$  и  $\lambda = 0$  скачок теплоемкости  $C_S - C_N \neq 0$ , то мы рассматриваем фазовый переход второго рода.