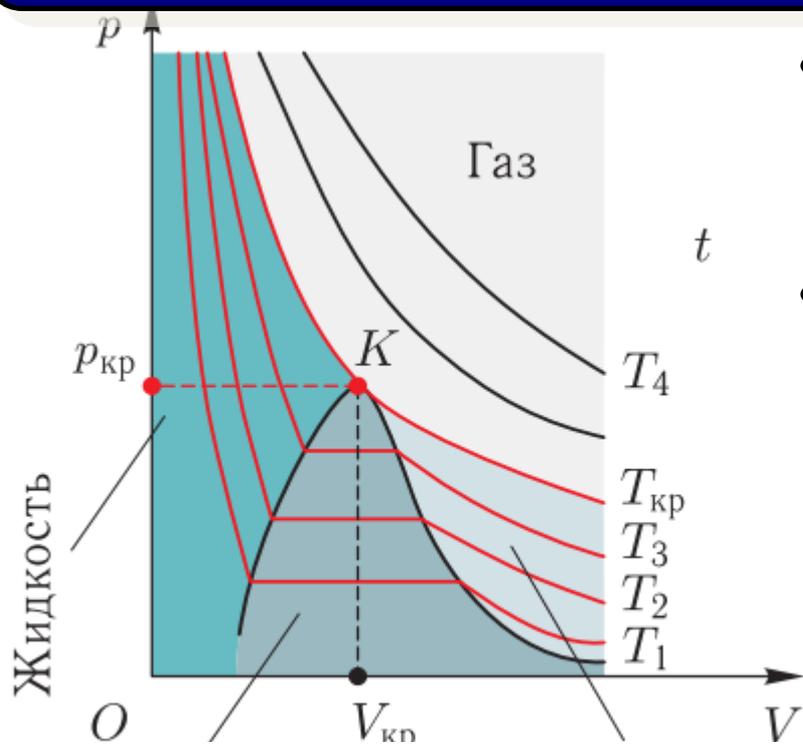


Фазовые превращения

- Фазовый переход
- Уравнение Клапейрона–Клаузиуса
- Фазовые переходы I рода
- Правило фаз Гиббса
- Фазовые переходы II рода

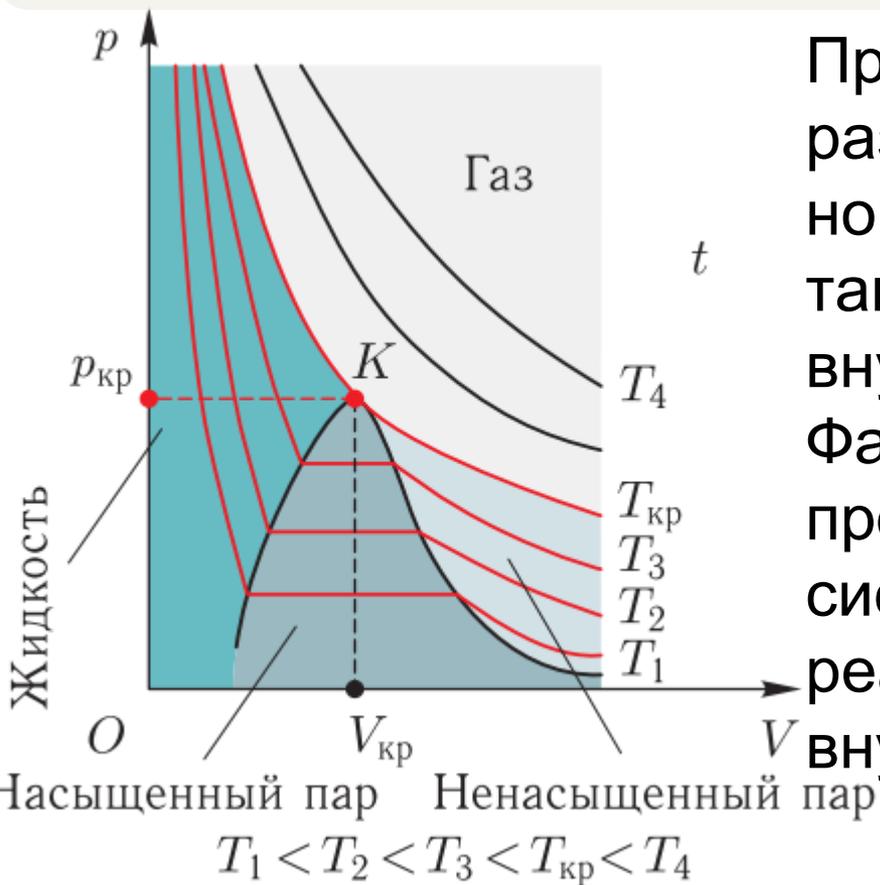
Изотерма реального газа



- Жидкость и газ называются фазами вещества.
- **Фазовый переход** – переход из одного макроскопического состояния в другое в системе, содержащей большое (макроскопическое) число частиц.

В однокомпонентных системах фазовый переход связан с изменением фазового состояния без изменения химического состава и происходит при определенных значениях параметров (температуры, давления, индукции магнитного поля и т.п.), определяющих точку фазового перехода (фазового равновесия).

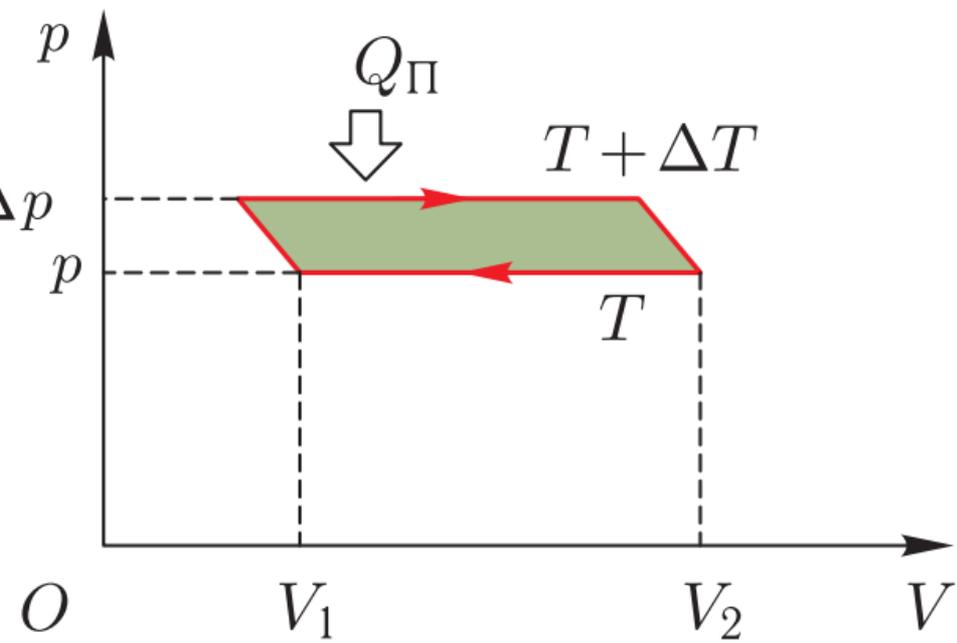
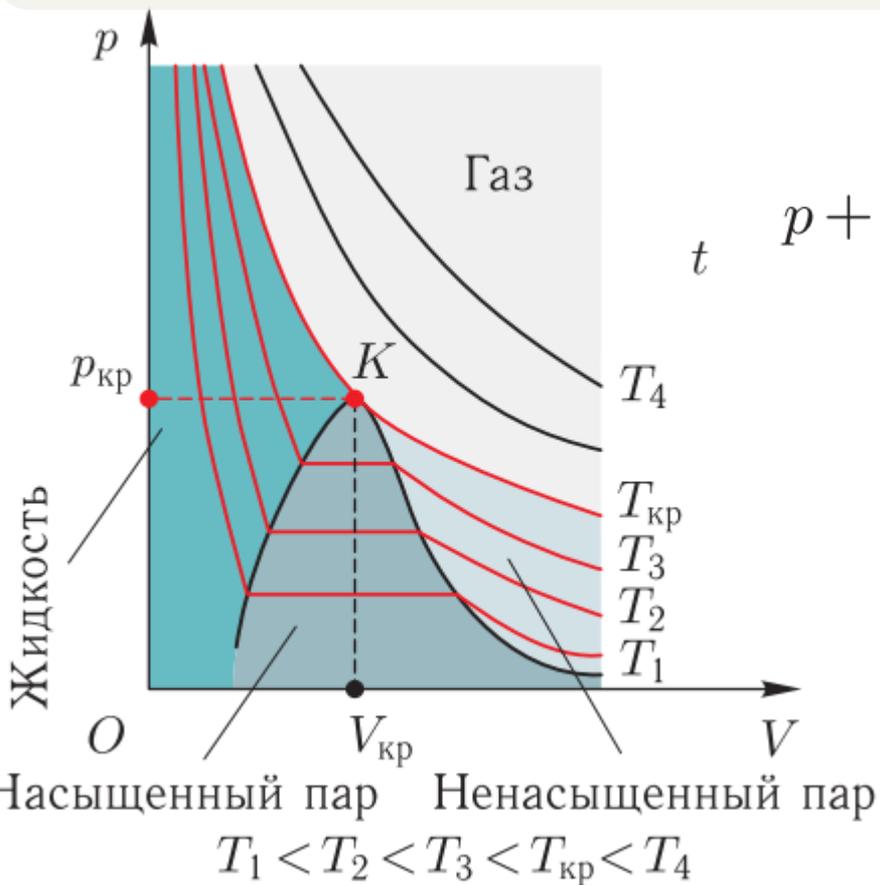
Изотерма реального газа



При фазовых переходах могут разрушаться и/или создаваться как новые межмолекулярные связи, так и изменяться внутримолекулярные связи. Фазовые переходы также происходят в многокомпонентных системах при химических реакциях. При этом изменяются внутримолекулярные связи.

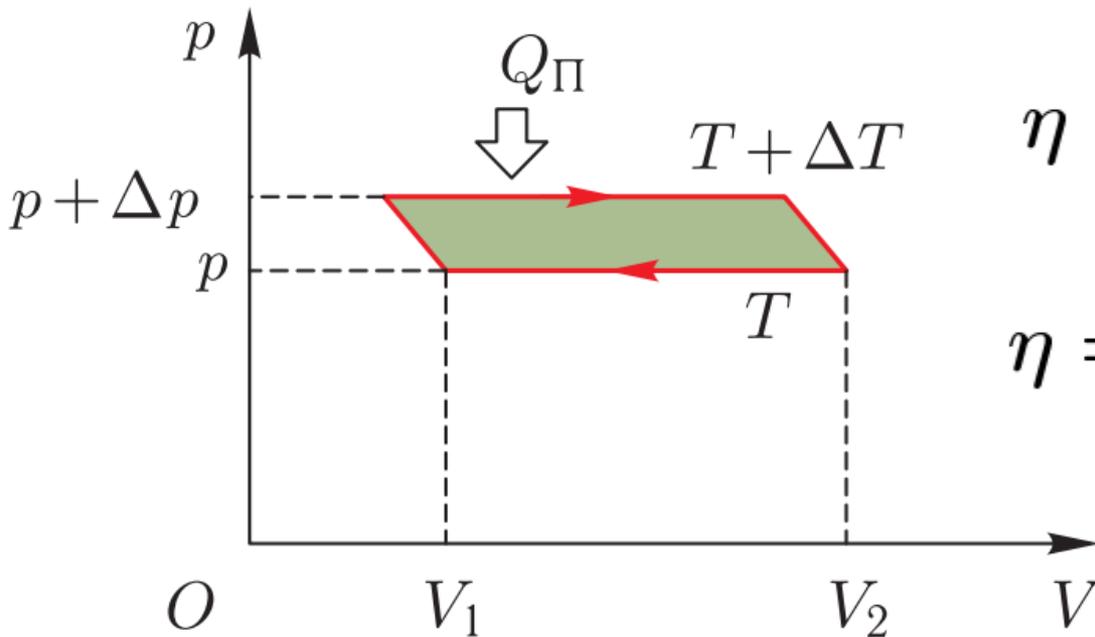
Особенностью фазового перехода является резкое (скачкообразное) изменение некоторых свойств вещества. В течение фазового превращения система оказывается очень чувствительной к слабым внешним воздействиям.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса



Рассмотрим бесконечно малый обратимый цикл Карно, изотермами в котором являются состояния двухфазной системы при температурах T и $T - dT$.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса



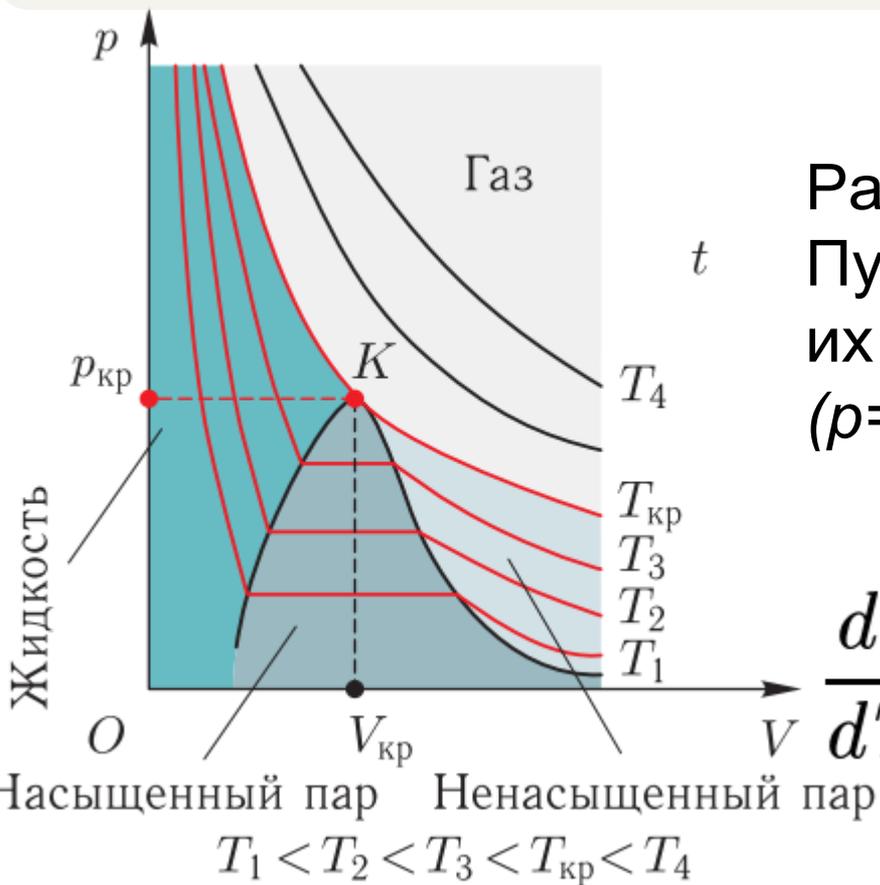
$$\eta = \frac{\Delta A}{Q_{\text{п}}} = \frac{\Delta p(V_2 - V_1)}{Q_{\text{п}}}$$

$$\eta = 1 - \frac{T}{T + \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T}$$

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

Количество теплоты Q называется **теплотой фазового превращения** (или скрытой теплотой перехода). Эта теплота затрачивается на преодоление сил притяжения между молекулами при изменении агрегатного состояния вещества. Уравнение справедливо для любого равновесного двухфазного состояния.

Изотерма реального газа



$$dG = -SdT + Vdp$$

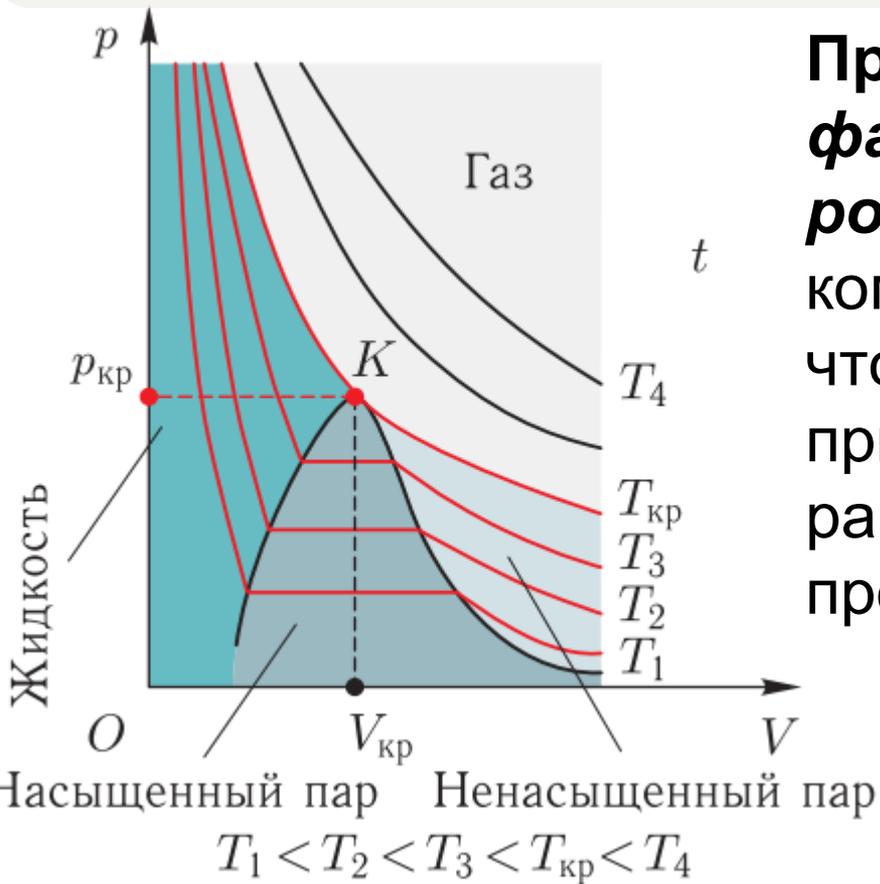
Рассмотрим двухфазную систему. Пусть объемы фаз равны V_1 и V_2 , а их энтропии S_1 и S_2 . Поскольку ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$)

$$dG = dG_1 + dG_2 = 0$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

При **фазовых переходах I рода** потенциал Гиббса, нормированный на один моль вещества изменяется непрерывно. При температуре фазового перехода происходит скачкообразное изменение энтальпии H , энтропии S и молярного объема V .

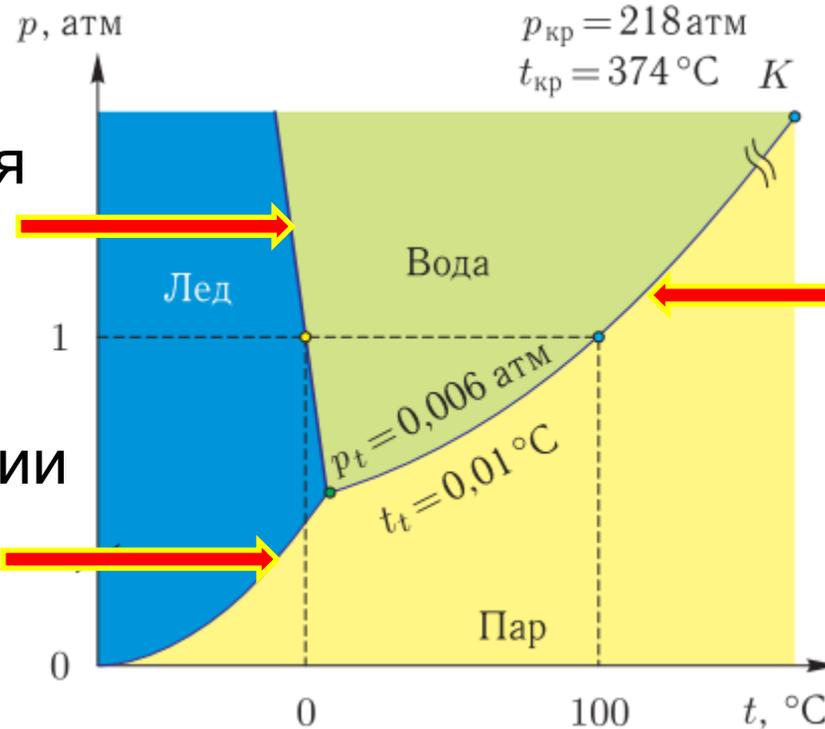
Правило фаз Гиббса



Правило фаз Гиббса (для фазовых переходов первого рода): в системе, содержащей k компонентов и N фаз, при условии, что каждый компонент присутствует во всех N фазах, при равновесии число фаз не превосходит числа компонентов

плюс два: $N \leq k + 2$.

Тройная точка (вода)



Кривая плавления

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}$$

Кривая сублимации

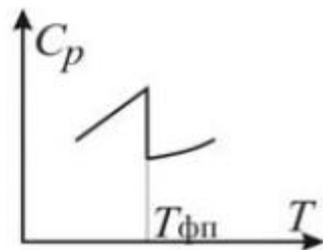
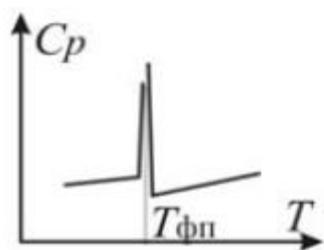
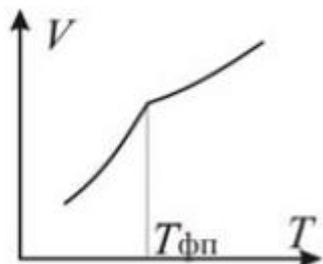
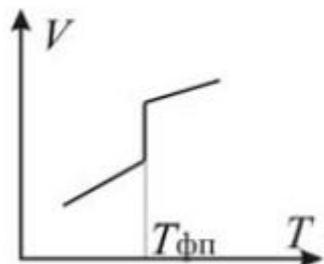
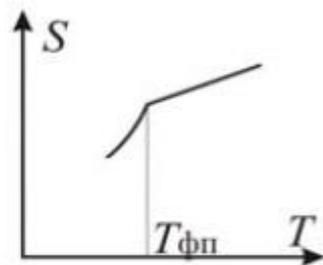
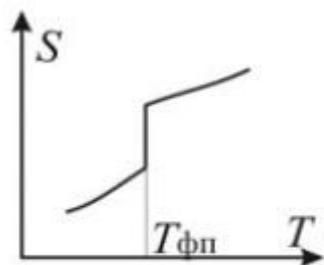
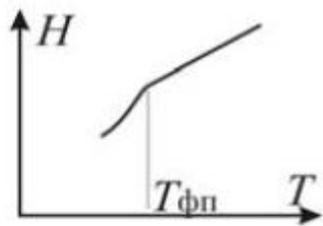
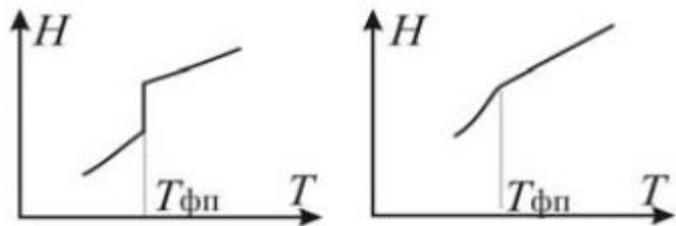
$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{кр}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{тв}})}$$

Кривая испарения

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{исп}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}$$

Тройная точка в однокомпонентной системе — точка схождения кривых двухфазных равновесий на плоской P-T — фазовой диаграмме, соответствующая устойчивому равновесию трёх фаз.

Фазовые переходы II рода



а

б

При фазовом переходе второго рода непрерывен потенциал Гиббса и его первые производные.

$$G=H-TS$$

$$dG=-SdT+Vdp$$

Однако вторые и смешанные производные (или некоторые из них) испытывают скачок, поскольку.

Число термодинамических степеней свободы

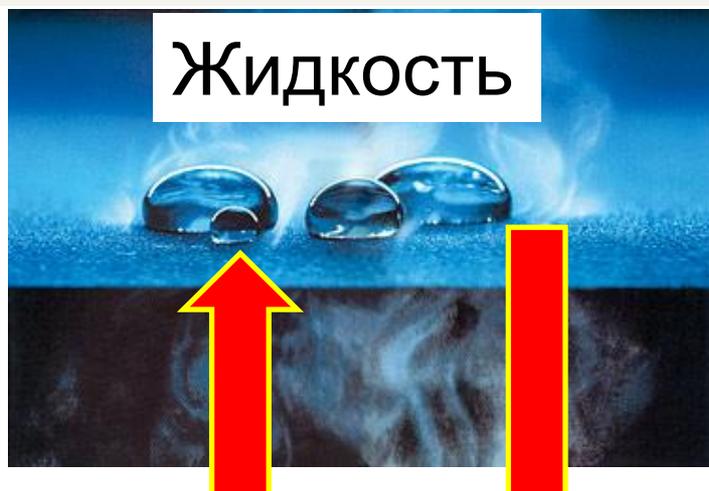
Число термодинамических степеней свободы – число параметров j , которые можно произвольно изменять, не меняя числа фаз в системе и не нарушая равновесия:

$$j = (k + 2) - N$$

Например,

- для идеального газа (однокомпонентной $k=1$ и однофазной $N=1$ системы) $j=2$, то есть имеются только два независимых параметра (p, V или p, T).
- для смеси из двух идеальных газов ($k = 2$, $N = 1$): $j=3$. В качестве третьего параметра выступает концентрация n одного из компонентов.

Примеры фазовых переходов I рода



Конденсация— переход вещества в *жидкое* или *твёрдое* состояние из *газообразного*.

Конденсация **Испарение**



Испарение— процесс фазового перехода вещества из *жидкого* состояния в *парообразное* или *газообразное*, происходящий на поверхности вещества.

Примеры фазовых переходов I рода

Твердое тело



Конденсация — переход вещества в *жидкое* или *твёрдое* состояние из *газообразного*.

Конденсация Сублимация



Сублимация (возгонка) — переход вещества из твёрдого состояния сразу в газообразное, минуя жидкое.

Примеры фазовых переходов I рода

Жидкость



Плавле́ние — это процесс перехода тела из кристаллического состояния в жидкое

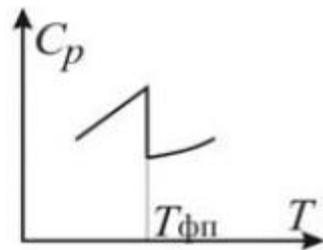
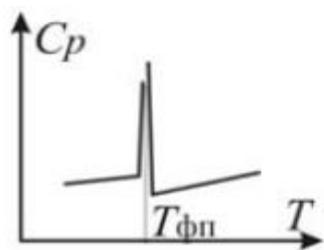
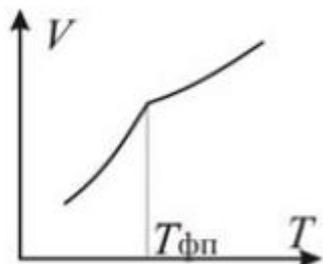
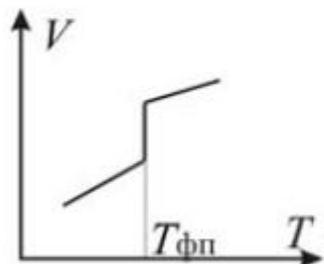
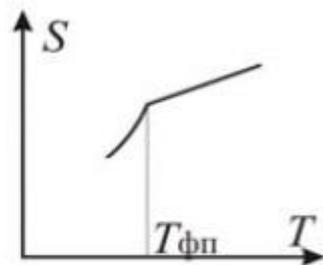
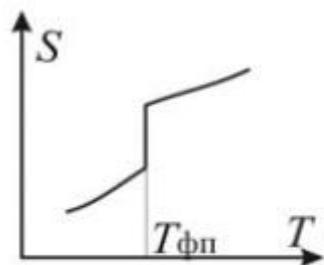
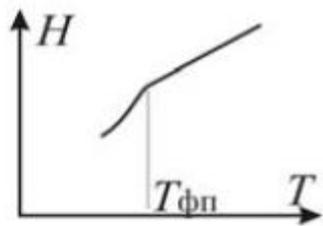
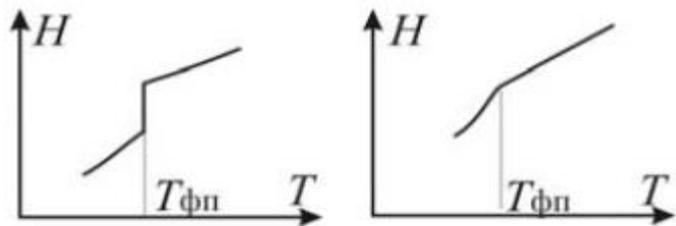
Плавление Кристаллизация

Кристаллиза́ция — это процесс выделения твёрдой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов.



Твердое тело

Фазовые переходы II рода



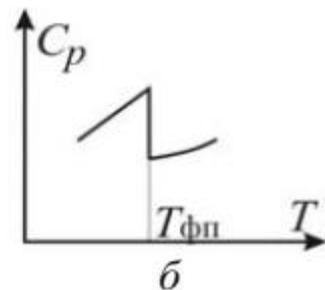
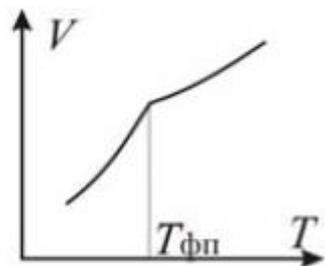
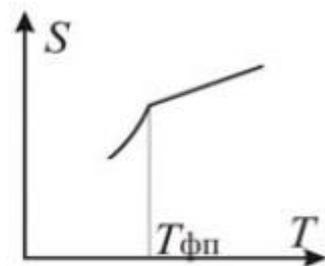
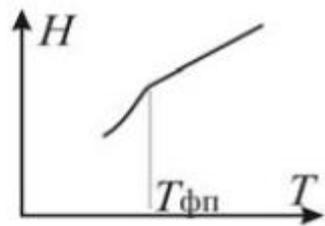
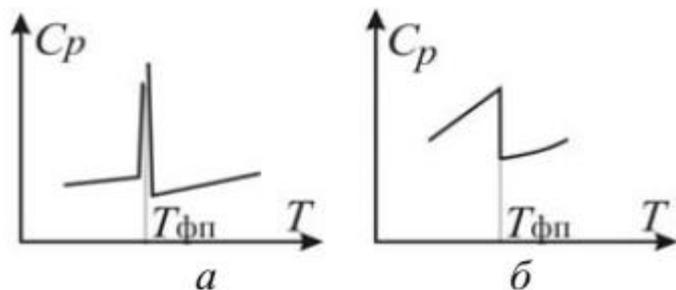
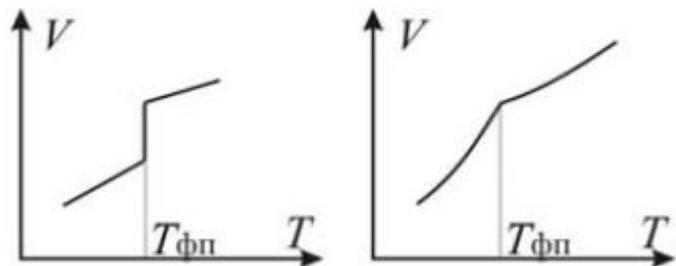
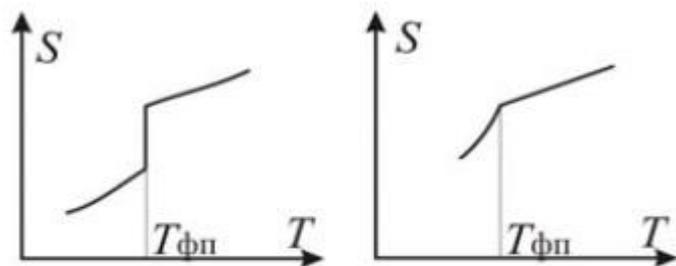
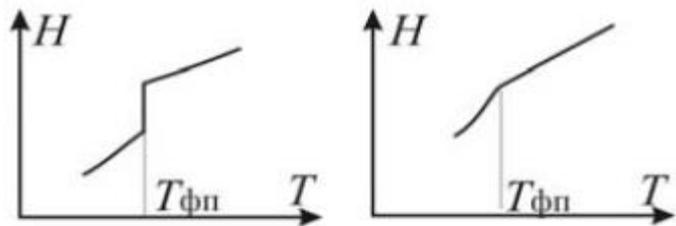
а

б

К фазовым переходам второго рода, помимо перехода гелия из обычного в сверхтекучее состояние, следует причислить:

- переход диэлектрика в сегнетоэлектрическое состояние
- переход парамагнетика в ферромагнитное состояние,
- переход проводника из обычного в сверхпроводящее состояние
- и др.

Фазовые переходы I и II рода



$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ;$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T ,$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} ,$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$