

Молекулярная физика

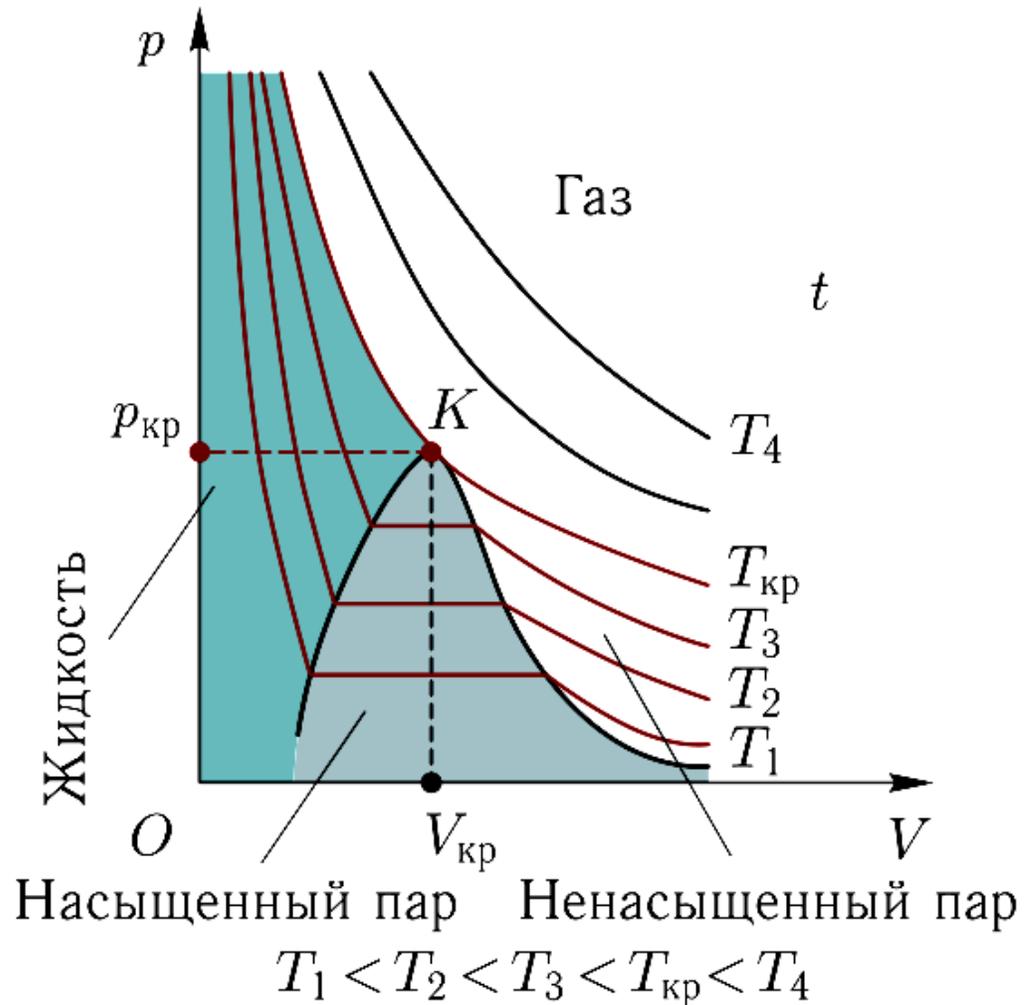
Лекция 8



План лекции

- Условия равновесия фаз
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса
- Классификация фазовых переходов по Эренфесту
 - Фазовые переходы I рода
 - Фазовые переходы II рода
- Непрерывные фазовые переходы
- Диаграмма состояний

Изотерма реального газа

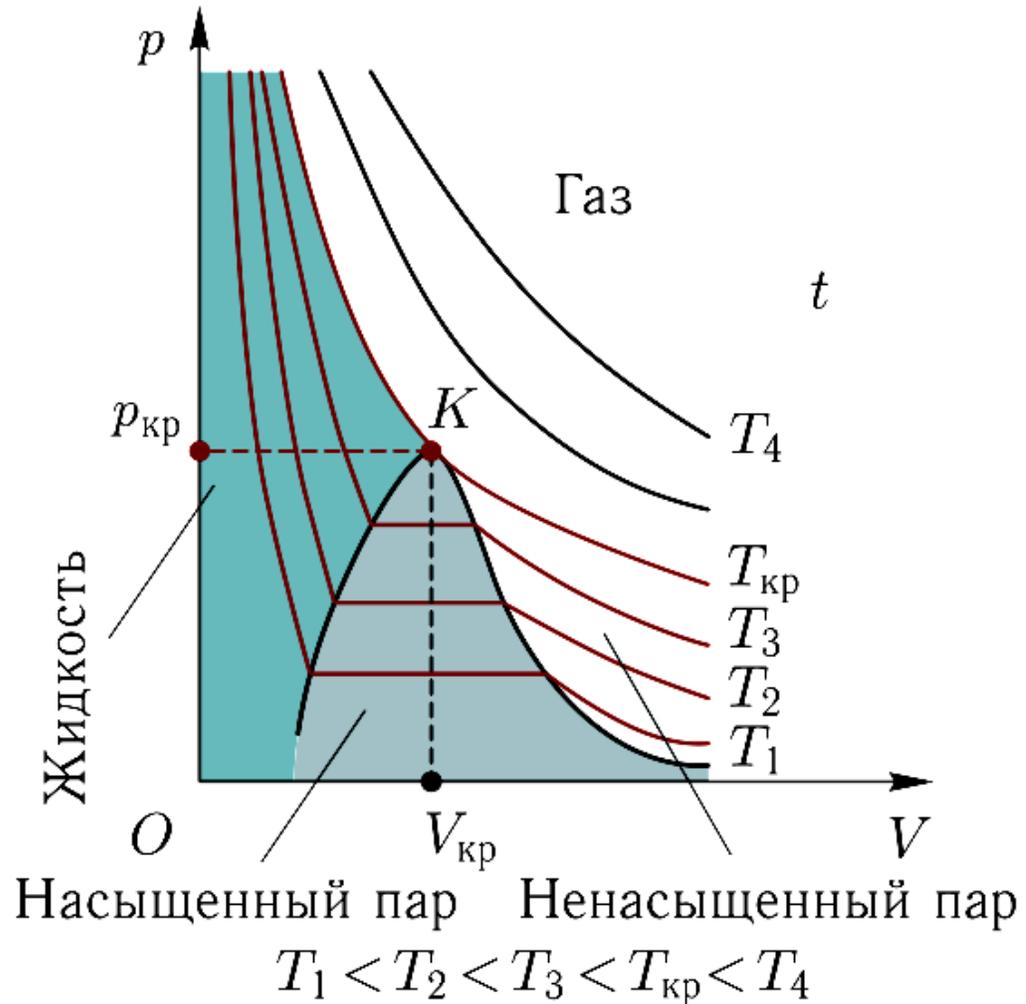


Жидкость и газ называются **фазами вещества.**

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.

Условия равновесия фаз

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух фаз одного вещества, например жидкость + ее насыщенный пар.

Условия равновесия фаз:

$$T_1 = T_2$$

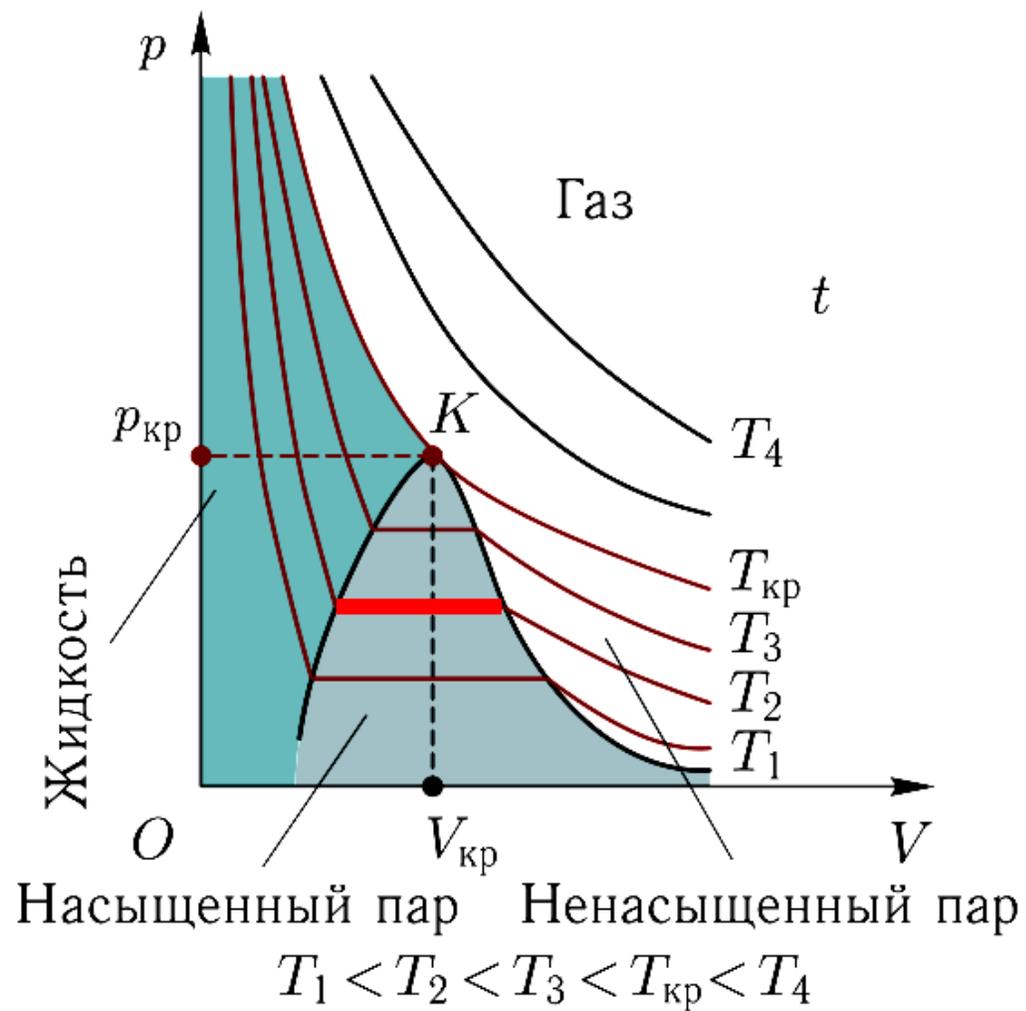
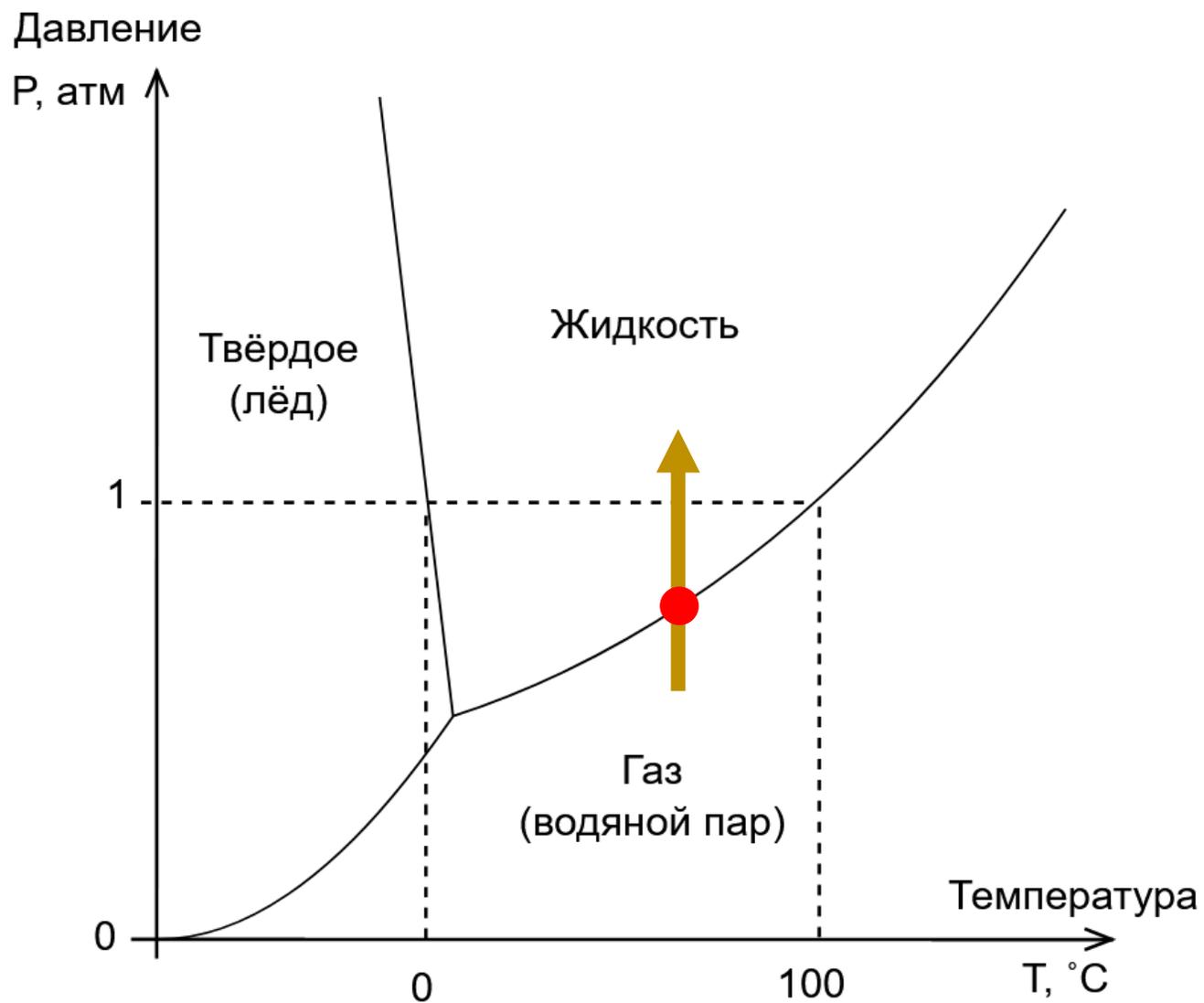
$$p_1 = p_2$$

$$G_1 = G_2 \quad \text{– удельная или молярная}$$

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2$$

$$\tilde{\mu} = \frac{G}{N} = \varphi(p, T) \quad \text{– энергия Гиббса на одну молекулу}$$

Равновесие фаз



Многокомпонентная система

Пусть в общем случае рассматриваемая система состоит из m фаз и включает l компонентов (химически независимых веществ).

Тогда молярный т/д потенциал компонента i в фазе α :

$$\varphi_i^{(\alpha)} = \varphi_i^{(\alpha)}(T, p, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{l-1}^{(\alpha)})$$

$$x_k^{(\alpha)} = \nu_k^{(\alpha)} / \nu^{(\alpha)}$$

$$\nu^{(\alpha)} = \sum_k \nu_k^{(\alpha)}$$

Правило фаз Гиббса

$$f \geq 0$$

$$f = 2 + l - m$$

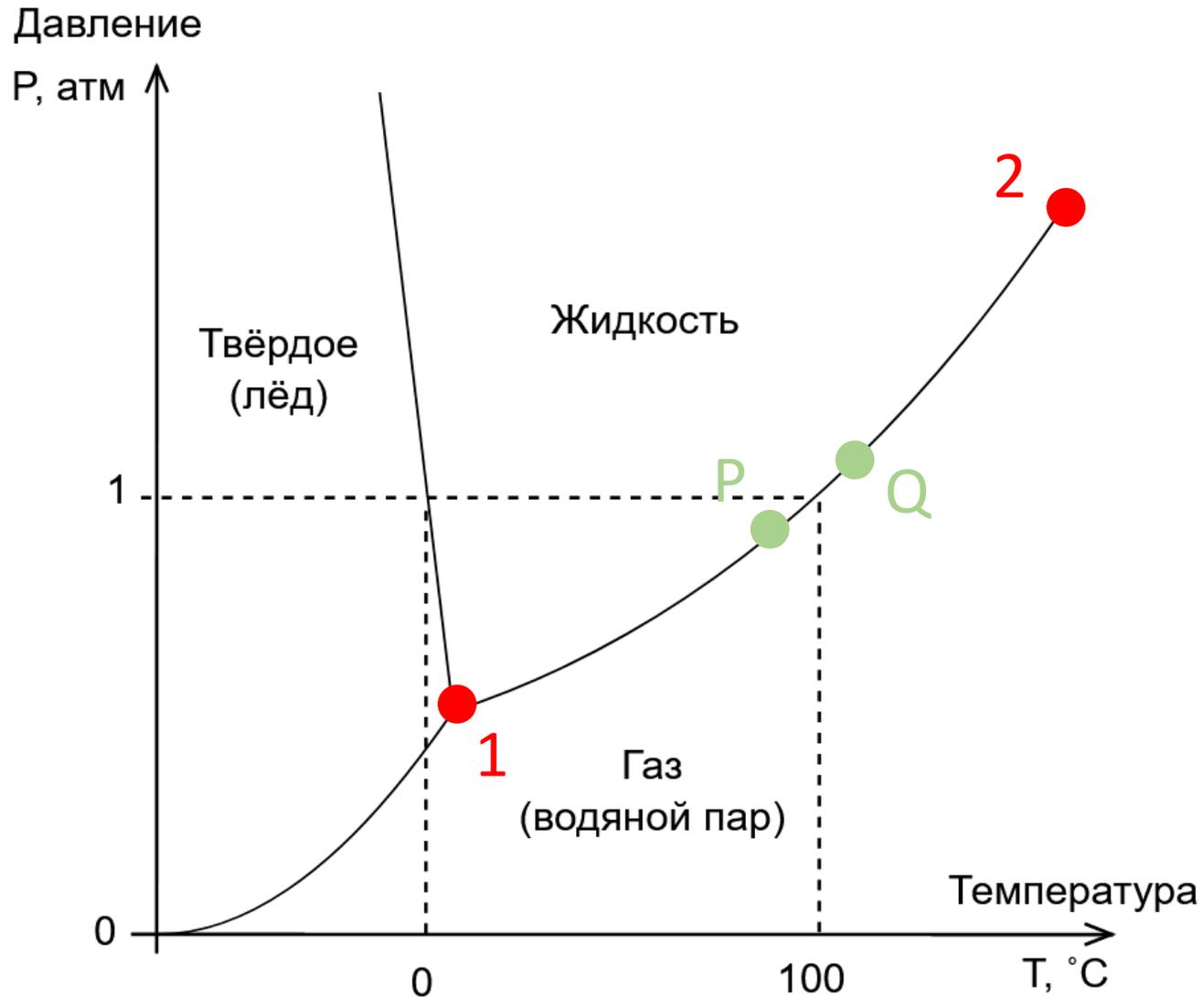
Число степеней свободы (независимых переменных)

Многокомпонентная система

- $l = 1, m = 1: f = 2$. Например, T, p .
- $l = 1, m = 2: f = 1$. Если задана T , то p тоже определено.
- $l = 1, m = 3: f = 0$. Тройная точка – T и p фиксированы.

- $l = 2, m = 2: f = 2$. Раствор соли в воде в равновесии с водяным паром. 4 переменных: $T, p, x^{(1)}, x^{(2)}$ - концентрация соли в воде и паре.
- $l = 2, m = 4: f = 0$. *Эвтектическая точка.*

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса



$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{П}} - S_{\text{Ж}}}{V_{\text{П}} - V_{\text{Ж}}}$$

или

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

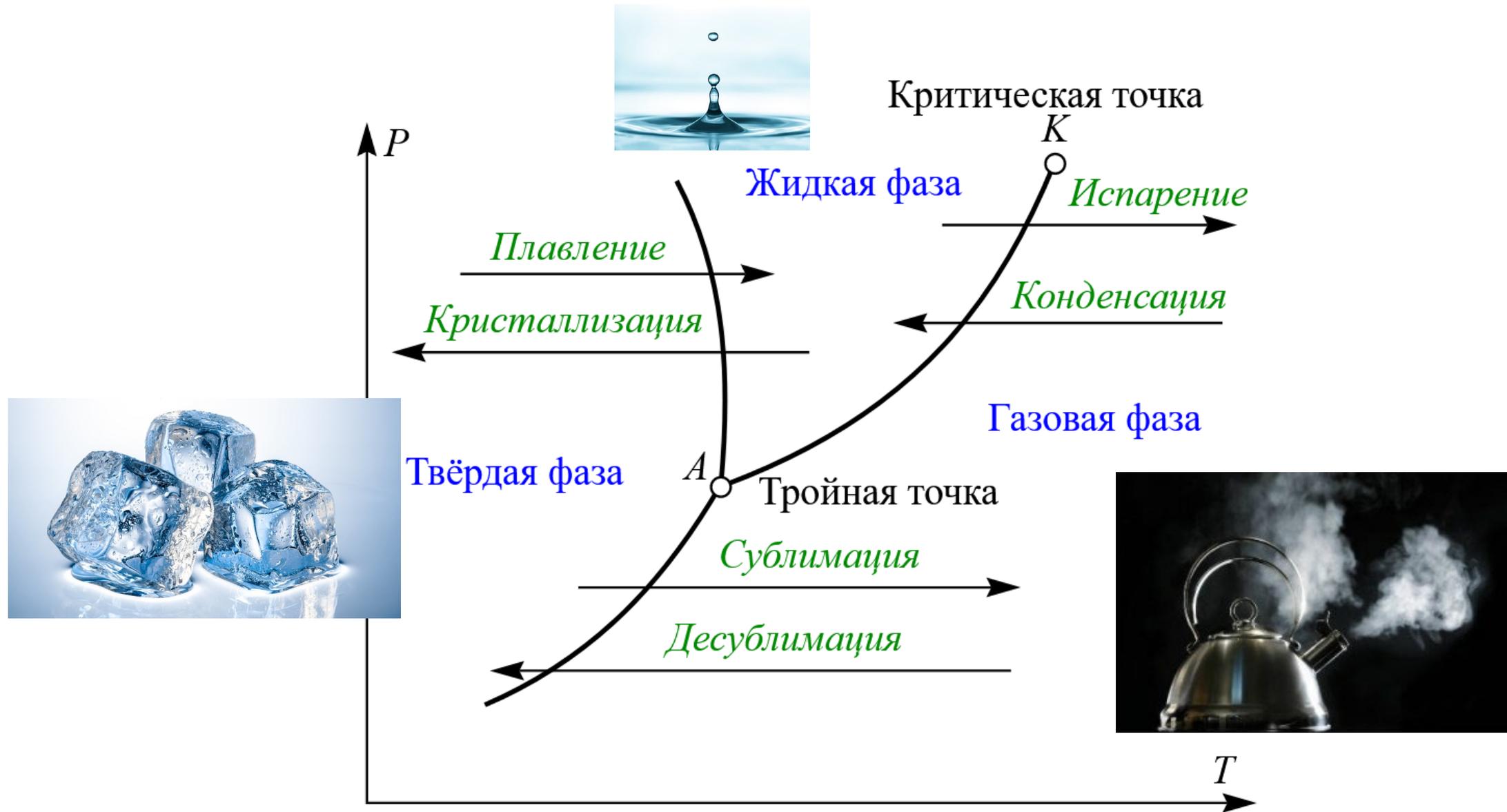
Классификация фазовых переходов

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

При **фазовом переходе второго рода** непрерывен потенциал Гиббса и его первые производные, а вторые производные терпят разрыв.

При **непрерывных фазовых переходах** непрерывен как потенциал Гиббса, так и его первые и вторые производные. При этом структура вещества изменяется.

Фазовые переходы I рода



Фазовые переходы I рода

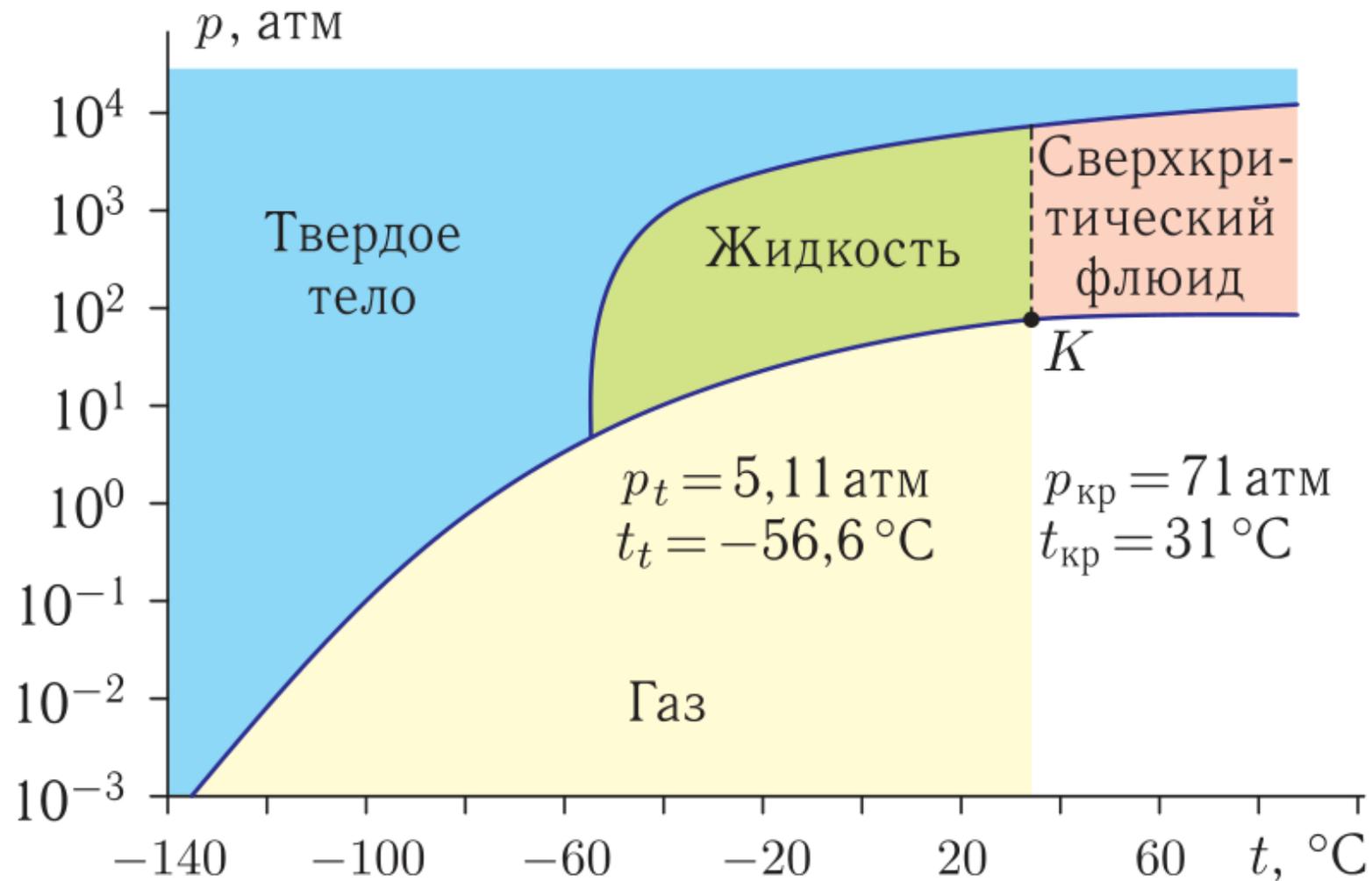
Свойства

- Существует скрытая теплота перехода, а также скачок плотности.
- Типично существование метастабильных состояний: фазовый переход сопровождается существенной перестройкой вещества.
- $c_p \rightarrow \infty$: всё подводимое тепло уходит на фазовый переход вместо изменения температуры.

Примеры

- Смена агрегатных состояний
- Смена аллотропных модификаций, например β -олово \rightarrow α -олово

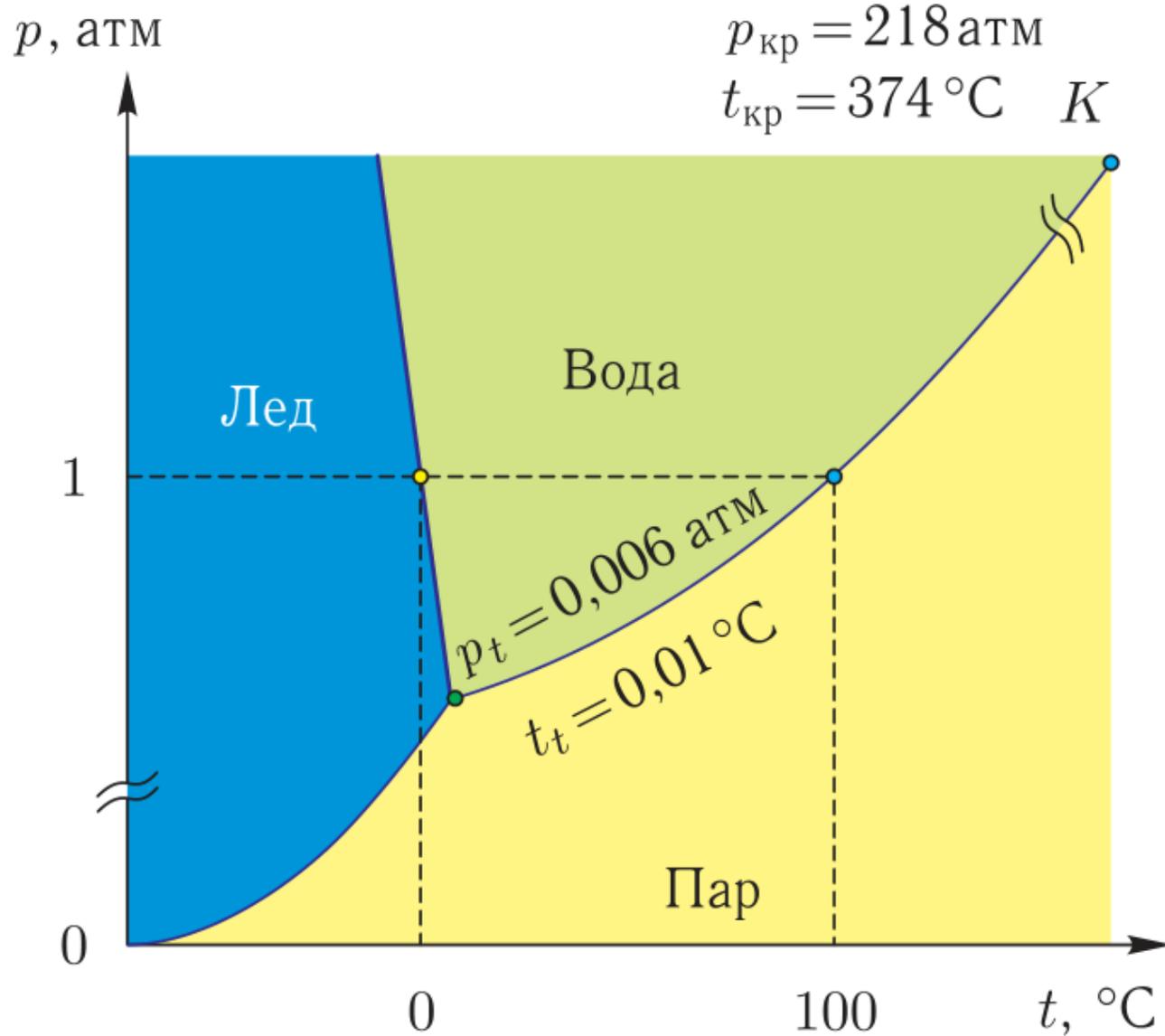
Фазовые диаграммы



«Нормальное»
вещество –
диоксид
углерода CO₂

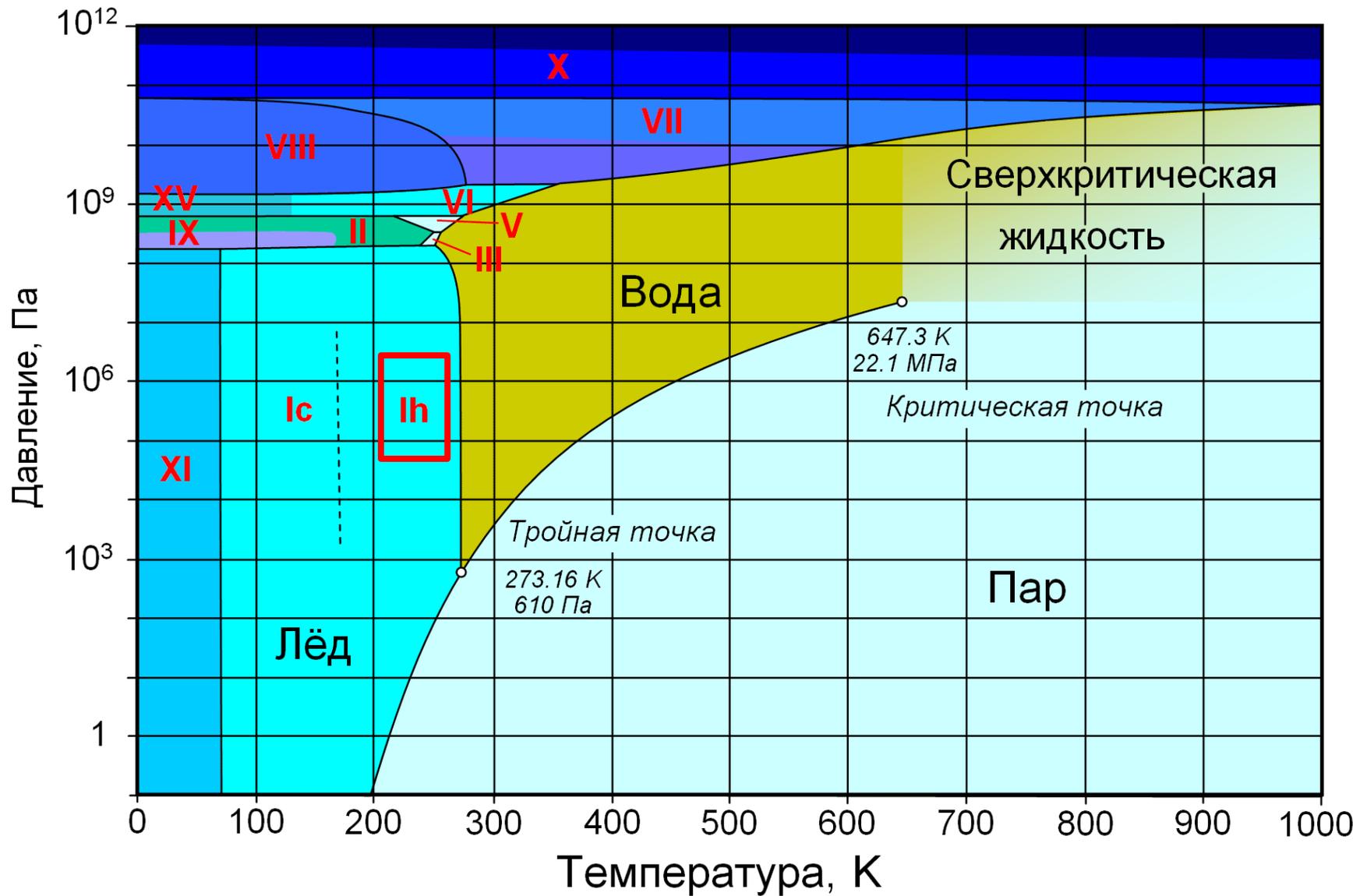
Фазовые диаграммы

При повышении давления равновесная температура (температура плавления) уменьшается. Например, острое лезвие беговых коньков, оказывая сильное давление на лед, заставляет его плавиться при температурах ниже нуля.

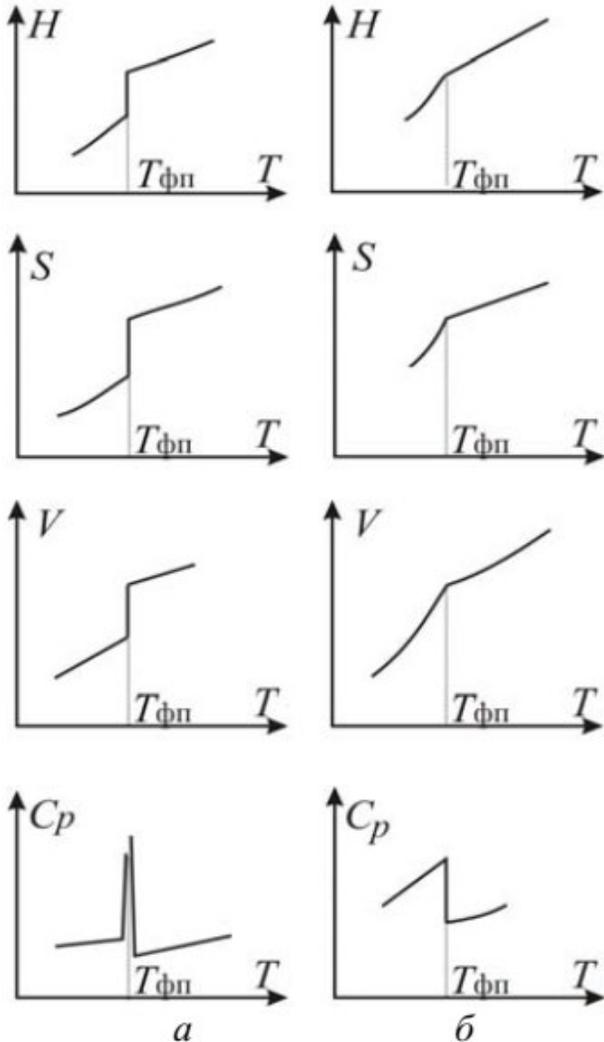


«Аномальное»
вещество –
вода H_2O

Фазовая диаграмма воды



Фазовые переходы II рода



ФП I рода ФП II рода

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

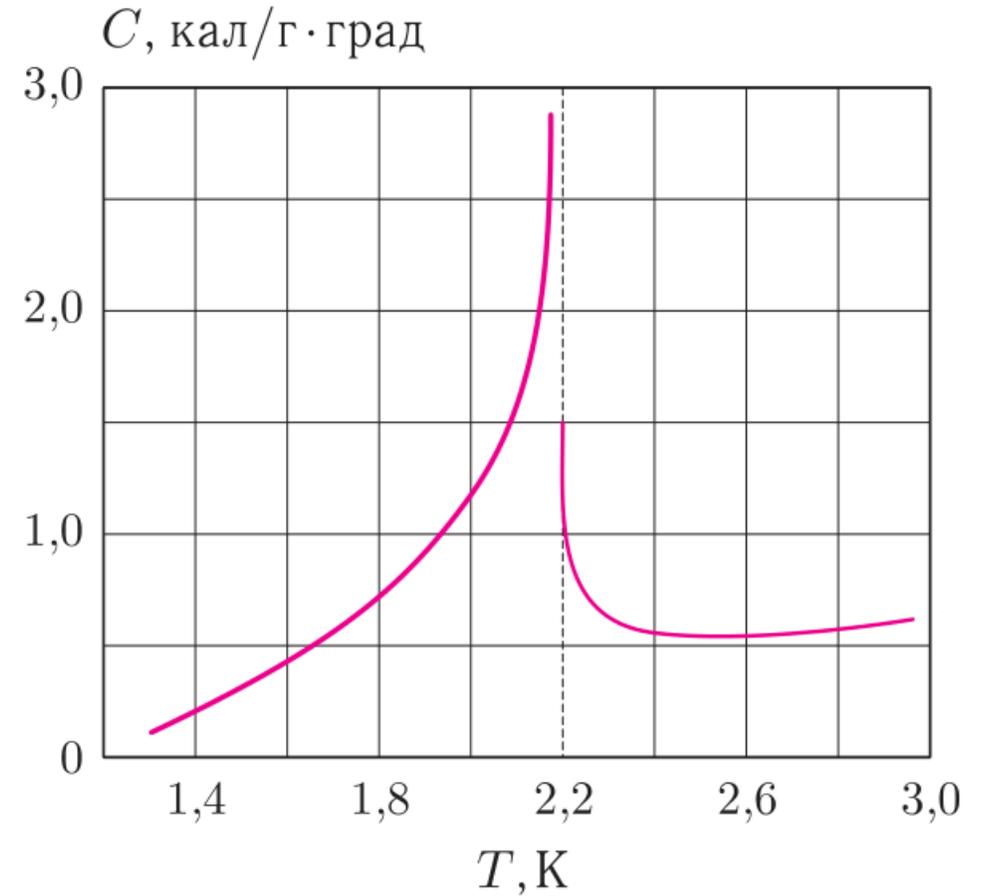
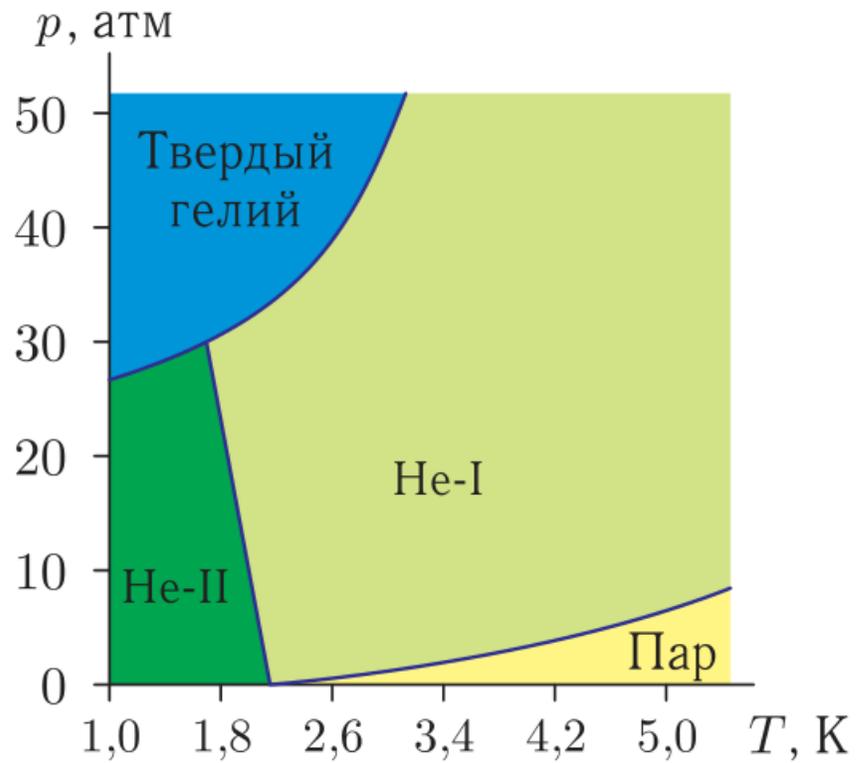
- переход диэлектрика в сегнетоэлектрическое состояние,
- переход парамагнетика в ферромагнитное состояние,
- переход проводника из обычного в сверхпроводящее состояние

Фазовые переходы II рода

Свойства

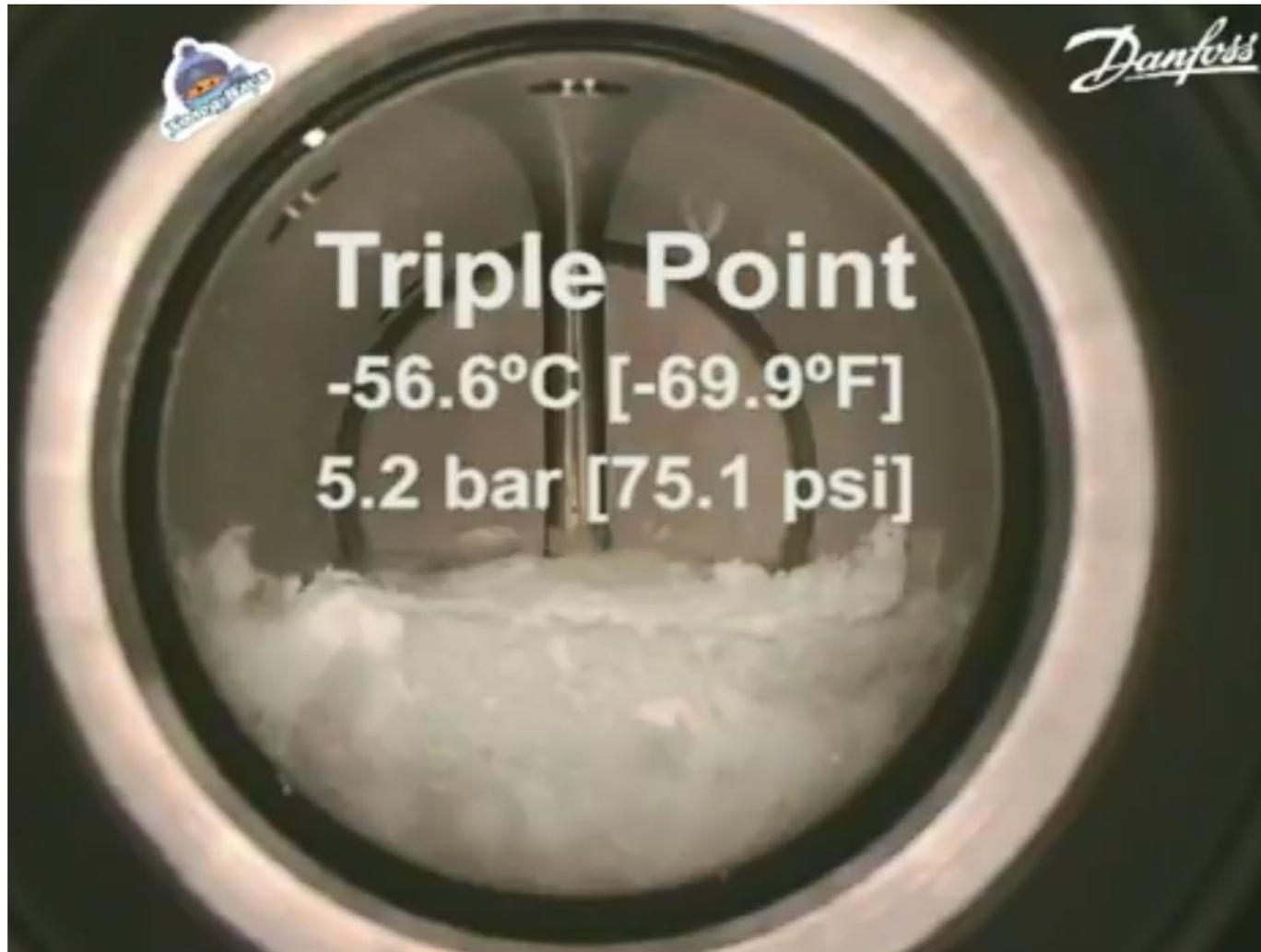
- Нет скрытой теплоты и скачка плотности
- Есть скачок c_p , α_p , γ_T
- Нет метастабильных состояний
- Около точки перехода – аномальный рост флуктуаций
- При переходе идет изменение симметрии системы

Фазовая диаграмма гелия



При малых давлениях не отвердевает ни при какой температуре.

Фазовые переходы CO₂



Замерзание кипящей жидкости



<https://www.youtube.com/watch?v=G6vrUVHTdsk>

Сублимация (возгонка) йода



Рост кристаллов тиосульфата натрия



<https://www.youtube.com/watch?v=VP9RSLxnIMg>

Сверхтекучесть гелия-4



<https://www.youtube.com/watch?v=2Z6UJbwxBZI>