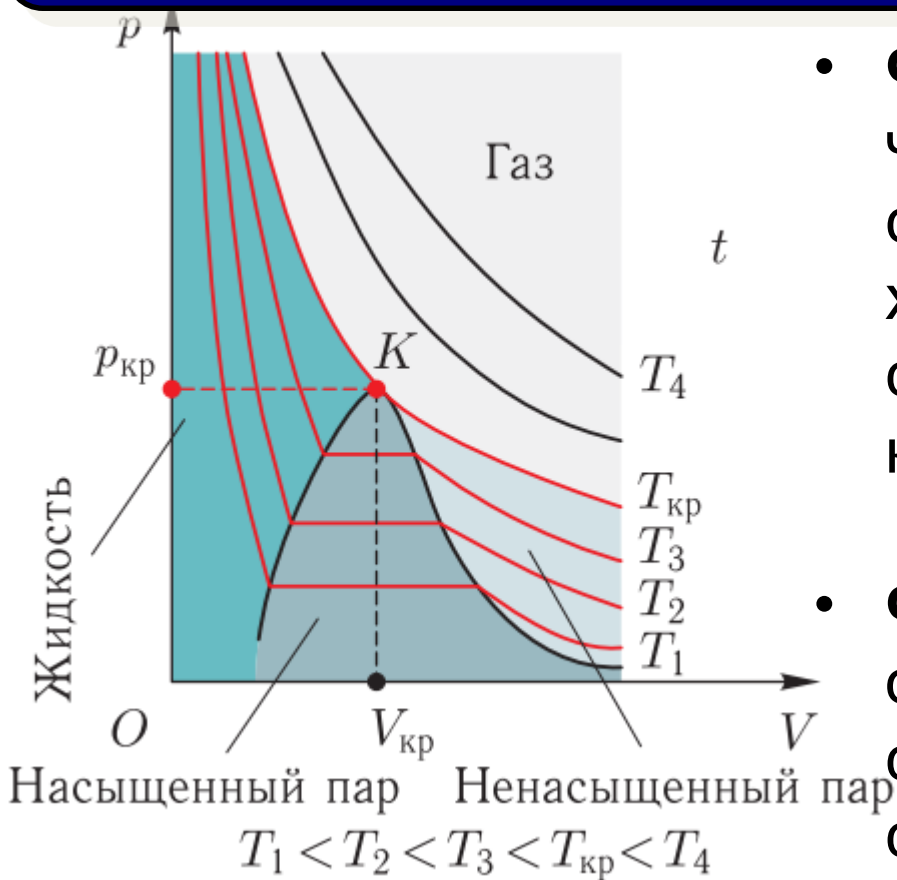


Фазовые превращения

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

Изотерма реального газа



- **Фаза** — совокупность всех частей термодинамической системы, одинаковых по своим химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества.
- **Фазовый переход** — переход из одного макроскопического состояния в другое в системе, содержащей большое (макроскопическое) число частиц.

Фазовый переход I рода

(Классификация фазовых переходов по Эренфесту)

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 .

Фазовые переходы первого рода

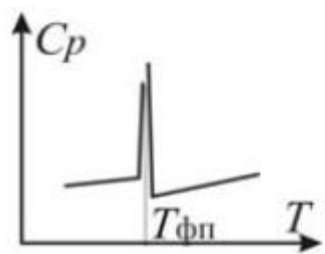
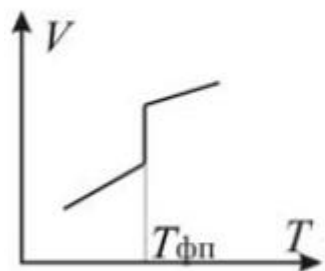
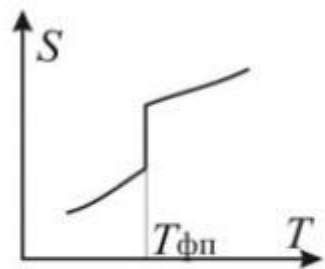
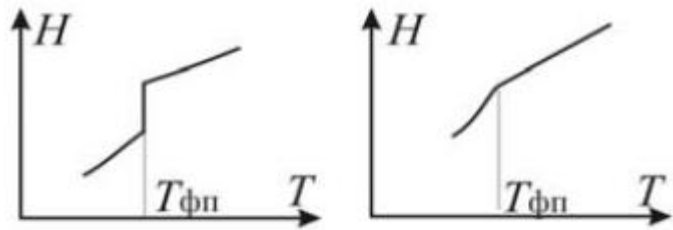
Это переходы, при которых термодинамический потенциал Гиббса непрерывен, а его первые производные терпят разрыв.

$$G=H-TS$$

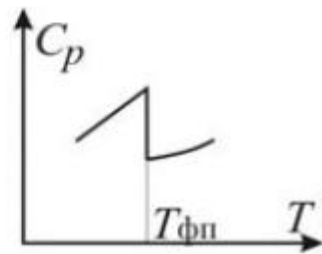
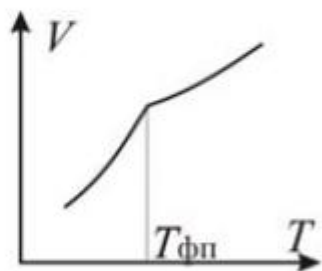
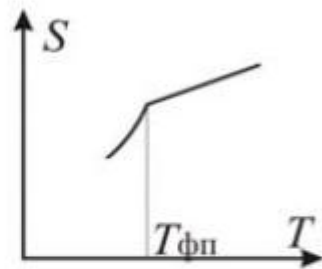
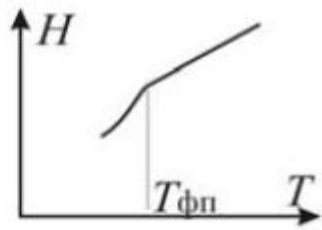
$$dG=-SdT+Vdp$$

Фазовые переходы II рода

(Классификация фазовых переходов по Эренфесту)



а



б

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

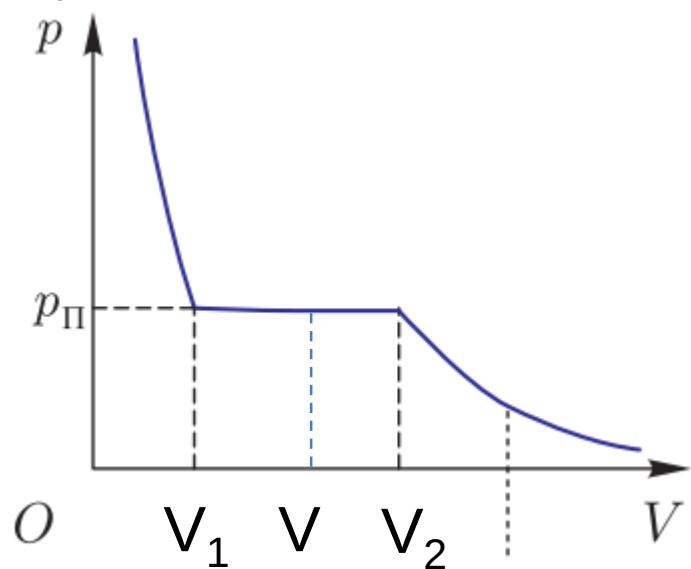
$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

Изотерма реального газа

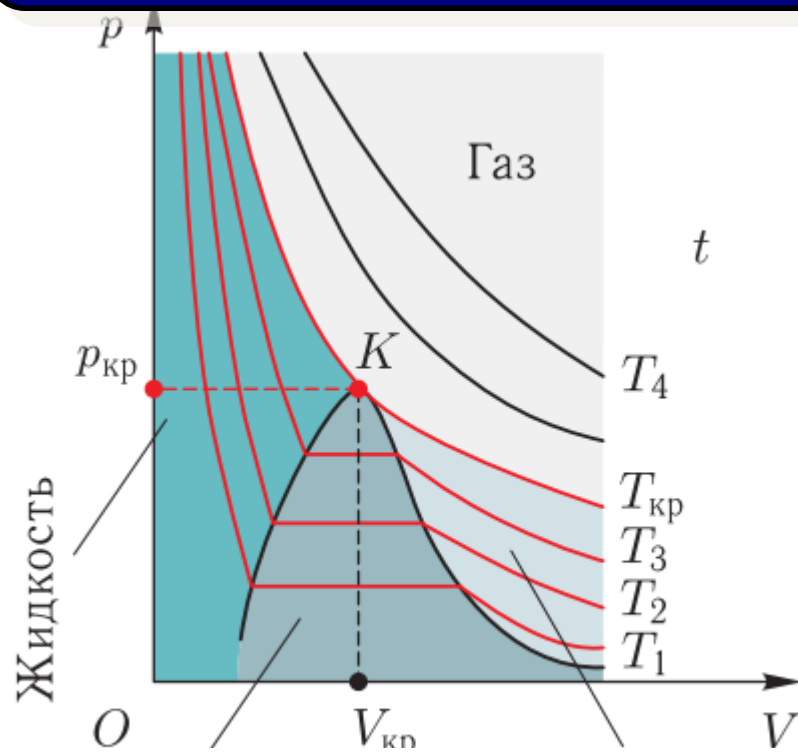
Правило рычага позволяет графически рассчитать соотношение между массой Ж жидкости и массой Г газа в двухфазной системе с объемом V : $V_1 < V < V_2$.



$$\frac{M_{\text{Ж}}}{M_{\text{Г}}} = \frac{V_{\text{Ж}} V_2}{V_1 V_{\text{Г}}} = \frac{(V_2 - V)}{(V - V_1)}$$

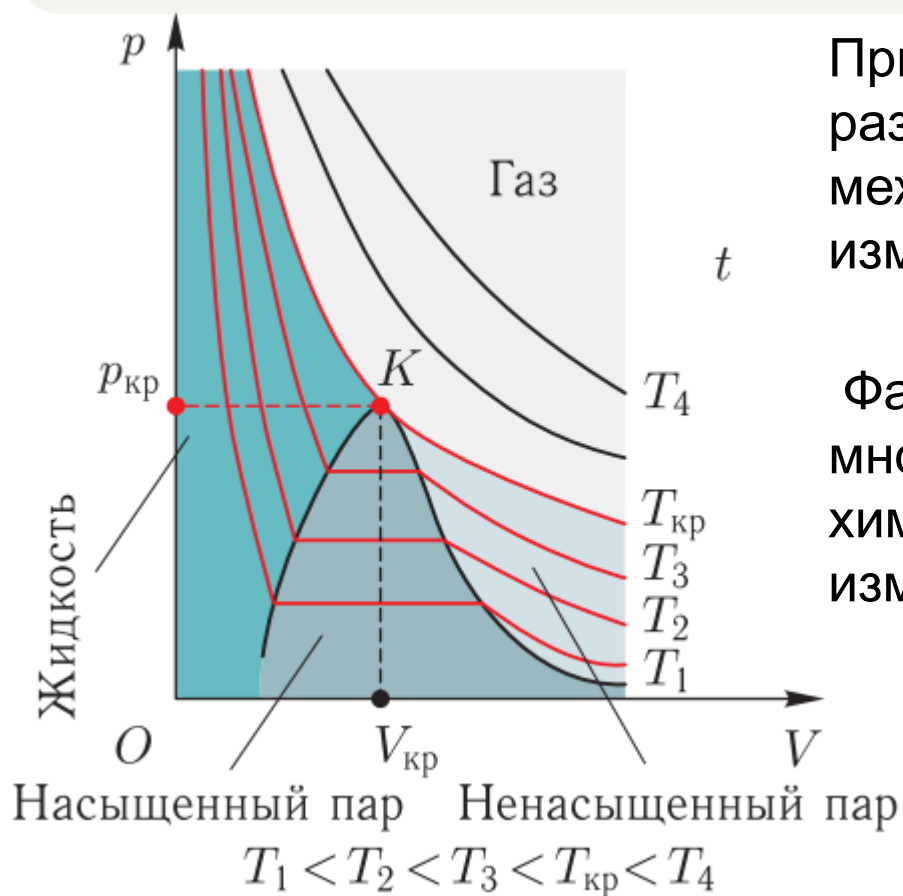
Таким образом, отношение масс в двухфазной системе объемом V обратно пропорционально длинам отрезков горизонтального участка изотермы, заключенного между объемами V_1 и V_2 . Это утверждение называется **правилом рычага**.

Изотерма реального газа



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

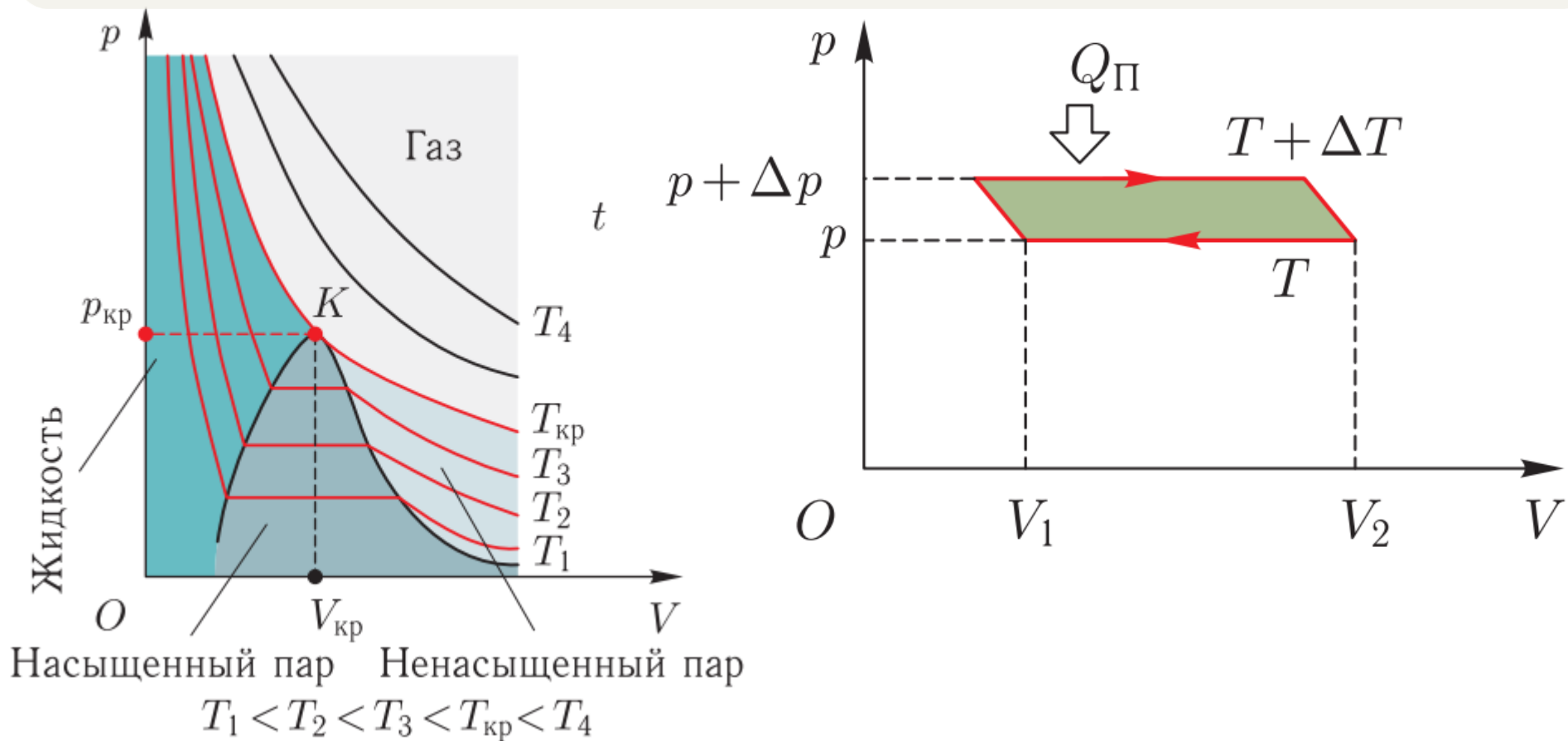


При фазовых переходах могут разрушаться и/или создаваться как новые межмолекулярные связи, так и изменяться внутримолекулярные связи.

Фазовые переходы также происходят в многокомпонентных системах при химических реакциях. При этом изменяются внутримолекулярные связи.

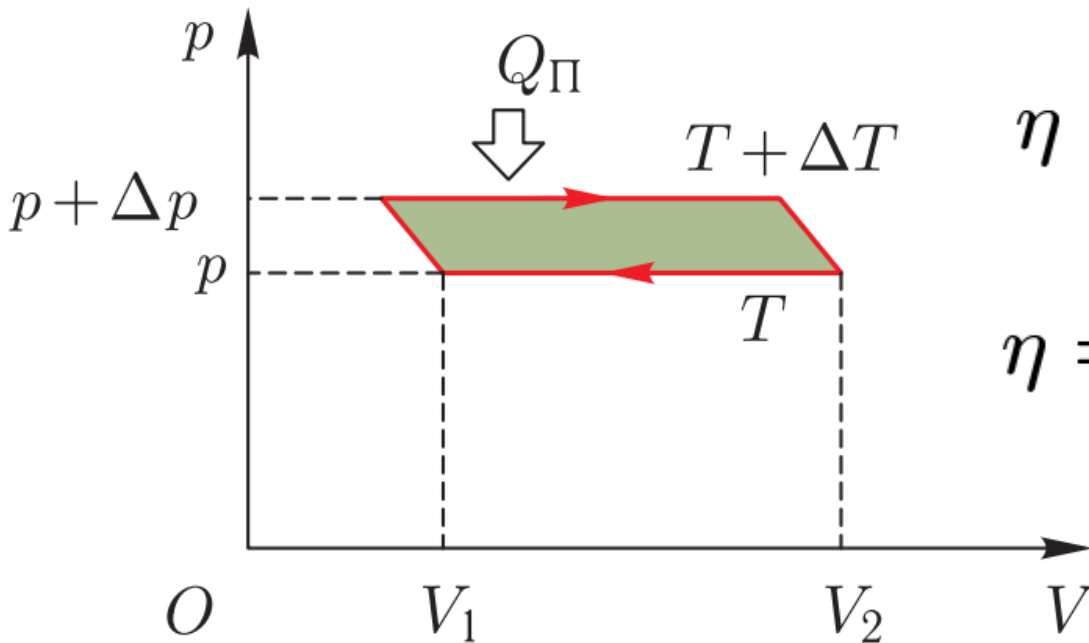
Особенностью фазового перехода является резкое (скачкообразное) изменение некоторых свойств вещества. В течение фазового превращения система оказывается очень чувствительной к слабым внешним воздействиям.

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



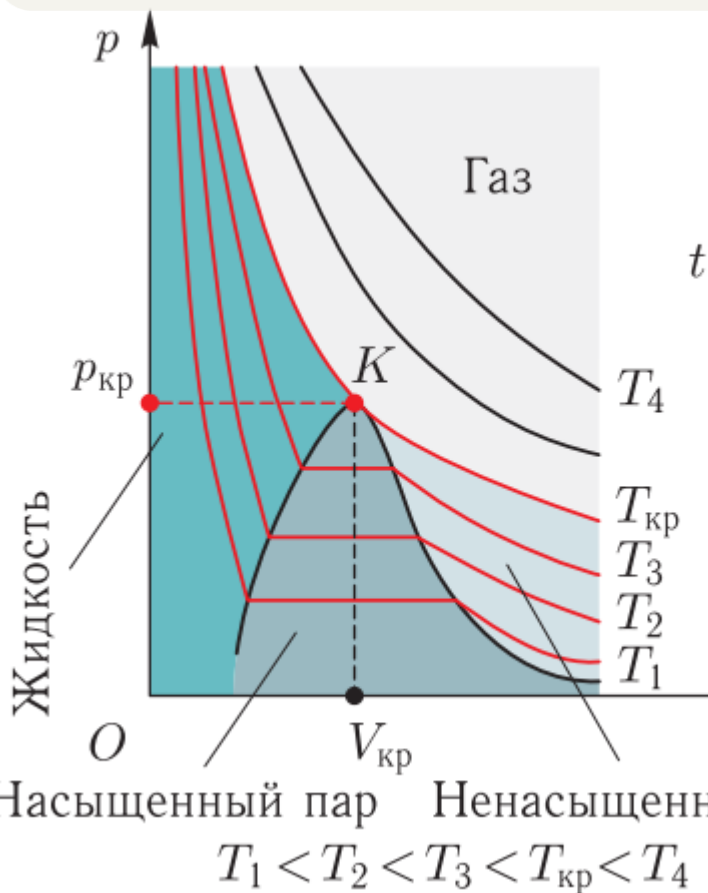
$$\eta = \frac{\Delta A}{Q_{\text{п}}} = \frac{\Delta p(V_2 - V_1)}{Q_{\text{п}}}$$

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

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

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 ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$)

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

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 .

Тройная точка (вода)

Кривая плавления

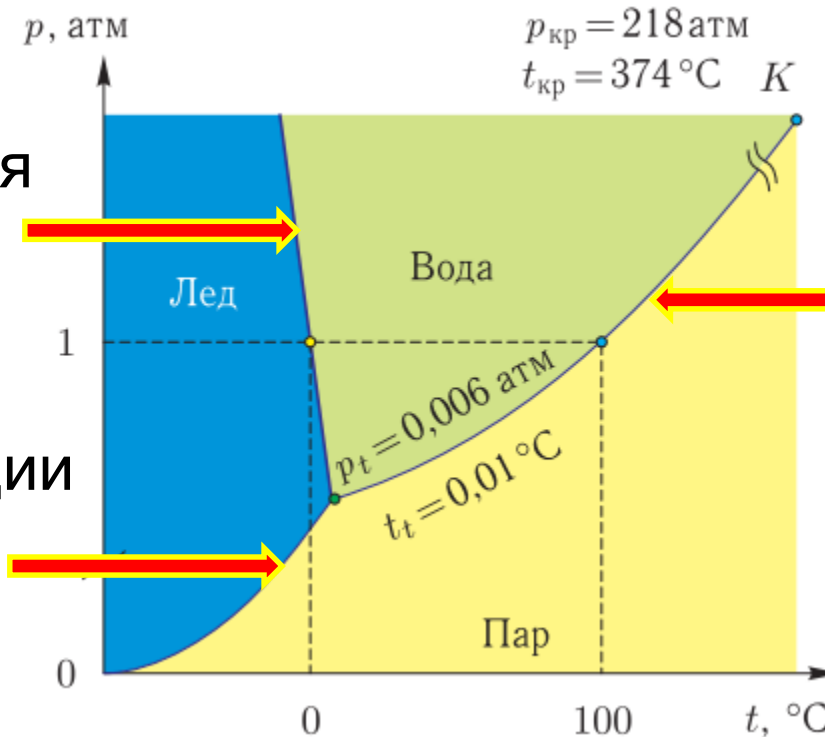
$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{пл}}{T(V_{ж} - V_{тв})}$$

Кривая сублимации

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

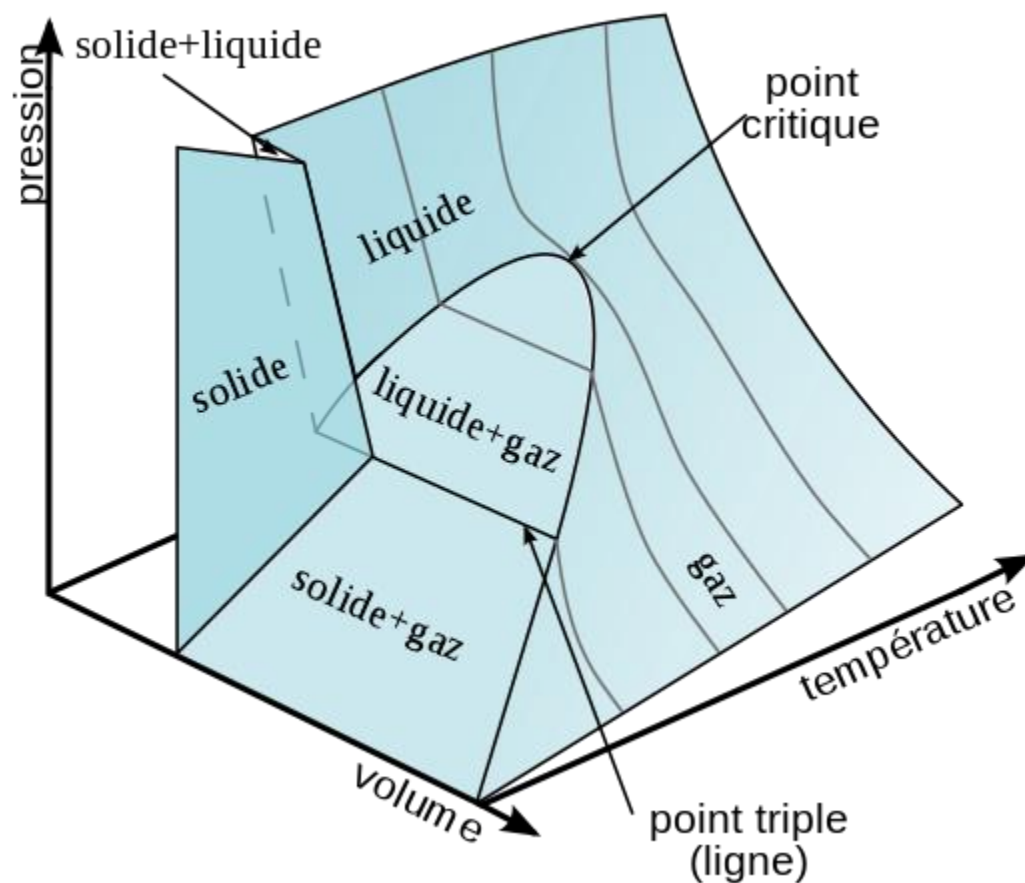
Кривая испарения

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

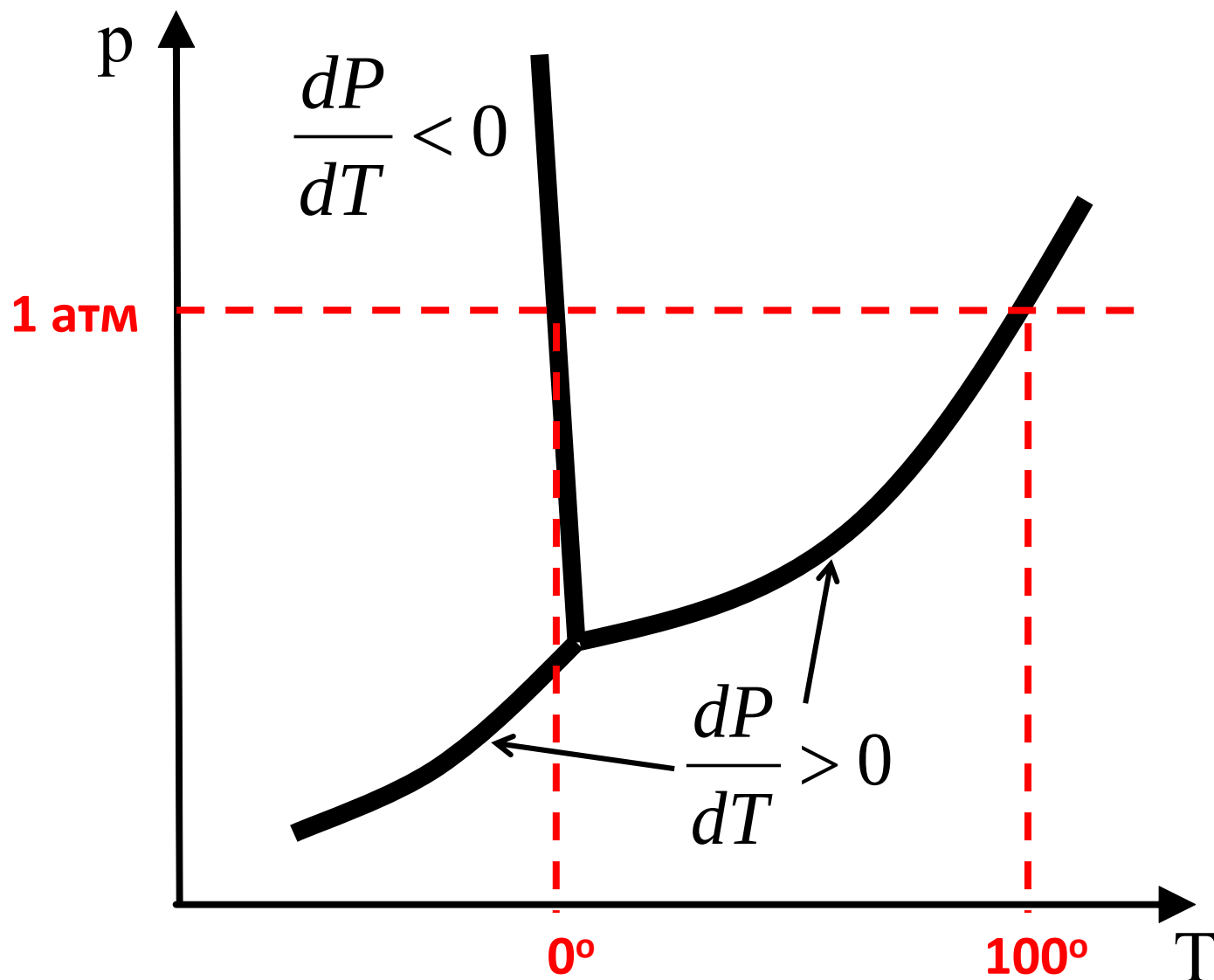


Тройная точка в однокомпонентной системе — точка схождения кривых двухфазных равновесий на плоской Р-Т — фазовой диаграмме, соответствующая устойчивому равновесию трёх фаз.

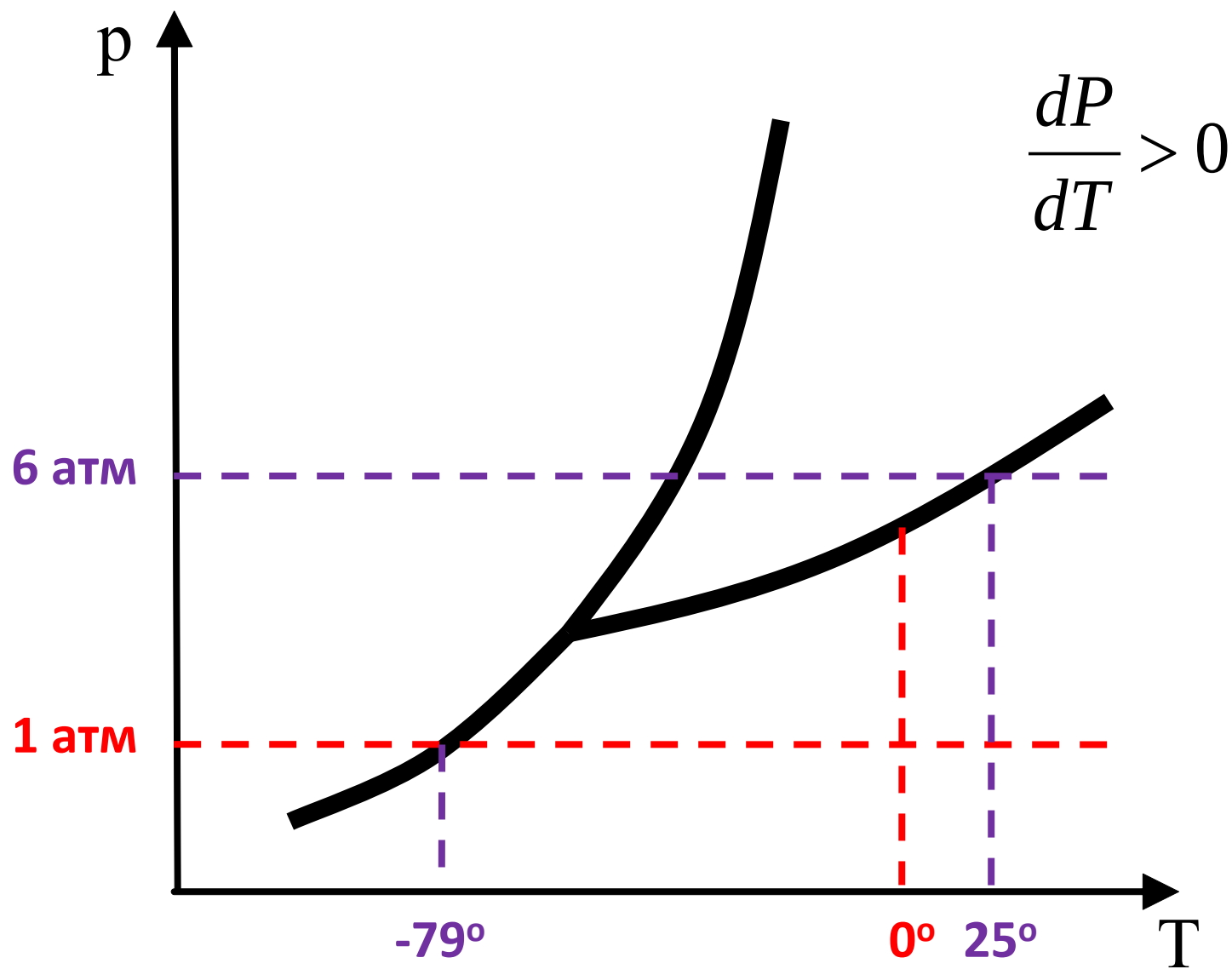
Трёхмерная фазовая диаграмма воды



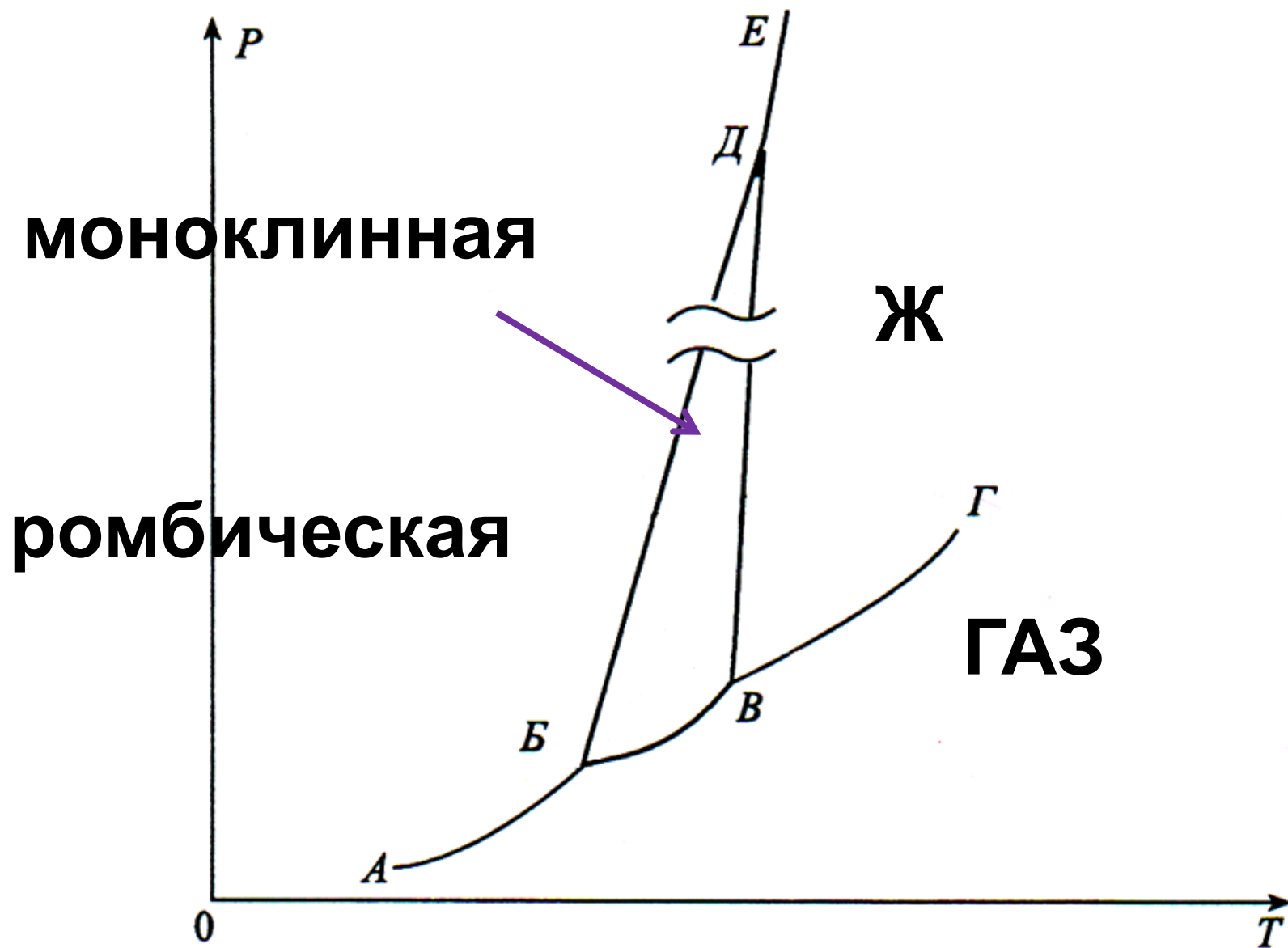
Фазовая диаграмма H₂O



Фазовая диаграмма CO₂



Фазовая диаграмма серы



Фазовый переход I рода

(Классификация фазовых переходов по Эренфесту)

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 .

Фазовые переходы первого рода

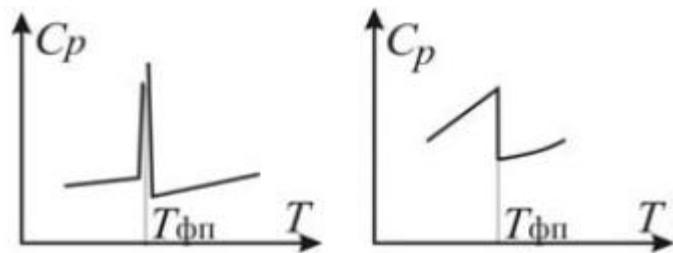
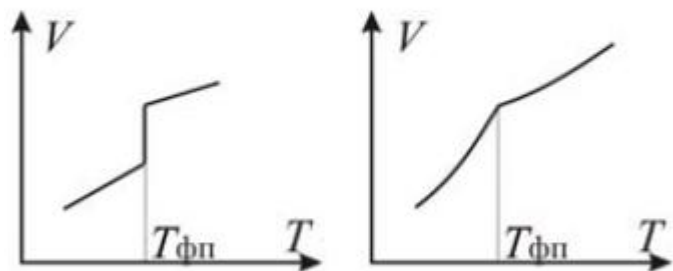
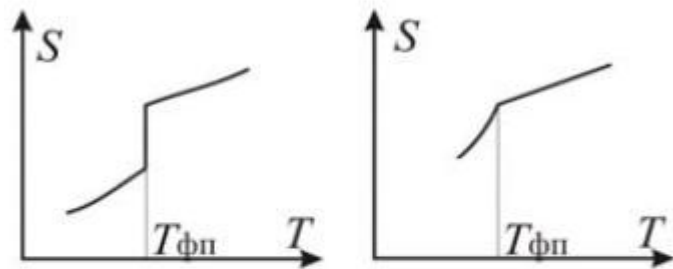
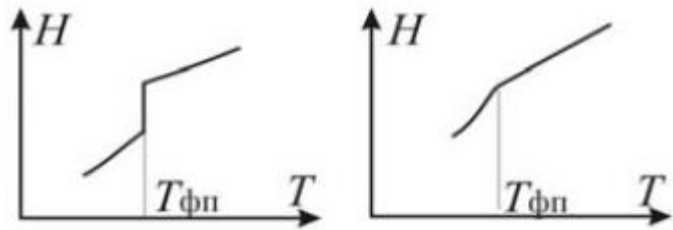
Это переходы, при которых термодинамический потенциал Гиббса непрерывен, а его первые производные терпят разрыв.

$$G=H-TS$$

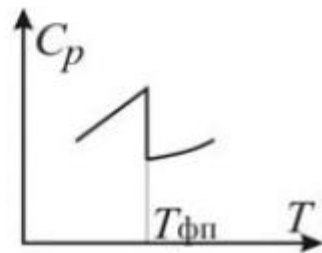
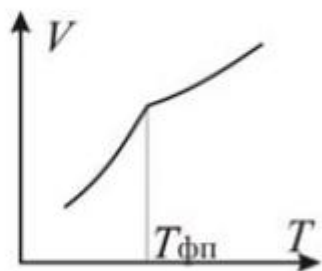
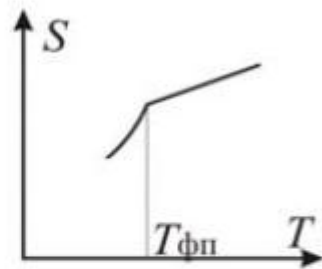
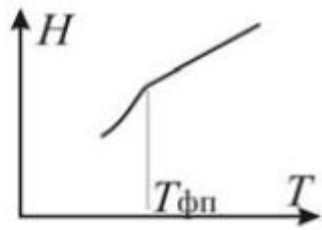
$$dG=-SdT+Vdp$$

Фазовые переходы II рода

(Классификация фазовых переходов по Эренфесту)



a



б

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

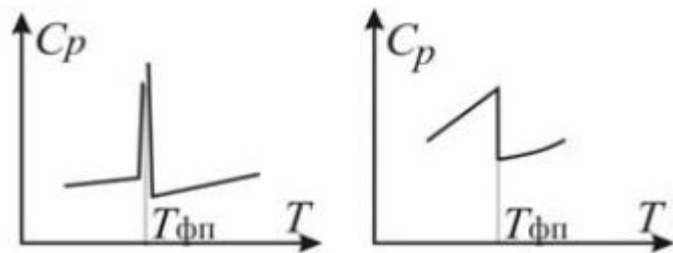
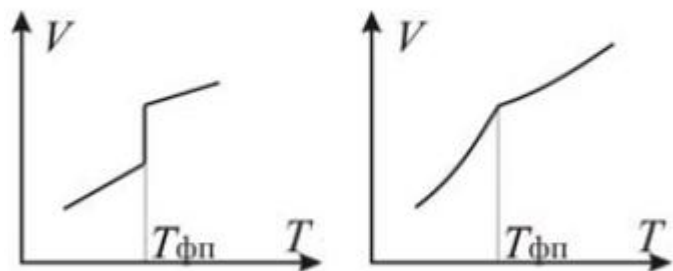
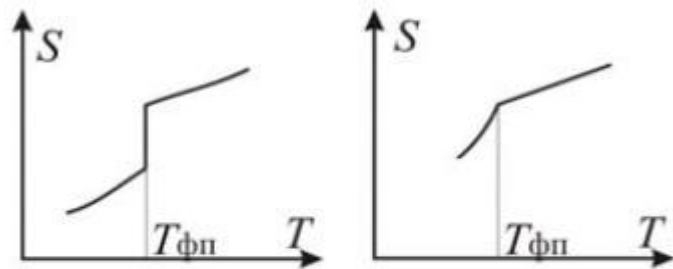
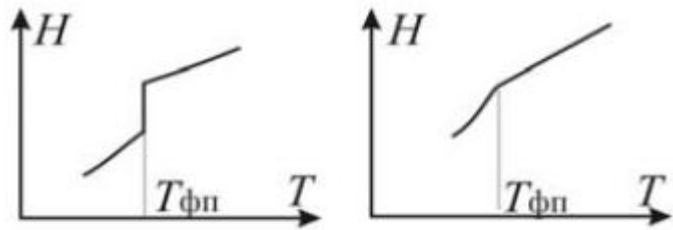
$$G=H-TS$$

$$dG=-SdT+Vdp$$

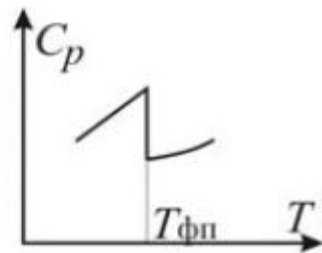
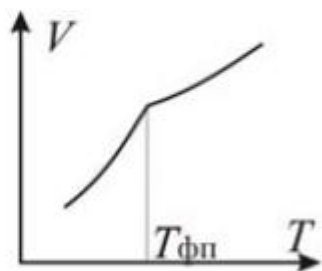
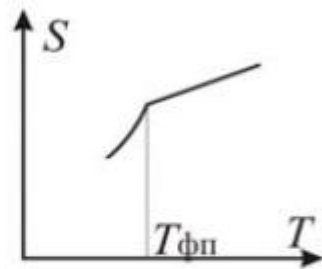
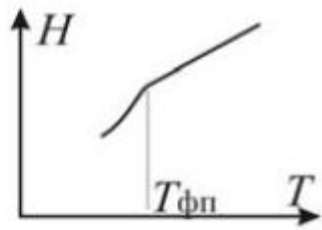
Однако вторые и смешанные производные (или некоторые из них) испытывают скачок.

Фазовые переходы II рода

(Классификация фазовых переходов по Эренфесту)



a



б

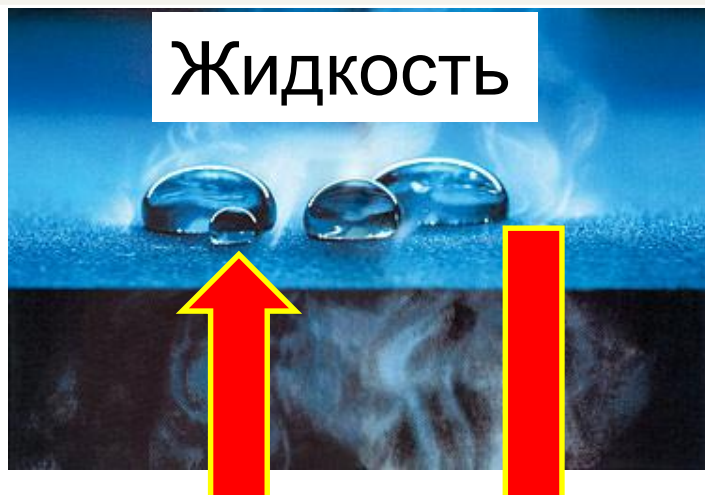
При фазовом переходе второго рода непрерывен потенциал Гиббса и его первые производные.

$$G=H-TS$$

$$dG=-SdT+Vdp$$

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

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

Жидкость



Плавле́ние — это процесс перехода тела из кристаллического состояния в жидкое

Плавле́ние **Кристаллиза́ция**

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



Твердое тело

Примеры фазовых переходов I рода

Твердое тело



Кристаллиза́ция Сублима́ция

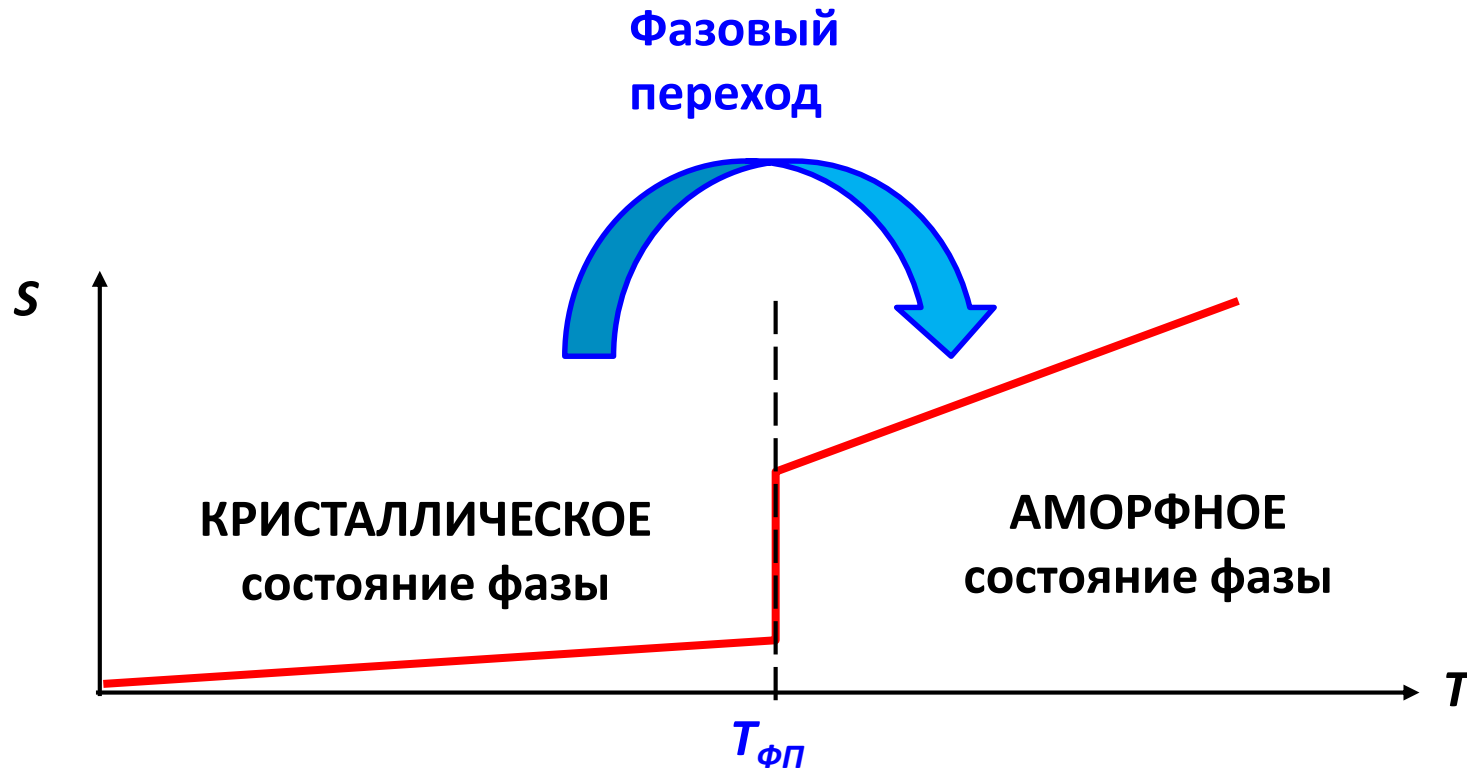
Газ



Сублима́ция (возго́нка) — переход вещества из твёрдого состояния сразу в газообразное, минуя жидкое.

Фазовые переходы

Влияние температуры



"Оловянная чума"

Белое олово (β -форма)

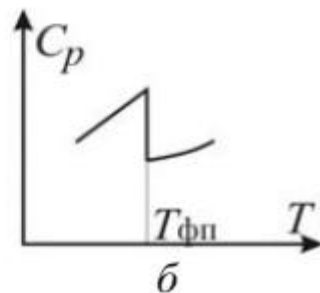
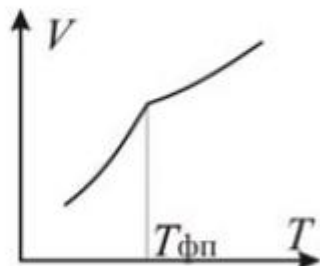
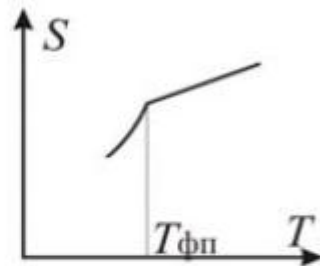
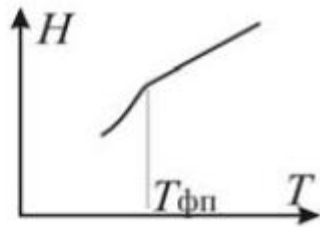
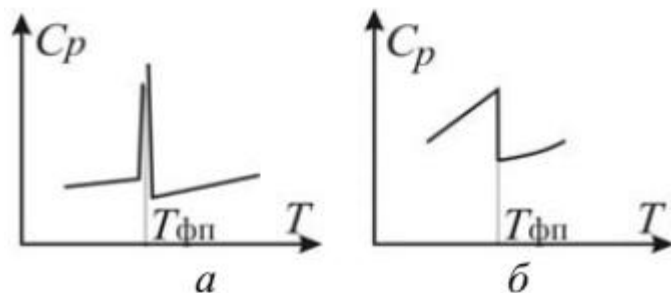
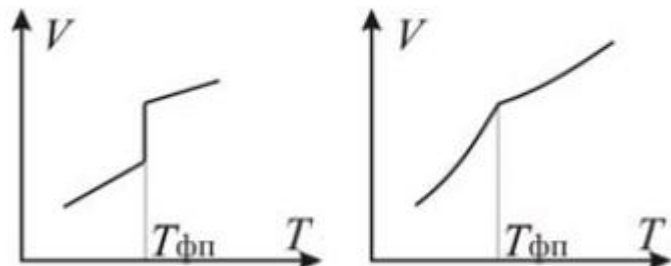
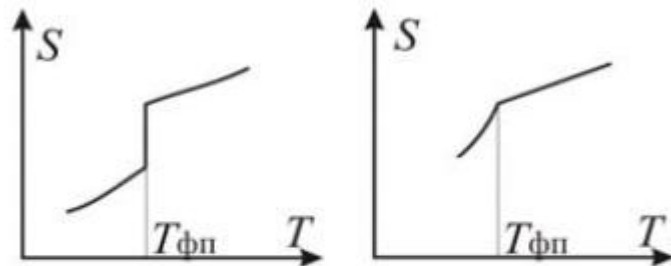
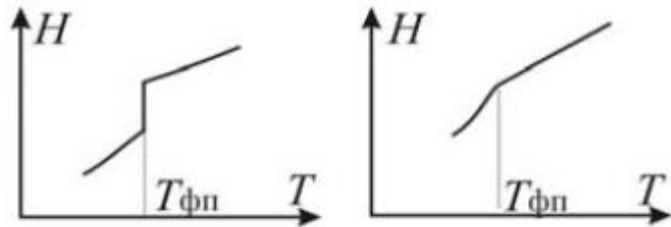
$\approx 13\text{ }^{\circ}\text{C}$



$\approx 13\text{ }^{\circ}\text{C}$

Серое олово (α -форма)

Фазовые переходы I и II рода



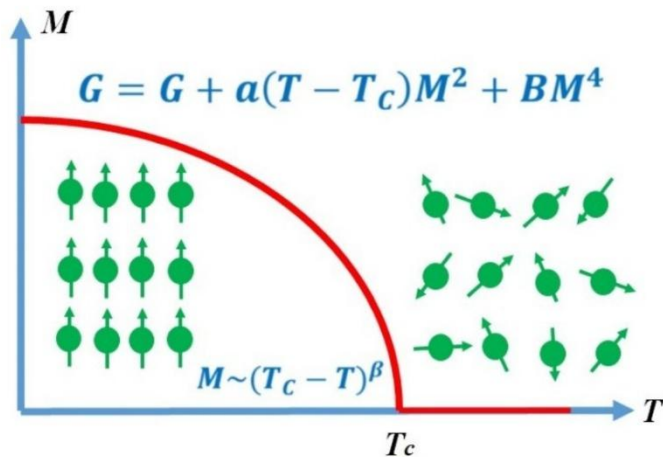
$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ;$$

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

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

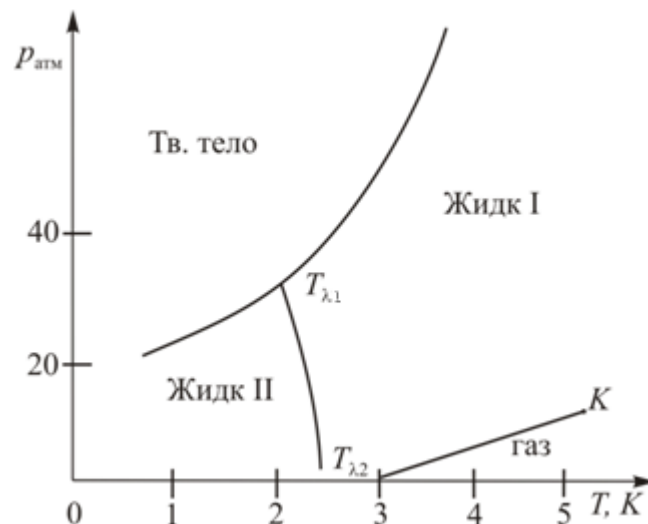
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Фазовые переходы II рода

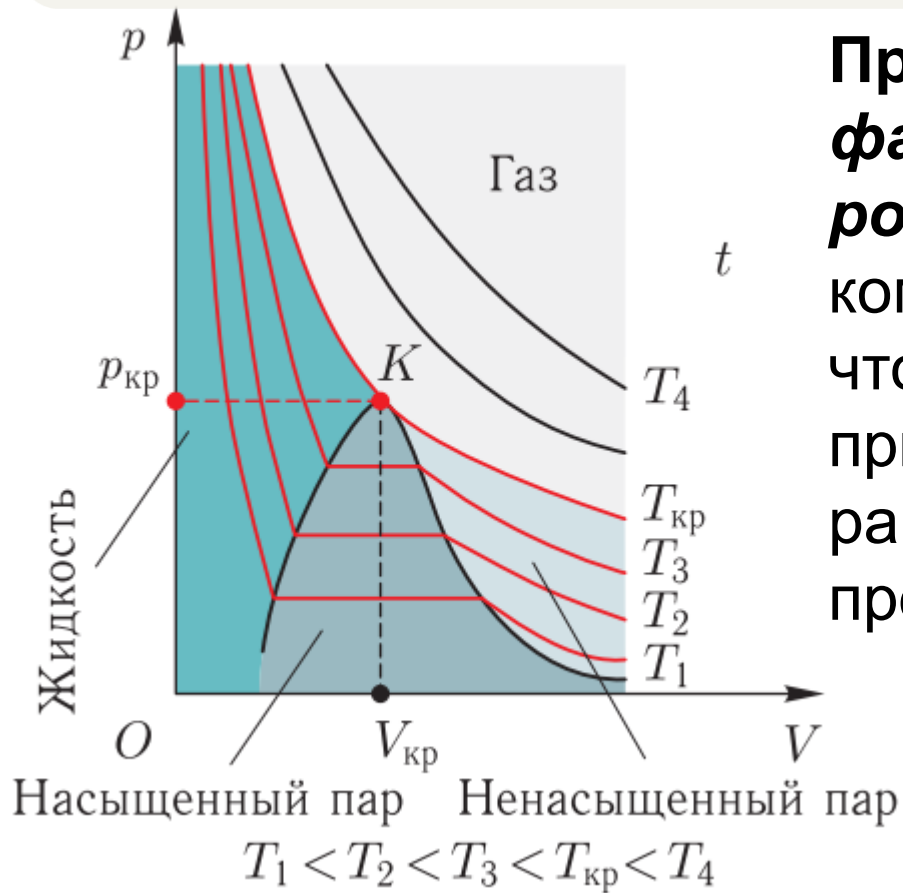


К фазовым переходам второго рода, помимо перехода гелия из обычного в сверхтекучее состояние, следует причислить:

- переход парамагнетика в ферромагнитное состояние
- переход диэлектрика в сегнетоэлектрическое состояние
- переход проводника из обычного в сверхпроводящее состояние
- переход жидкого гелия (гелий I) в другую модификацию (гелий II), обладающей эффектом сверхтекучести
- и др.



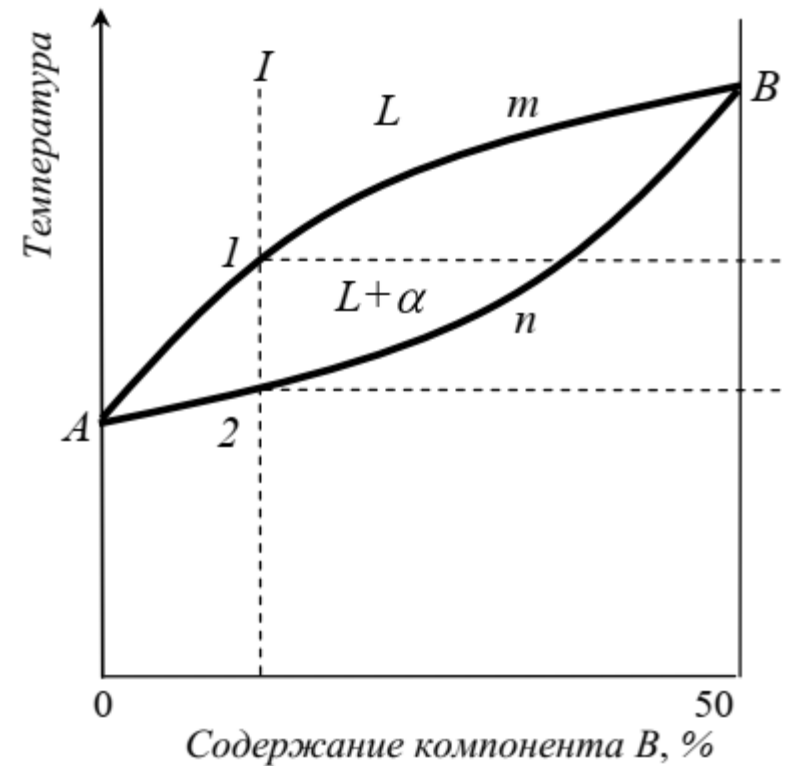
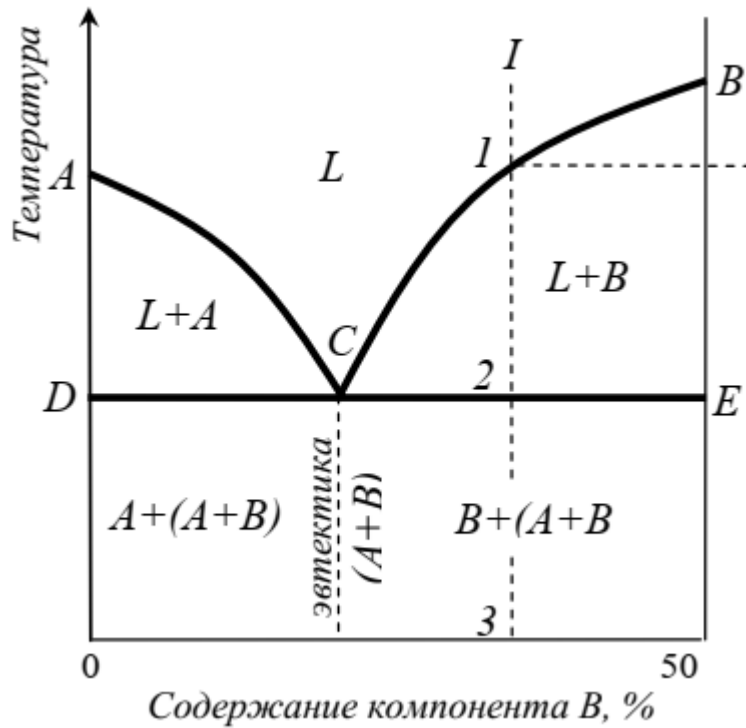
Правило фаз Гиббса



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:
$$N \leq k + 2.$$

Фазовая диаграмма (Сплавы)



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.