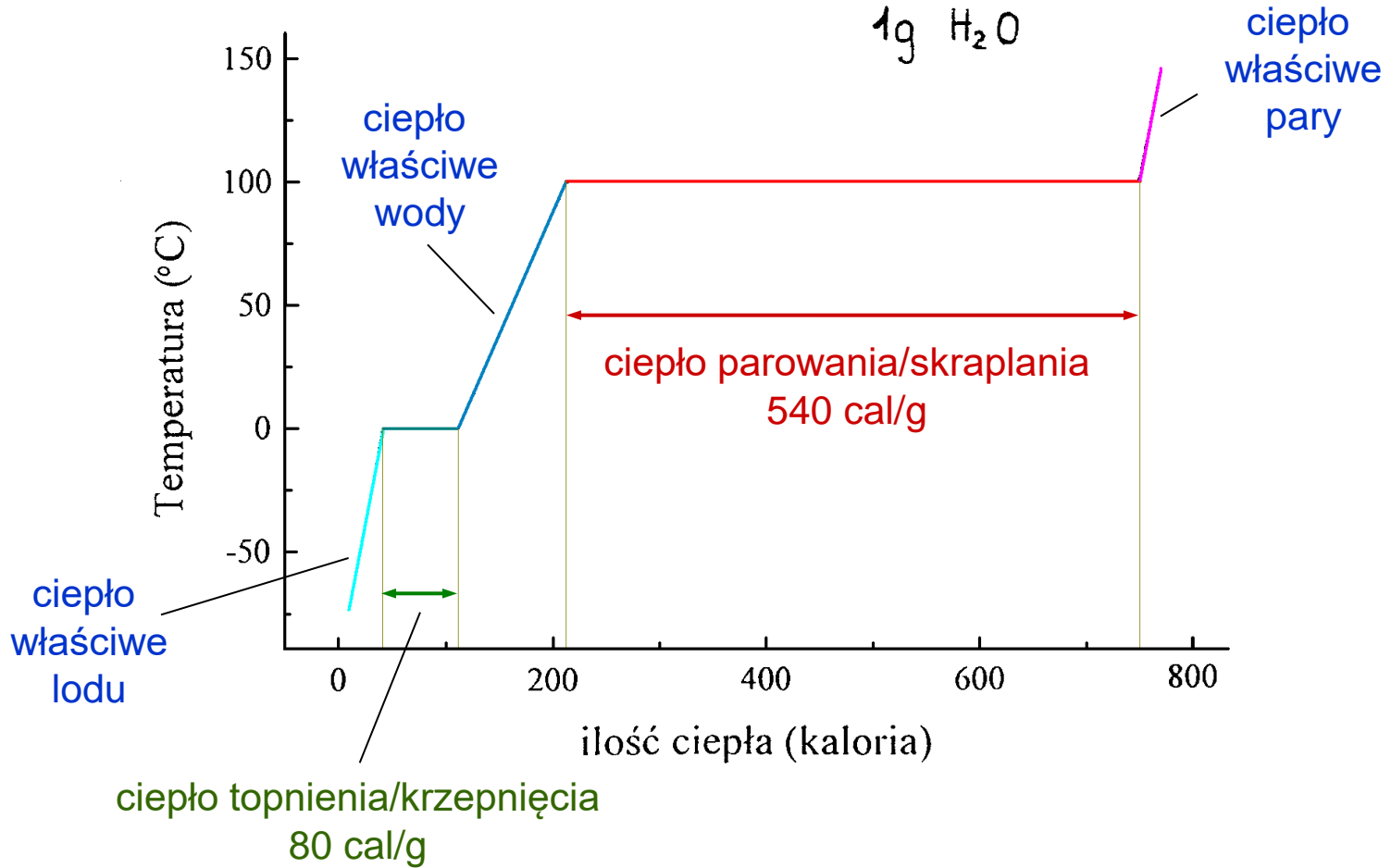


Dla wody/ lodu, linia współistnienia fazy stałej i ciekłej ma ujemne nachylenie ponieważ lód się kurczy przy topnieniu → **temperatura topnienia** maleje wraz z ciśnieniem.

Ogrzewanie wody przy ciśnieniu normalnym

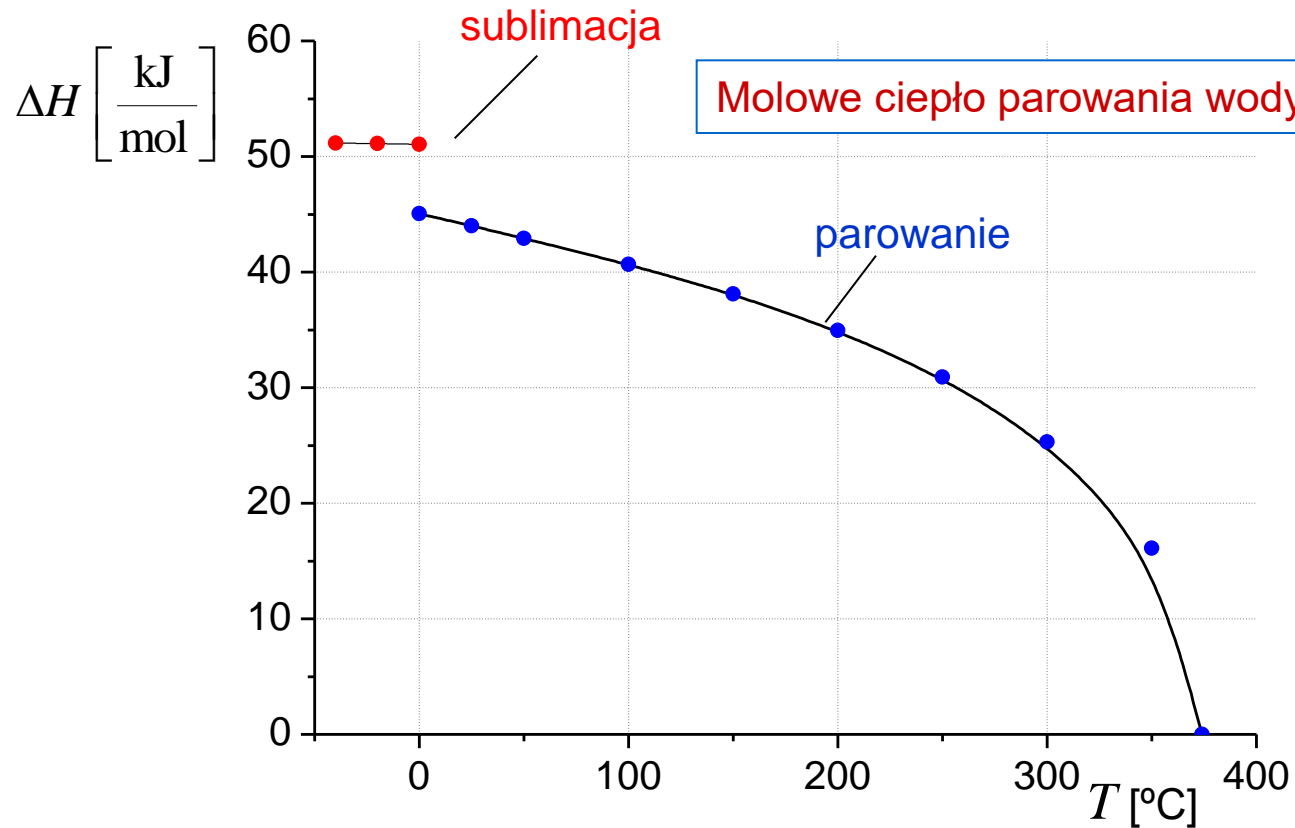



 chłodzenie przez parowanie

 wrzenie wody w czajniku

Ciepło parowania zależy od temperatury

Ciepło parowania zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i znika w temperaturze krytycznej (bo w punkcie krytycznym znika różnica między cieczą a parą).



 wrzenie wody w niskim ciśnieniu

Klasyfikacja przejść fazowych wg Ehrenfesta

Przejście cieczerpara lub ciało stałe – cieczer to

przejścia fazowe pierwszego rodzaju:

energia swobodna Gibbsa $g(T,p)=G(T,p)/N$ jest ciągła
ale pierwsza pochodna (dg/dp) oraz (dg/dT) jest nieciągła.

Inaczej mówiąc gdy mamy ciepło przemiany L oraz
skok gęstości molowej (lub objętości molowej)

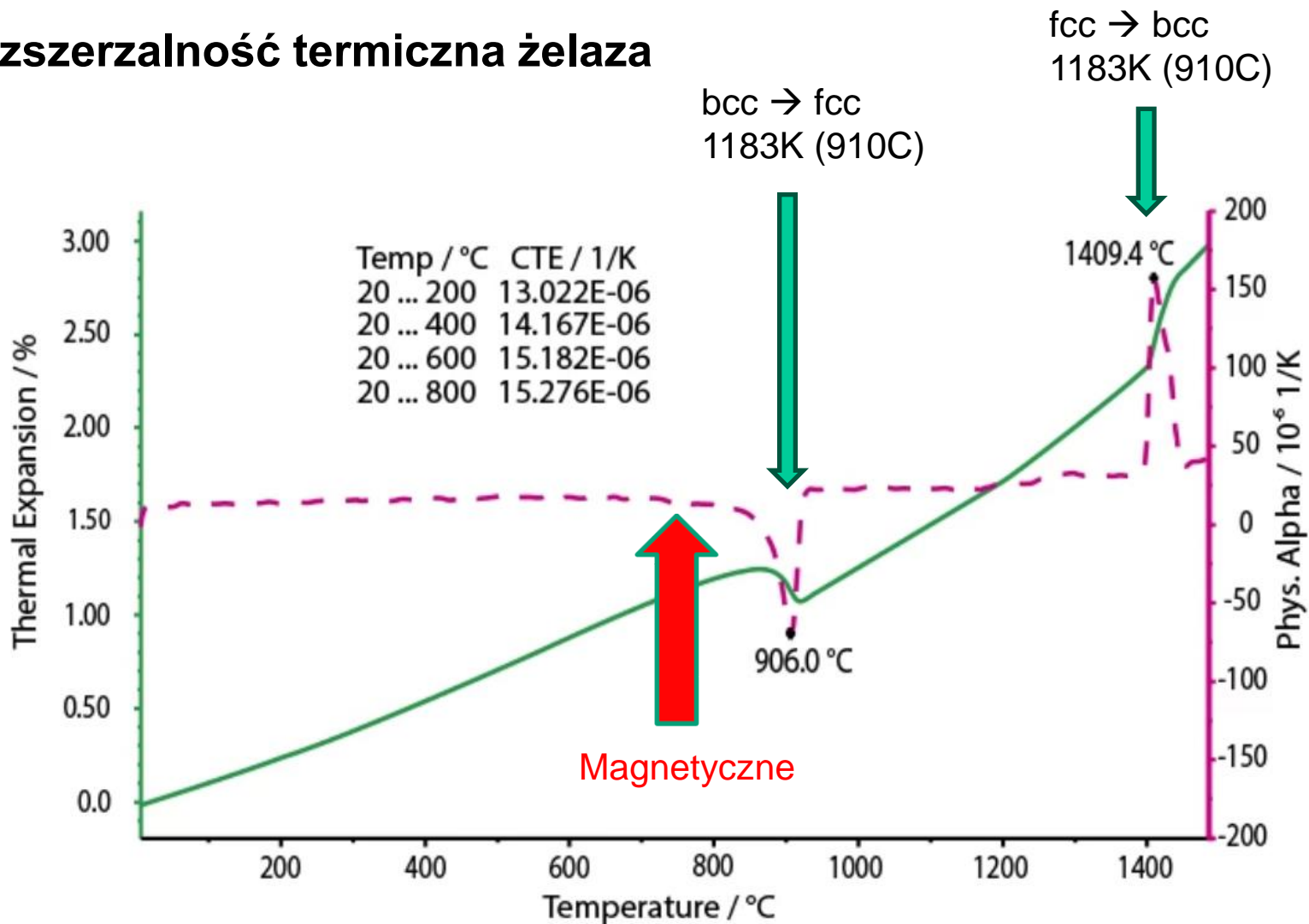
Przejścia fazowe drugiego rodzaju:

Energia swobodna i jej pierwsze pochodne są ciągłe,
a nieciągłe są drugie pochodne.

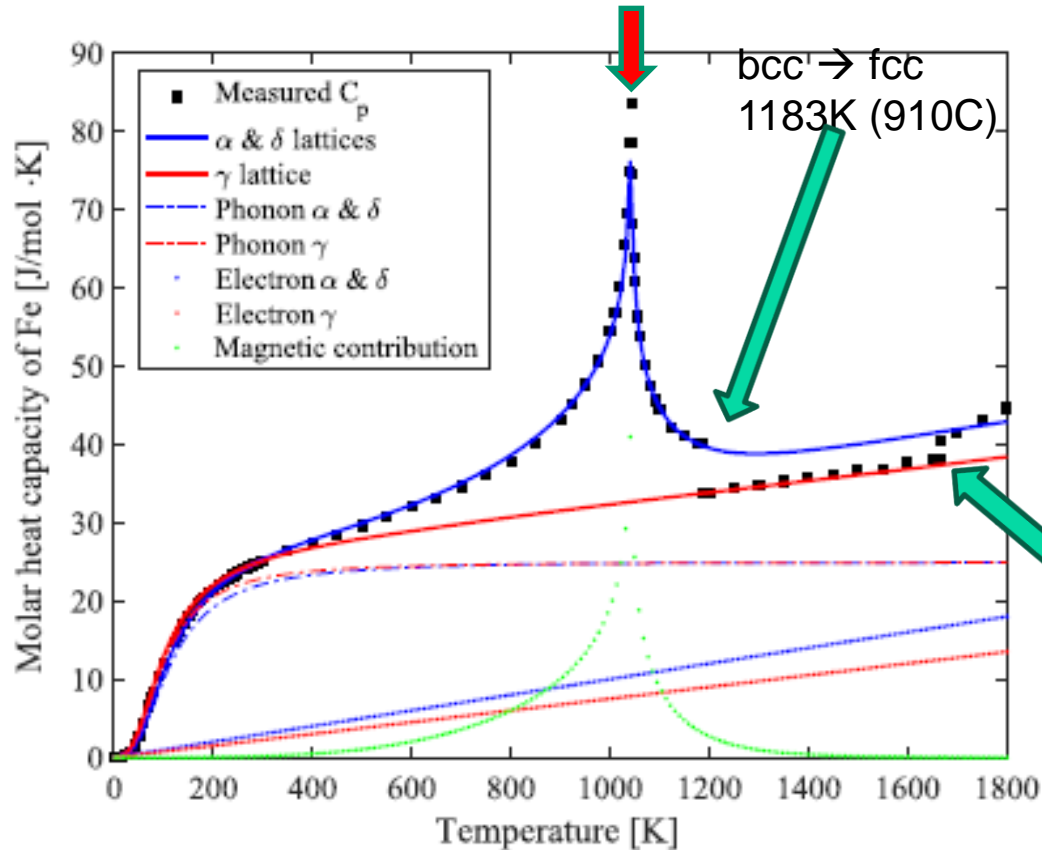
Czyli nieciągłość ciepła właściwego, modułu objętościowego
lub współczynnika rozszerzalności termicznej

Np. ferromagnetyk – paramagnetyk, nadprzewodnictwo, nadciekłość

Rozszerzalność termiczna żelaza



Magnetyczne (770C)



Ciepło właściwe stali (przy stałym ciśnieniu).

Wyraźna anomalia w pobliżu $T_c=1043\text{K}$ (770°C) wynika z przejścia ferromagnetyk – paramagnetyk

fcc → bcc
1183K (910C)

JOURNAL OF THERMAL STRESSES
<https://doi.org/10.1080/01495739.2019.1587329>



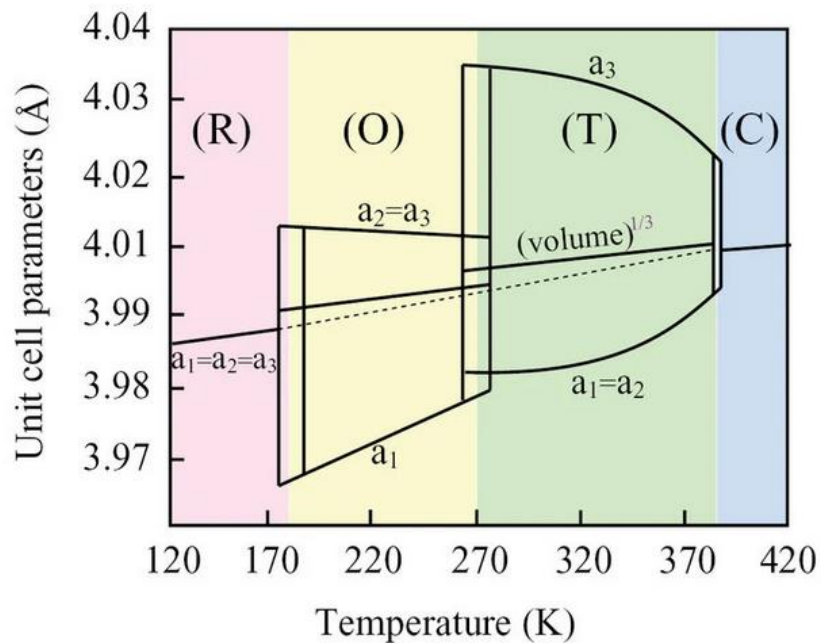
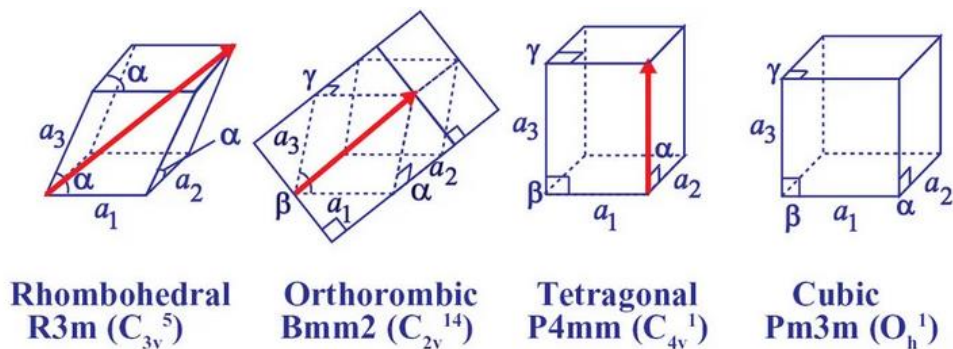
OPEN ACCESS

Modeling of thermal stresses in low alloy steels

Lars-Erik Lindgren^a , Jonas Edberg^a , Paul Åkerström^a, and Zhao Zhang^b

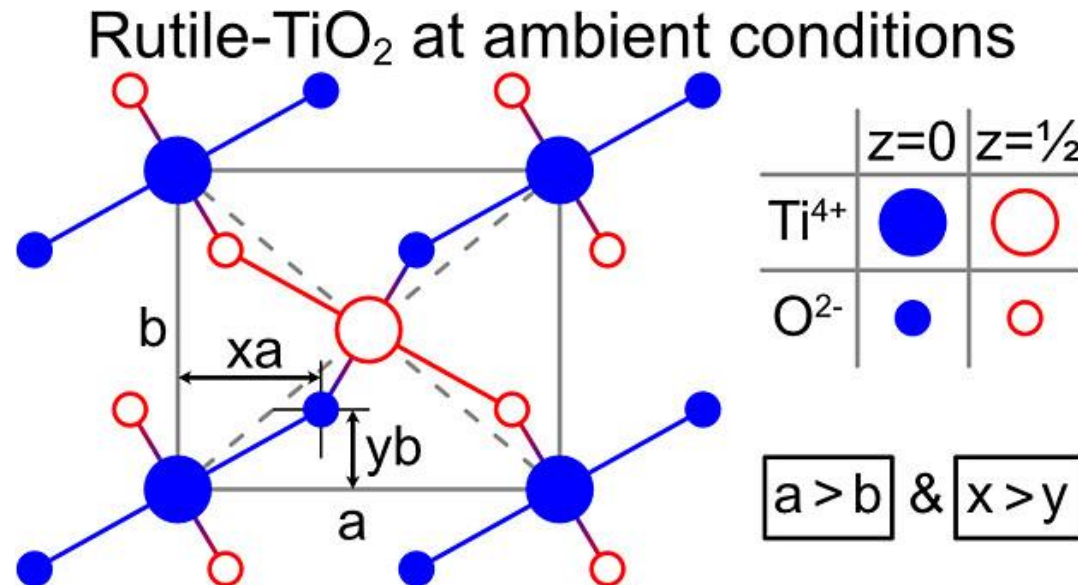
^aLuleå University of Technology, Luleå, Sweden; ^bDalian University of Technology, Dalian, China

Przejścia fazowe wywołane zmianą temperatury w ferroelektryku BaTiO₃



W warunkach normalnych: $p=1$ bar i 25°C ukł tetragonalny ($a=b$ oraz $x=y$)

W ciśnieniu $P_c=2.6$ GPa przechodzi do układu rombowego ($a \neq b$ oraz $x \neq y$)

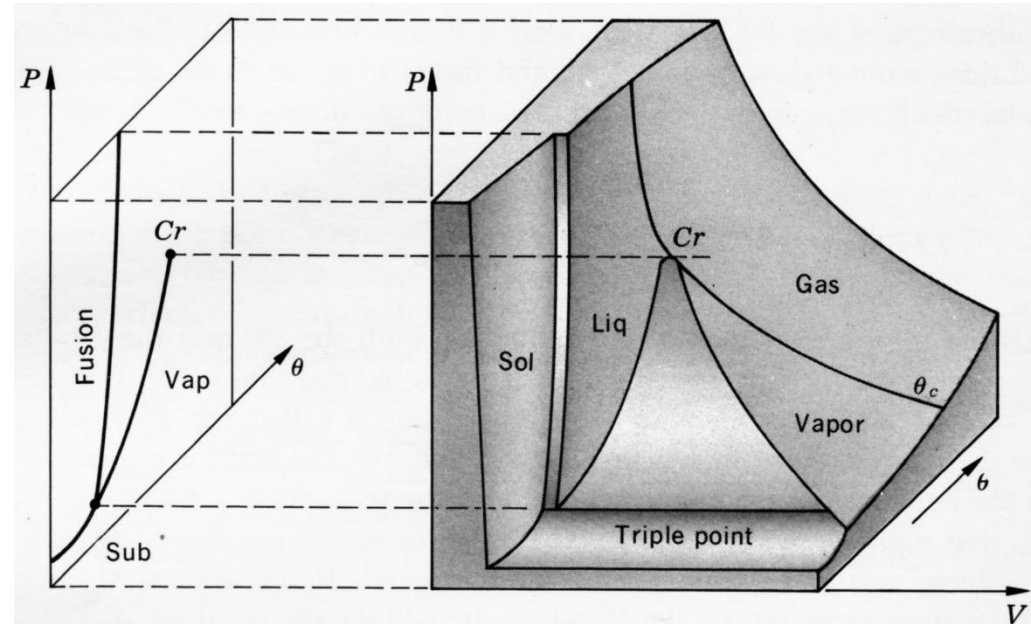
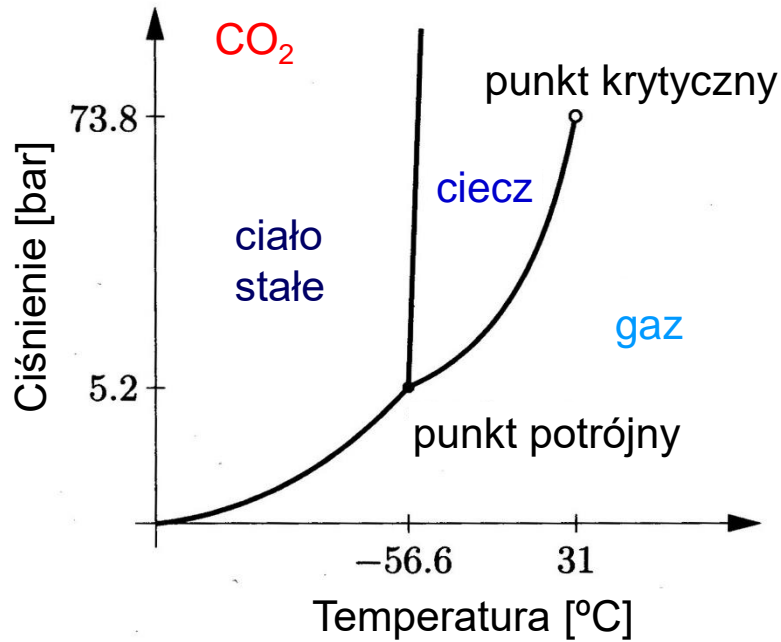


Mimo to nawet w warunkach normalnych mamy ($a \neq b$ oraz $x \neq y$)

Więc komentarz <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5c08786>

i kontr-komentarz <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6c01057>

Diagram fazowy



Linia współistnienia fazy stałej i lotnej ma **dodatnie nachylenie** dla wszystkich znanych substancji → **temperatura sublimacji** rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia.

Podobnie, linia współistnienia fazy ciekłej i lotnej ma **dodatnie nachylenie** dla wszystkich znanych substancji → **temperatura wrzenia** rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia.

Linia współistnienia fazy stałej i ciekłej ma **dodatnie nachylenie tylko dla substancji, które się rozszerzają przy topnieniu** → **temperatura topnienia** rośnie wraz z ciśnieniem.

Powierzchnie p, V, T substancji rzeczywistych

Substancje rzeczywiste mogą występować w postaci gazowej lub ciekłej, ale także w postaci (**fazie**) stałej.

Powierzchnia stanów dla substancji, która *zwiększa swoją objętość przy topnieniu* (zachowanie takie wykazuje większość ciał, np. parafina lub CO_2). Wówczas *wzrost ciśnienia powoduje wzrost temperatury topnienia*.

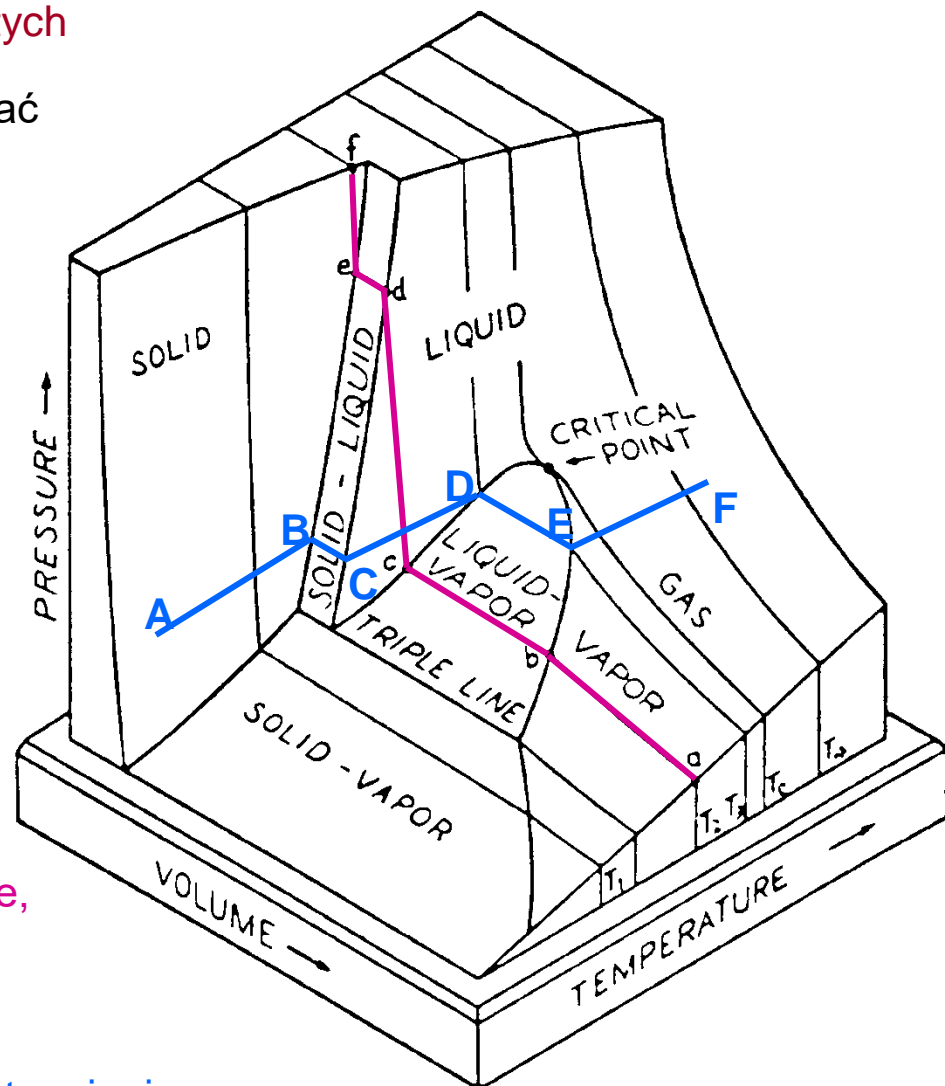
Przykładowy proces przy $T = \text{const}$:

a – b: sprężanie gazu, b – c: skraplanie,
c – d: sprężanie cieczy, d – e: krzepnięcie,
e – f: sprężanie ciała stałego.

Przykładowy proces przy $p = \text{const}$:

A – B: wzrost temp. ciała stałego, B – C: topnienie,
C – D: wzrost temp. cieczy, D – E: wrzenie, E – F: wzrost temp. gazu.

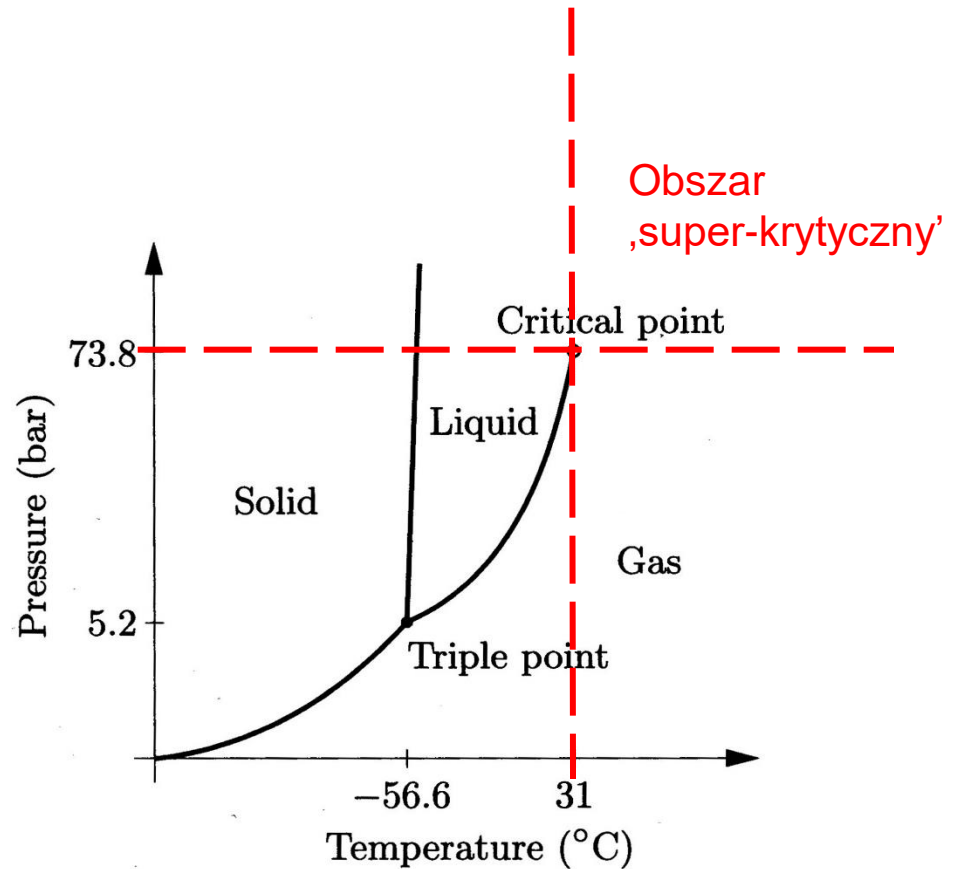
☀ parafina



Punkty krytyczne

Punkty kryt. istotnych substancji

N ₂	126 K	3.4 MPa (33 bar)
O ₂	154 K	5.0 MPa (50 bar)
CO ₂	304 K	7.3 MPa (73 bar)
H ₂ O	647 K	22.0 MPa (218 bar)

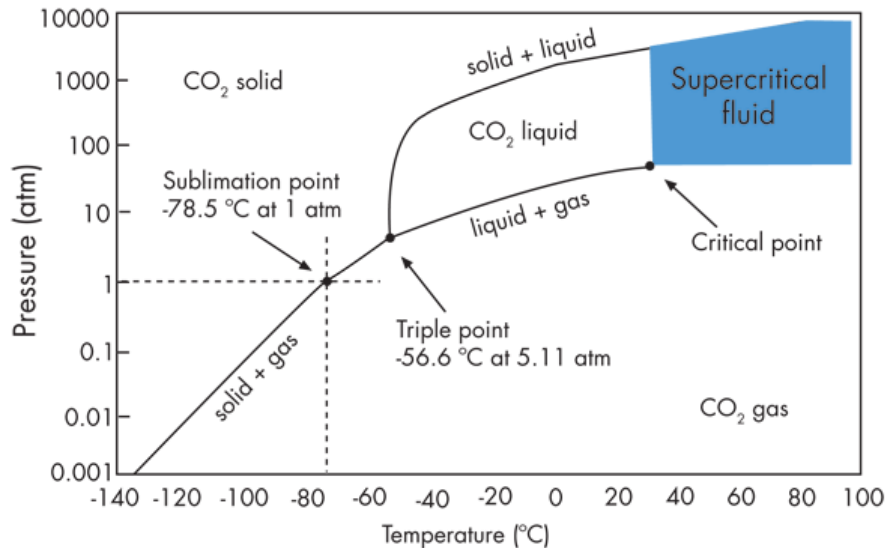


Punkt potrójny wody:

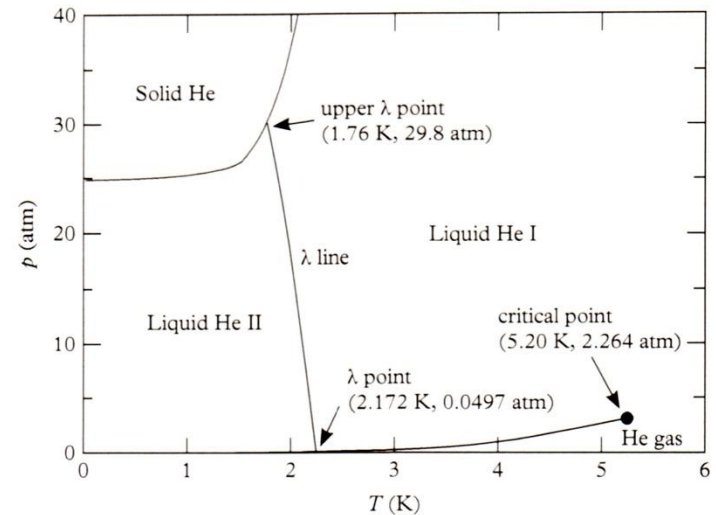
<https://www.youtube.com/watch?v=Juz9pVVsmQQ>

Dwa szczególne diagramy fazowe

CO₂



He



Film pokazujący okolice punktu potrójnego i punktu krytycznego dla CO₂

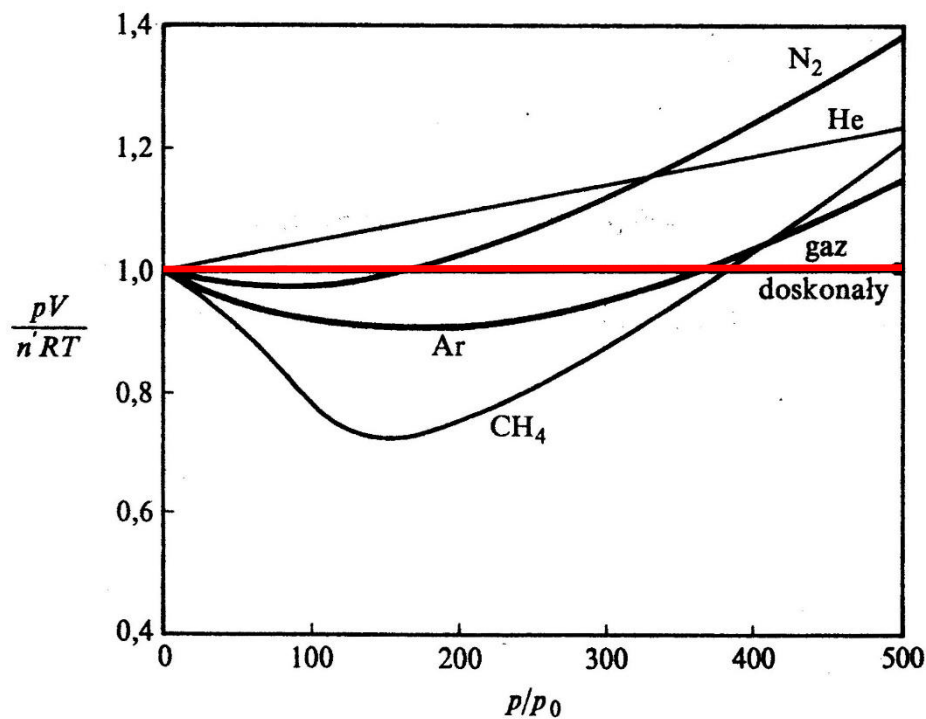
<https://www.youtube.com/watch?v=SkSkKKIcVJQ>

Zastosowania cieczy super-krytycznych:

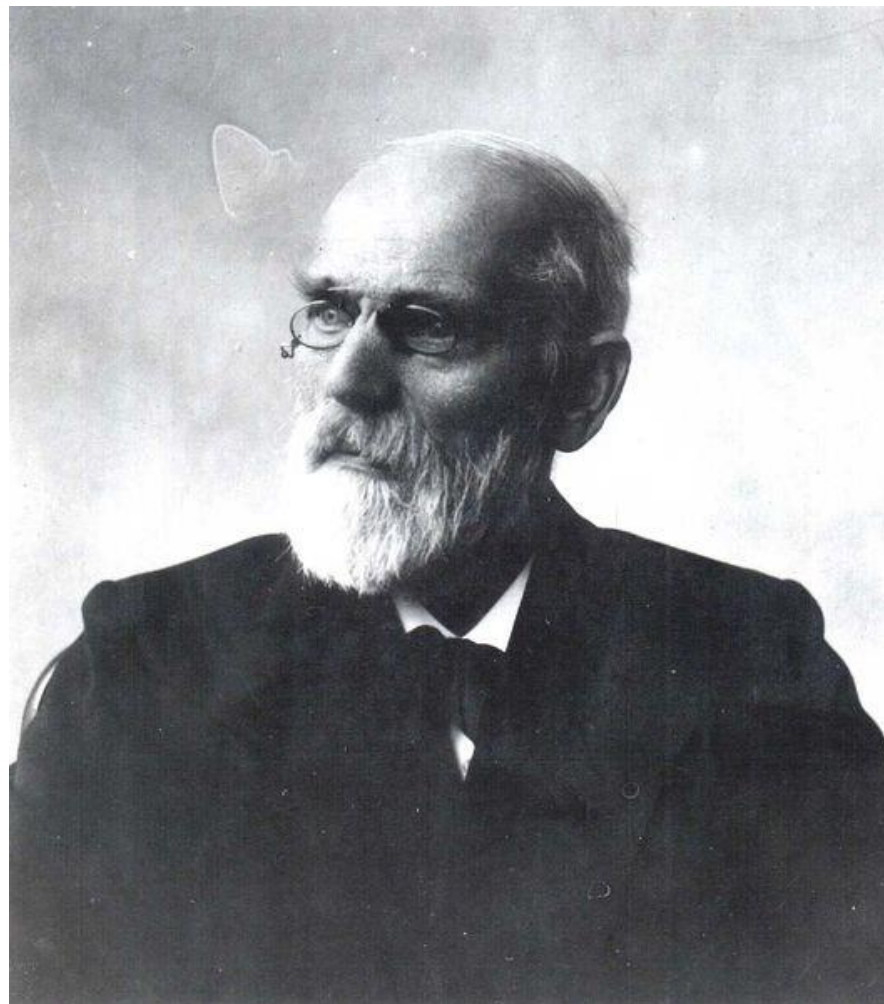
<https://eic.rsc.org/feature/supercritical-processing/2020235.article>

Gazy rzeczywiste

W temperaturze bliskiej pokojowej i przy ciśnieniu normalnym przybliżenie gazu doskonałego jest bardzo dobre. Odstępstwa pojawiają się przy niskich temperaturach i dużych ciśnieniach.



$T = 0^\circ\text{C}$,
 p_0 – ciśnienie normalne



Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

Przy rosnącym ciśnieniu ($p \rightarrow \infty$) objętość rzeczywistego gazu dąży do pewnej stałej wielkości.

$$V(p) = \frac{\text{const.}}{p} + B,$$

$$p = \frac{\text{const.}}{V - B}$$

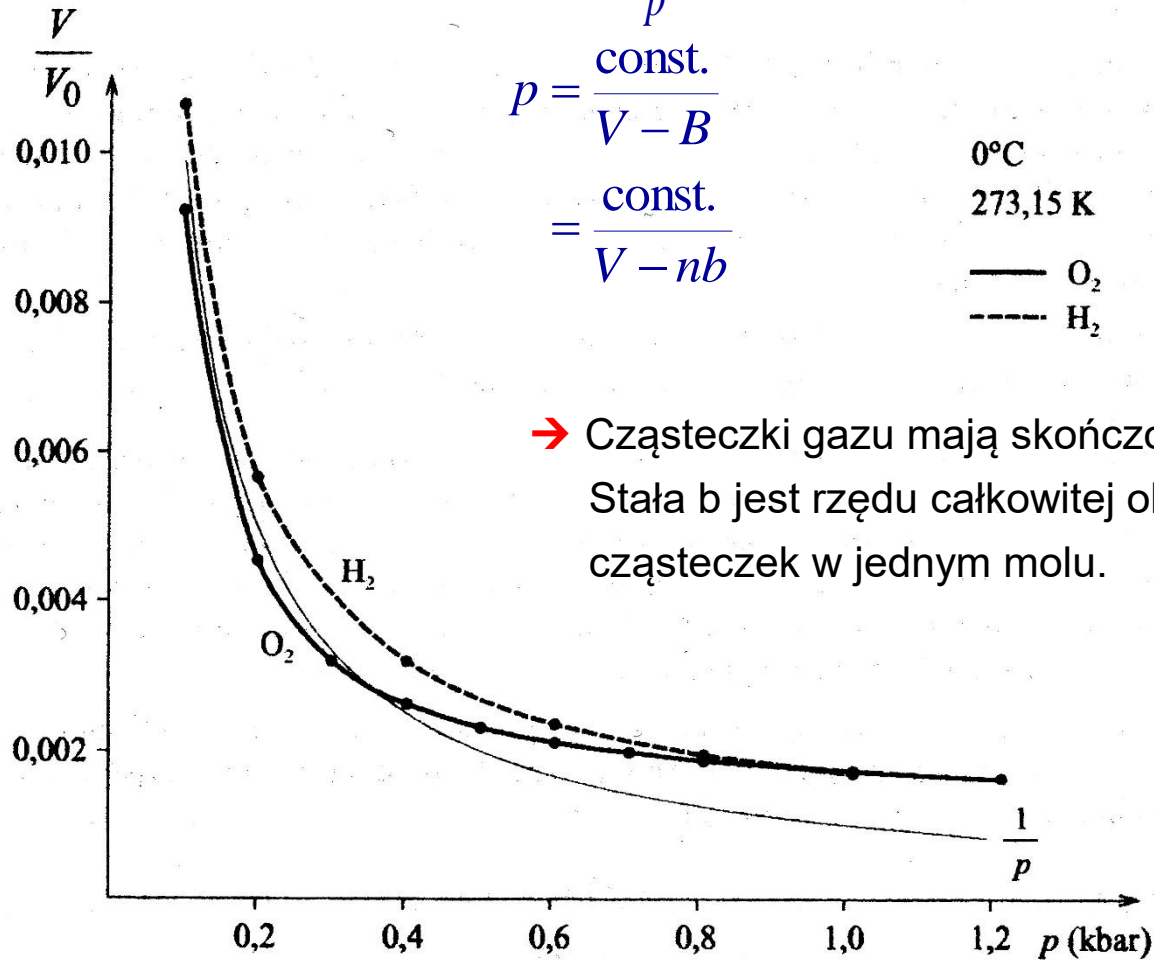
$$= \frac{\text{const.}}{V - nb}$$

0°C

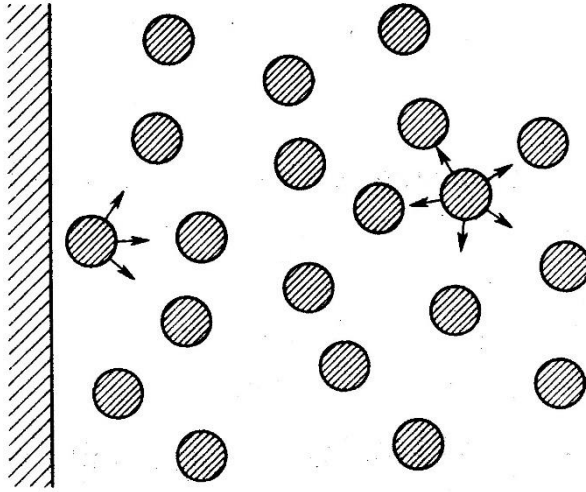
273,15 K

— O₂

- - - H₂



Cząsteczki gazu przyciągają się, przez co wywierają nieco mniejsze ciśnienie na ścianki naczynia, niż przy braku oddziaływań.



Na cząstki w pobliżu ścianki działa niezrównoważona siła pochodząca od otaczających ją cząstek.

$$F \propto \rho \propto n/V.$$

Ciśnienie wewnętrzne (zmniejszające wartość ciśnienia jakie gaz wywiera na ścianki) związane z tą siłą jest też proporcjonalne do gęstości:

$$p_w \propto \rho F \propto n^2/V^2.$$

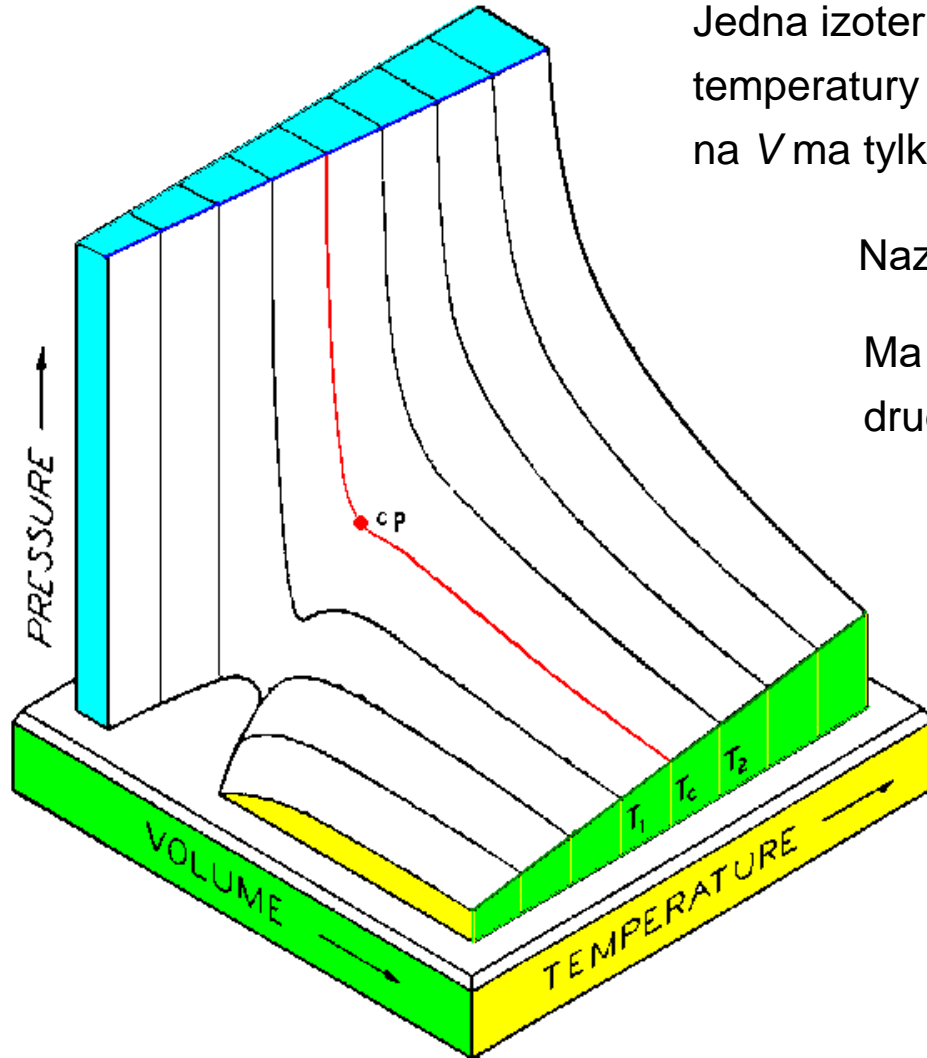
Uwzględniając objętość cząsteczek i ich oddziaływania można zaproponować:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

(**równanie stanu van der Waalsa**, Nobel 1910)

gdzie a i b są stałymi zależnymi od substancji.

Powierzchnia stanów wg równania van der Waalsa



Jedna izoterma jest wyróżniona. Jest to linia dla takiej temperatury T_k , że dla każdej wartości $T \geq T_k$ równanie na V ma tylko jeden pierwiastek rzeczywisty.

Nazywamy ją **izotermą krytyczną**.

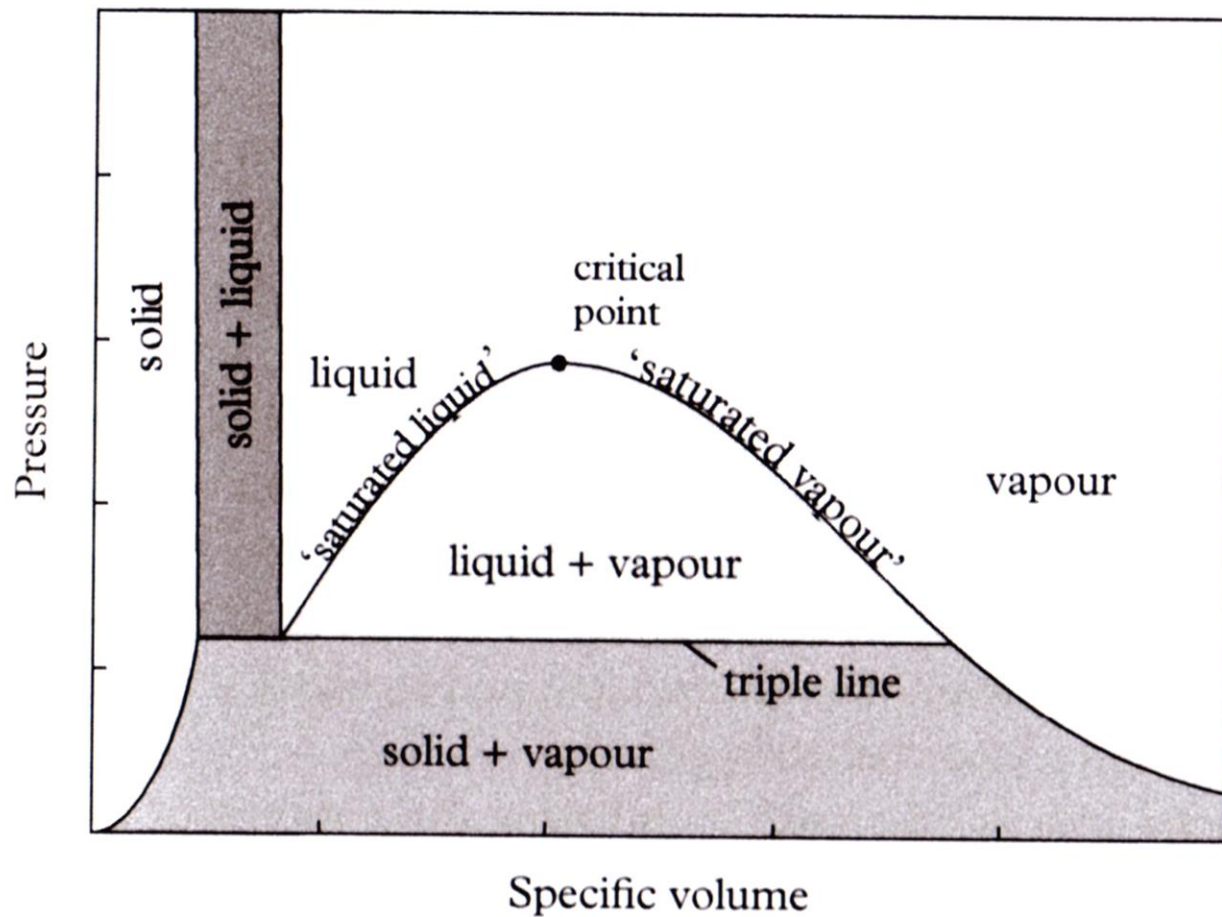
Ma ona punkt przegięcia (znika pierwsza i druga pochodna). Jest to **punkt krytyczny**.

Wartości T_k , V_k i p_k w punkcie krytycznym to **parametry krytyczne** substancji.

Można wykazać (\Rightarrow **ćwiczenia**), że parametry krytyczne dla r-nia van der Waalsa (dla $n = 1$) wynoszą:

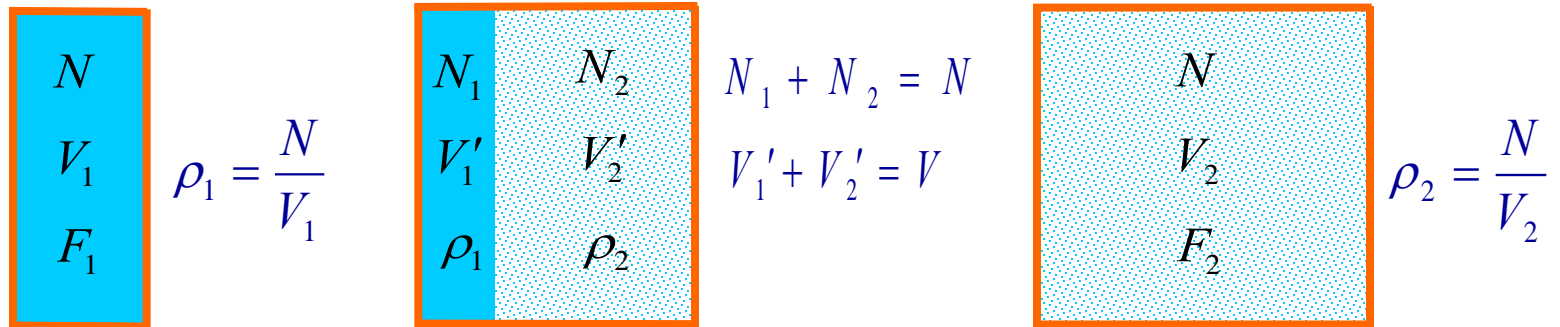
$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Typowy diagram fazowy substancji (współrzędne p-V)



Jaką interpretację ma prosta styczna do wykresu energii swobodnej w dwóch punktach i leżąca poniżej między nimi?

Rozważmy układ N cząstek, które mogą występować w dwóch fazach, o dużej gęstości $\rho_1 = N/V_1$ i o energii swobodnej F_1 oraz o małej gęstości $\rho_2 = N/V_2$ i energii swobodnej F_2



Gdy objętość wynosi $V_1 < V < V_2$ obie fazy są rozdzielone. Jaka jest wtedy energia swobodna układu w funkcji V ?

Funkcja F jest ekstensywna, zatem: $F = F_1 N_1/N + F_2 N_2/N$

Łatwo też sprawdzić, że $\frac{N_1}{N} = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1}$ $\frac{N_2}{N} = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$

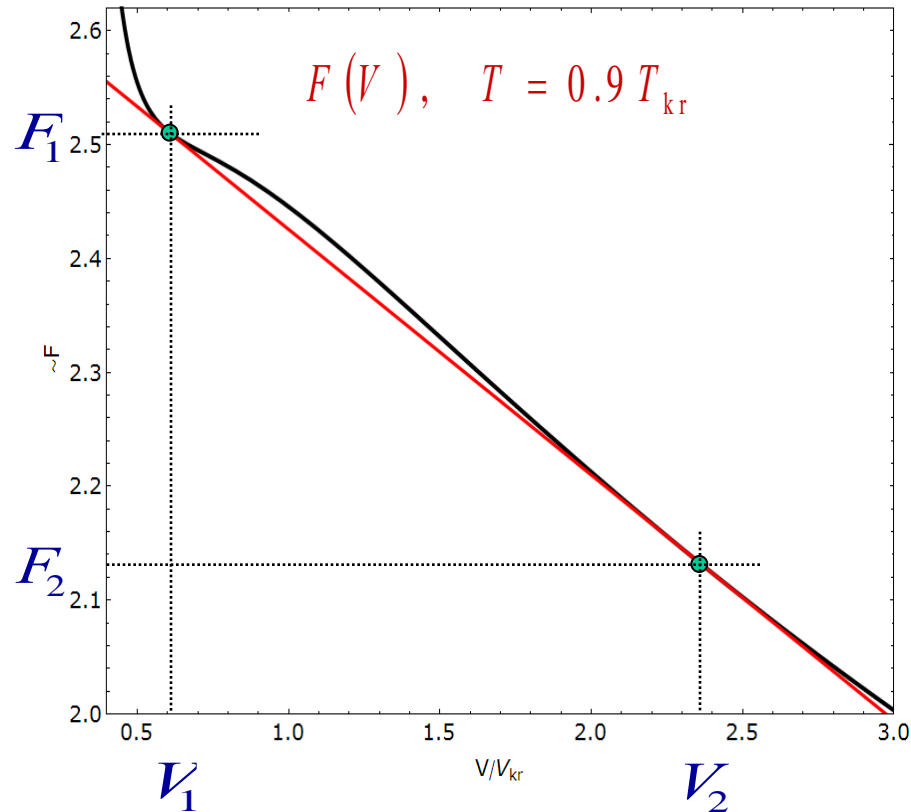
→ $F(V) = F_1 \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} + F_2 \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$

$$F(V) = F_1 \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} + F_2 \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$$

Jest to równanie prostej przechodzącej przez punkty (V_1, F_1) i (V_2, F_2) !

➤ Oznacza to, że dla objętości pomiędzy wartościami V_1 i V_2 stanem równowagi jest **układ dwóch, rozdzielonych faz!**

Dla $V \geq V_2$ mamy samą parę, zaś dla $V \leq V_1$ samą ciecz, a energię swobodną F opisuje czarna linia.



Pomiędzy tymi punktami układ składa się z rozdzielonych faz: ciekłej i gazowej, dzięki czemu energia swobodna przyjmuje wartości opisane przez linię prostą, styczną do izotermy van der Waalsa i leżącą niżej!

Nachylenie linii na wykresie : $F(V) - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = p$

➔ Na odcinku prostej, przemiana pary w ciecz zachodzi w stałym ciśnieniu!

Równanie van der Waalsa

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{albo} \quad \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Ustalmy ilość substancji na jeden mol ($n = 1$) i pomnożmy obie strony równania przez $V^2(V - b)$:

$$pV^2(V - b) = RTV^2 - a(V - b),$$

$$pV^3 - pbV^2 - RTV^2 + aV - ab = 0,$$

$$V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + V \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0.$$

Jest to równanie 3-go stopnia względem V . Równanie to ma albo trzy pierwiastki rzeczywiste albo jeden. Zatem dla ustalonej wartości T , każdej wartości p odpowiadają albo trzy wartości V albo jedna.

Entropia dla gazu van der Waalsa

$$S(U, V) = nR \left\{ \ln \left((V - nb) \left(U + \frac{an^2}{V} \right)^{3/2} \right) - \ln(n) \right\} + nS_0$$

Energia wewnętrzna dla gazu van der Waalsa

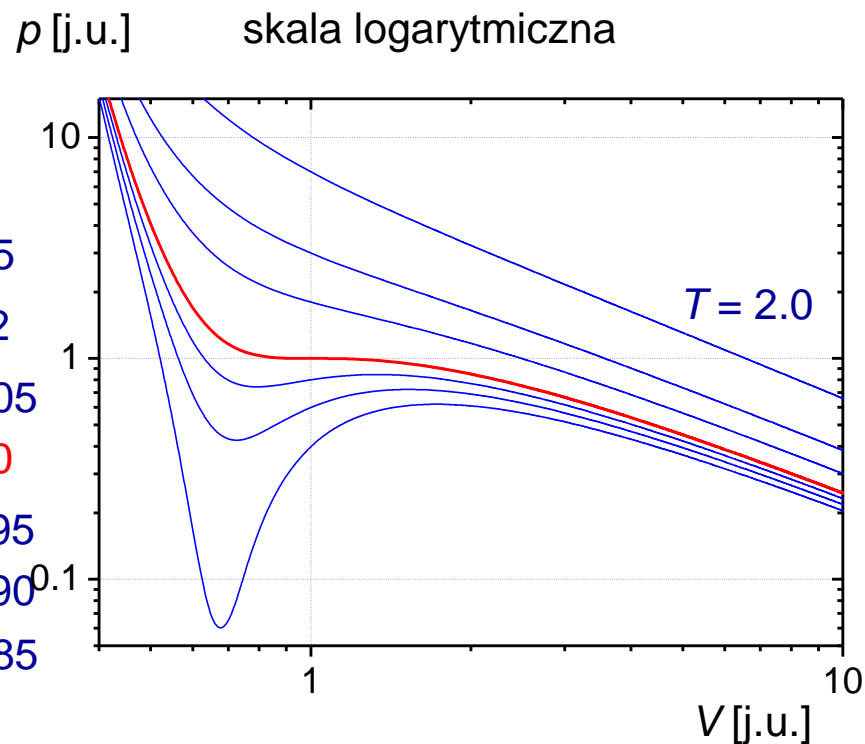
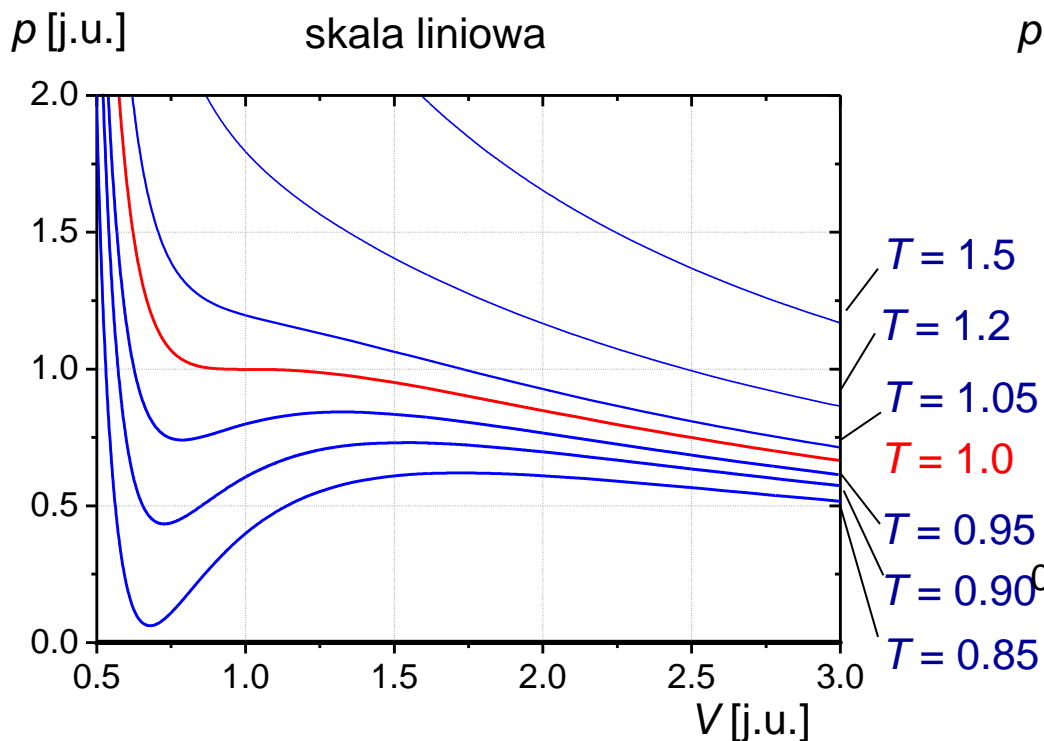
$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{3}{2} nRT - \frac{an^2}{V}$$

Różniczkowanie entropii po objętości daje nam poprawne równanie stanu gazu van der Waalsa (proszę sprawdzić)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

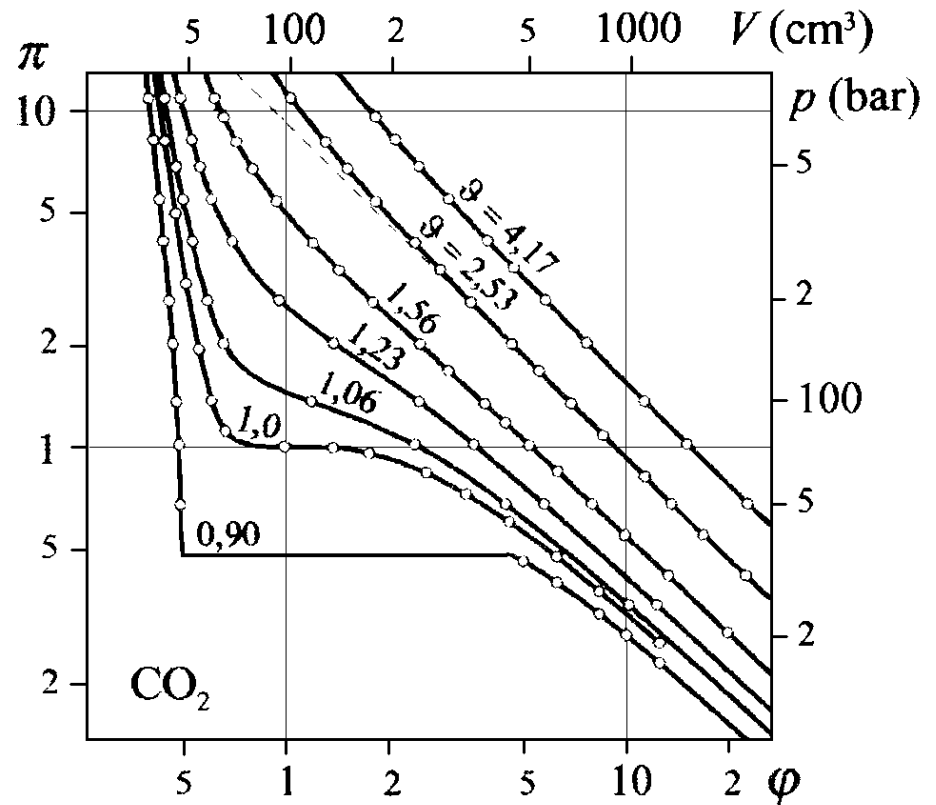
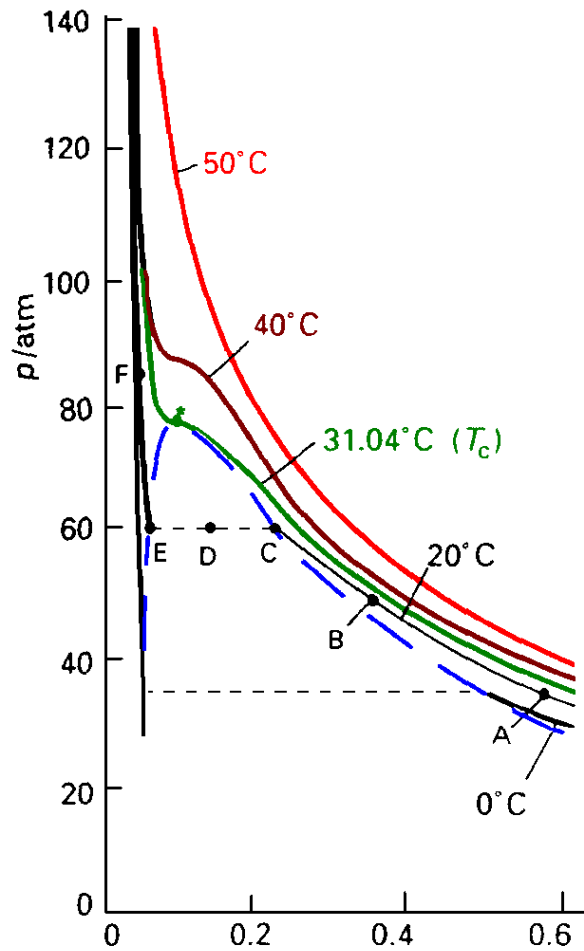
Izotermy van der Waalsa

Kładziemy $n = 1$ i rozważamy izotermy, czyli linie $T = \text{const.}$
$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

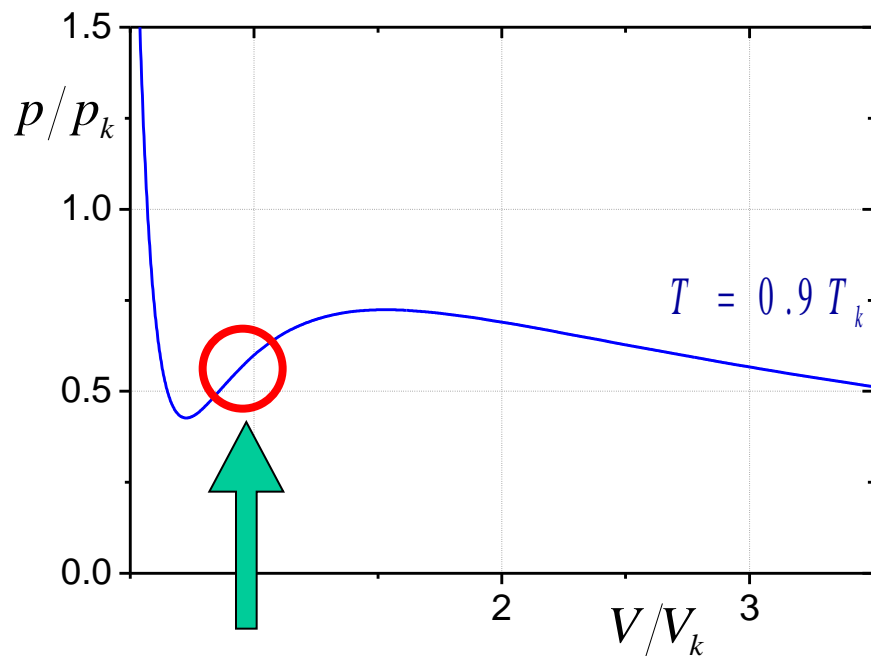


Dla dużych wartości T izotermy są takie jak dla gazu doskonałego.

Przebieg rzeczywistych izoterm dla CO₂

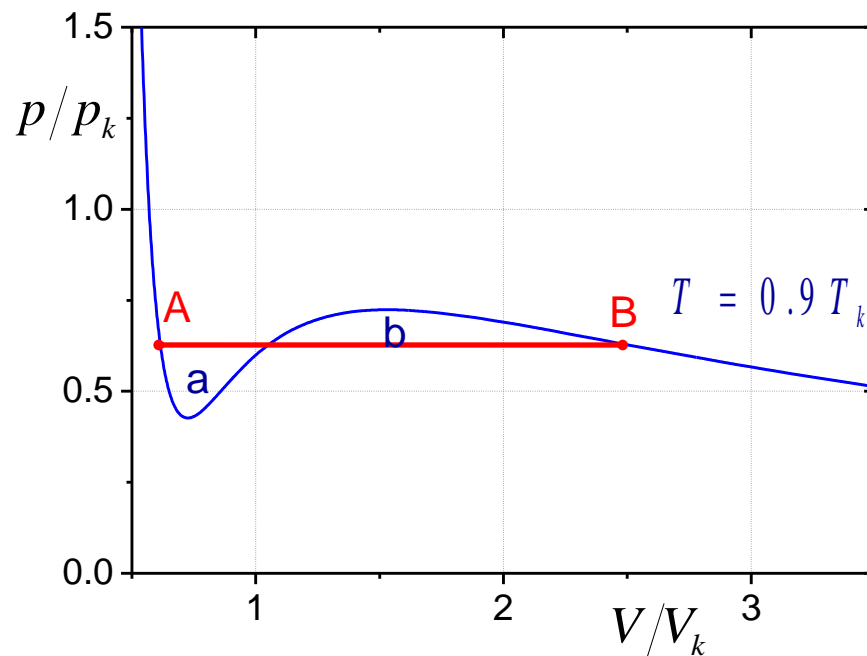


Rozważmy izotermę dla $T < T_k$



Przebieg izotermy w tym miejscu jest niefizyczny! Ciśnienie nie może maleć przy izotermicznym sprężaniu!

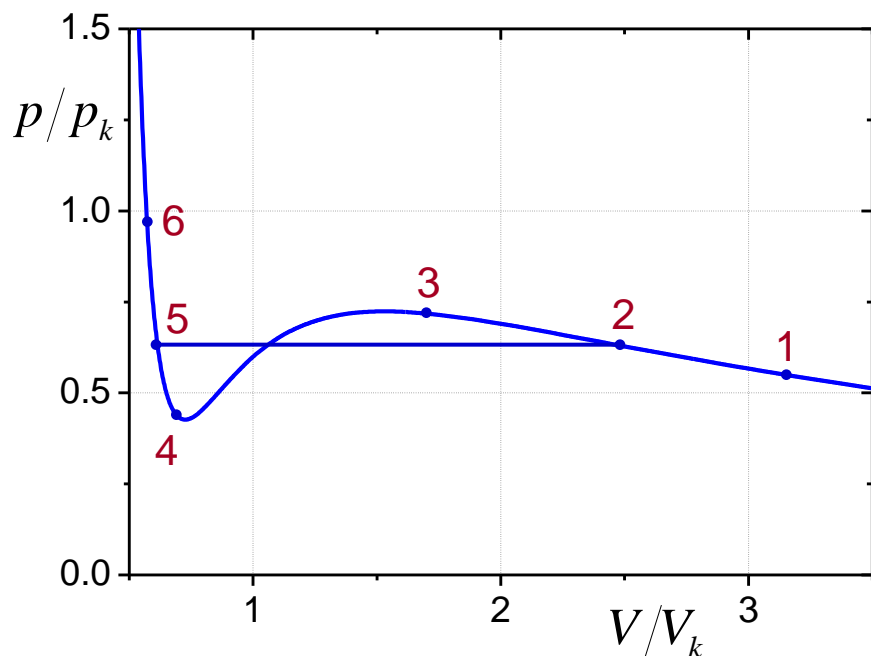
Konstrukcja Maxwella



Wprowadzamy odcinek AB tak, aby pole części a było równe polu części b .

Twierdzimy, że odcinek ten reprezentuje rzeczywisty przebieg izotermy między punktami A i B .

Interpretacja izotermy v.d.W. po „wyprostowaniu”



Punkty 3 i 4 opisują stany fizycznie możliwe, ale nietrwale.

W punkcie 3 mamy parę przesyconą, a w punkcie 4 ciecz przegrzaną.

1 – 2: Gaz (para) jest izotermicznie sprężany, objętość maleje, ciśnienie rośnie.

W punkcie 2 mamy parę nasyconą.

Dalsze sprężanie przez stany równowagi biegnie prostym odcinkiem 2 – 5.

2 – 5: Skraplanie pary, na tym odcinku współistnieją dwie fazy: ciekła i gazowa.

W punkcie 5 mamy samą ciecz.

5 – 6: Sprężanie cieczy, ciśnienie rośnie gwałtownie wraz ze zmniejszaniem się objętości.

Diagram fazowy w modelu van der Waalsa

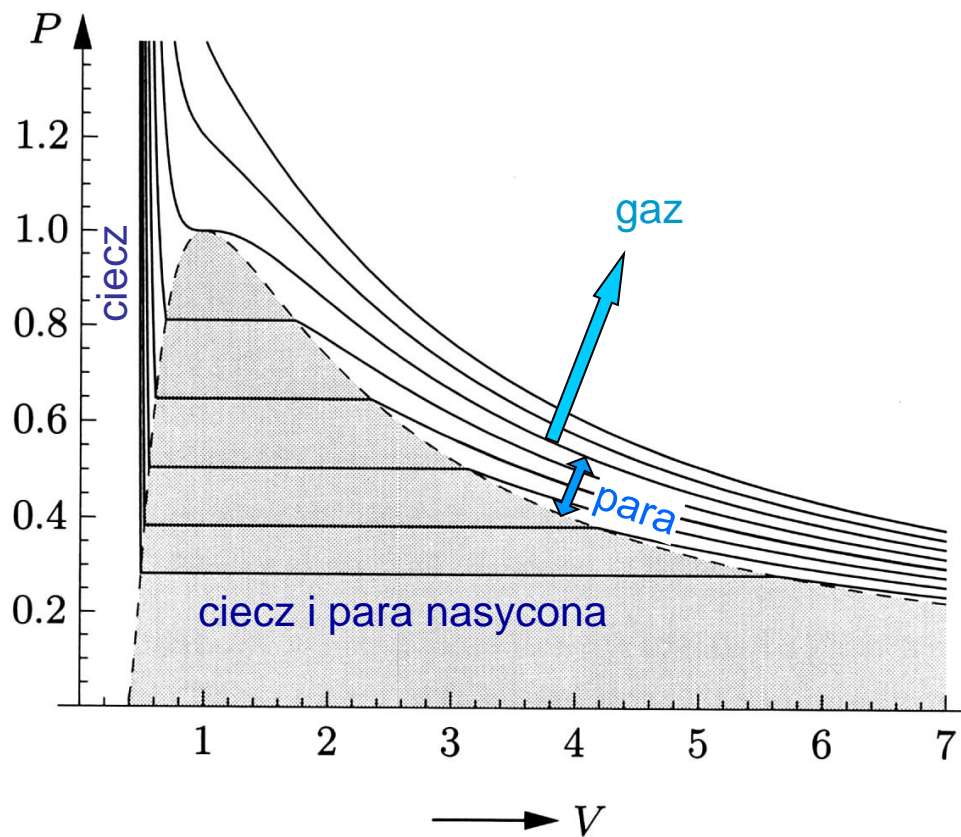
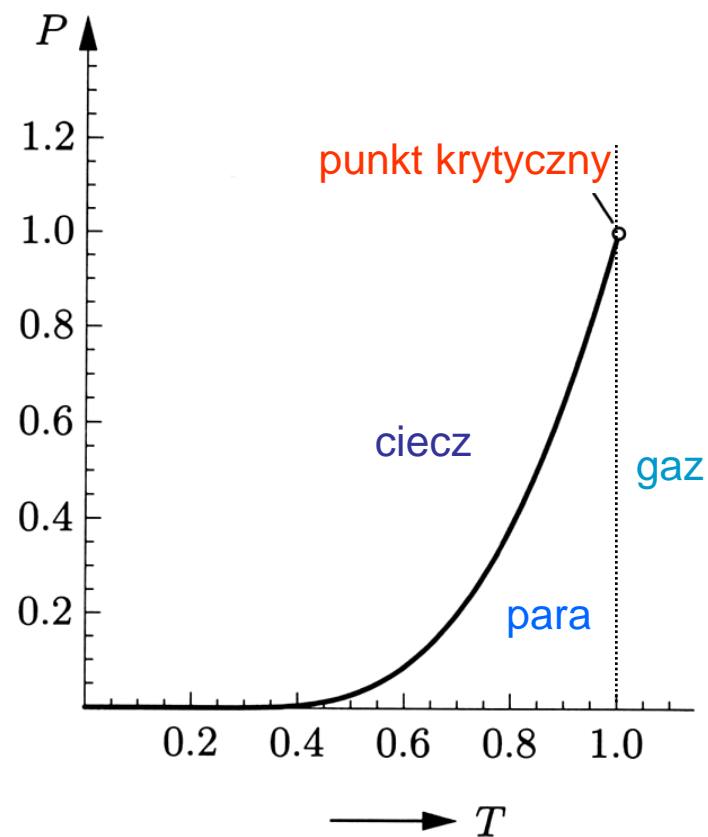
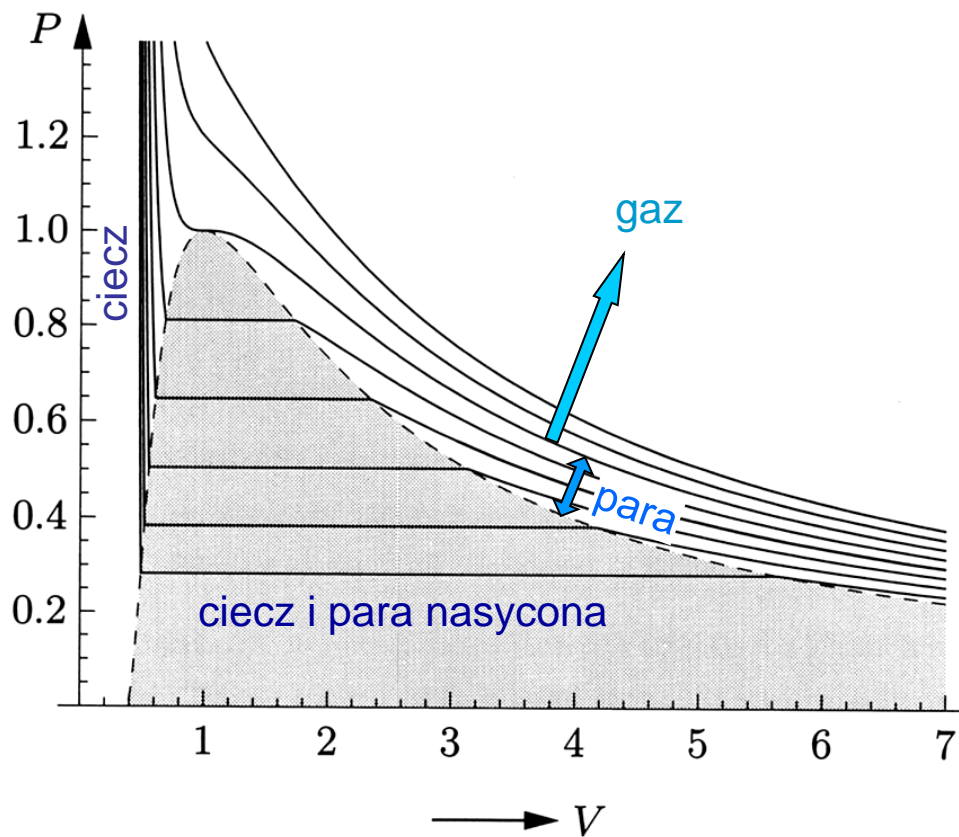
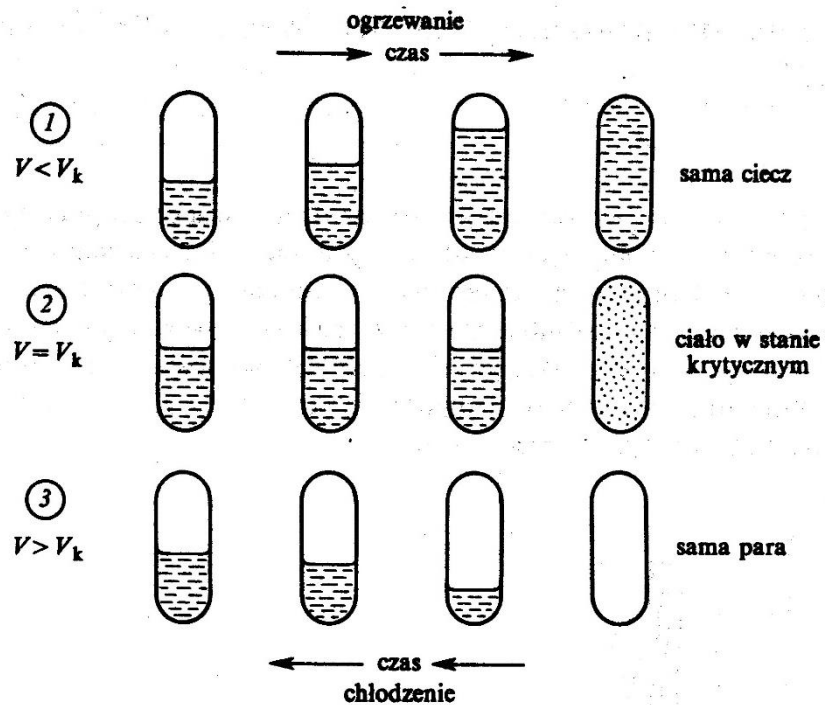
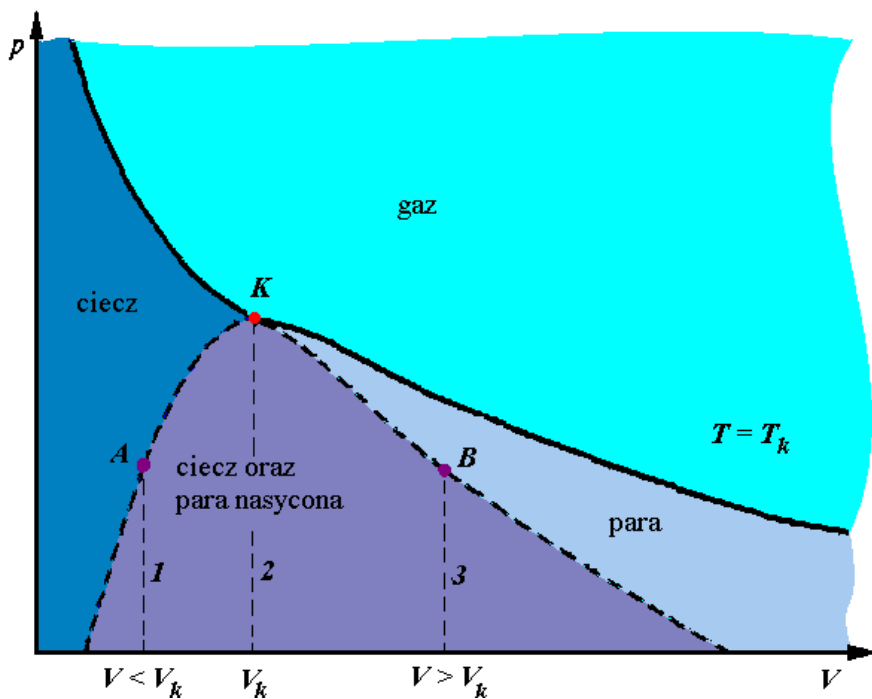


Diagram fazowy w modelu van der Waalsa



Przy temperaturze $T > T_k$ nie da się skroplić gazu przez zwiększanie ciśnienia

 obserwacja stanu krytycznego w ampułce z eterem



Gaz Van der Waals: obszary stabilne, metastabilne i niestabilne

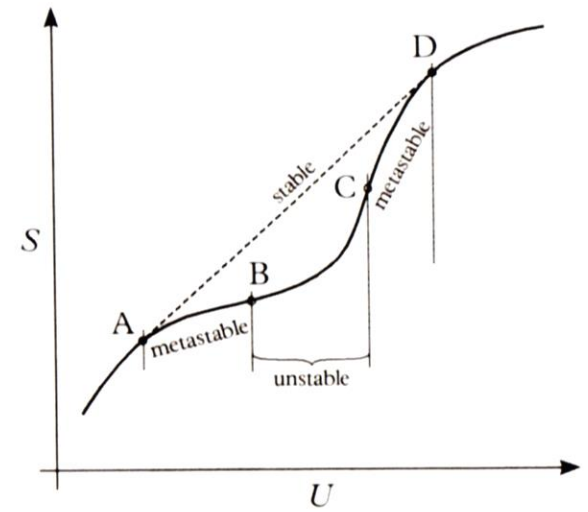
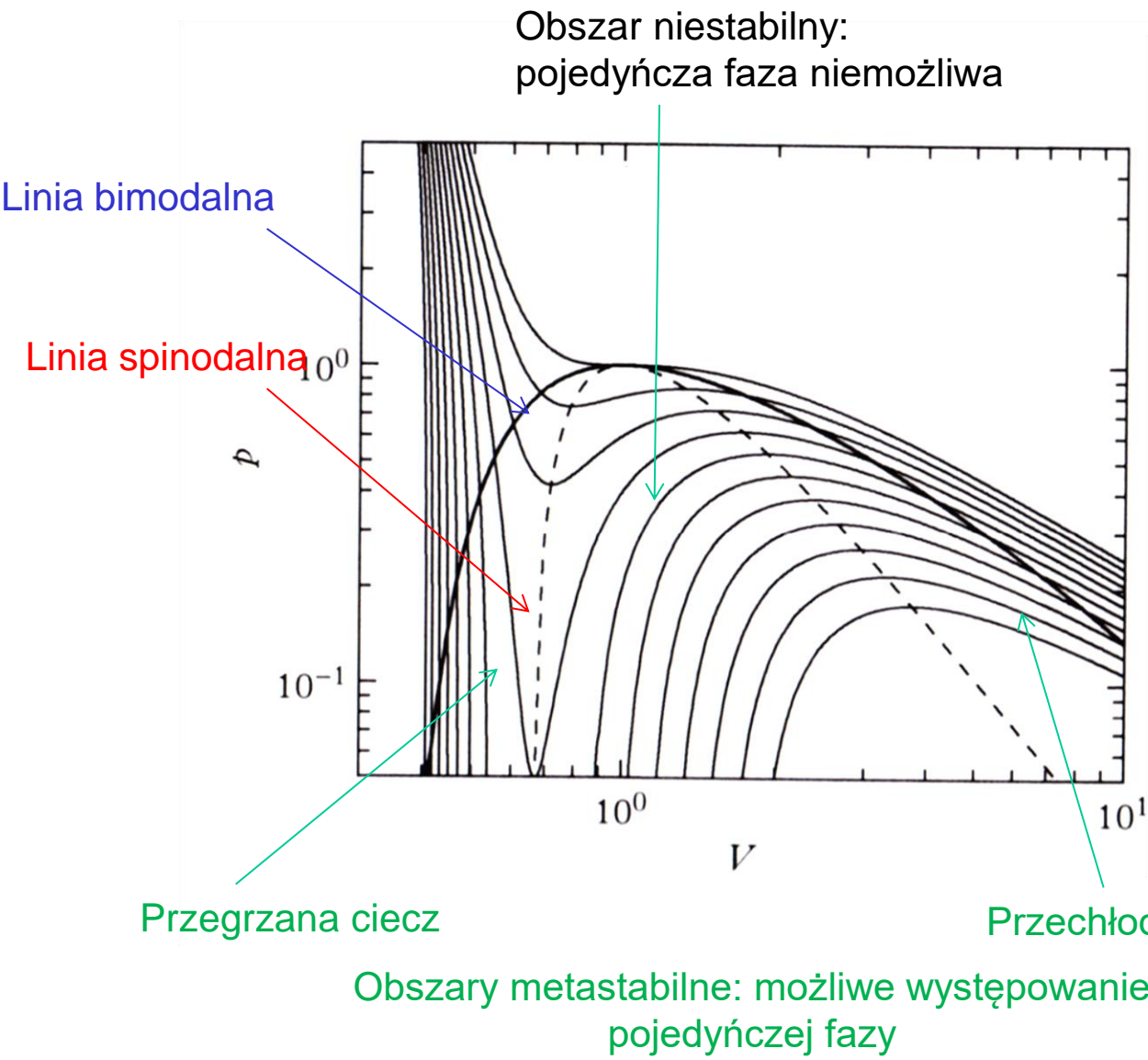
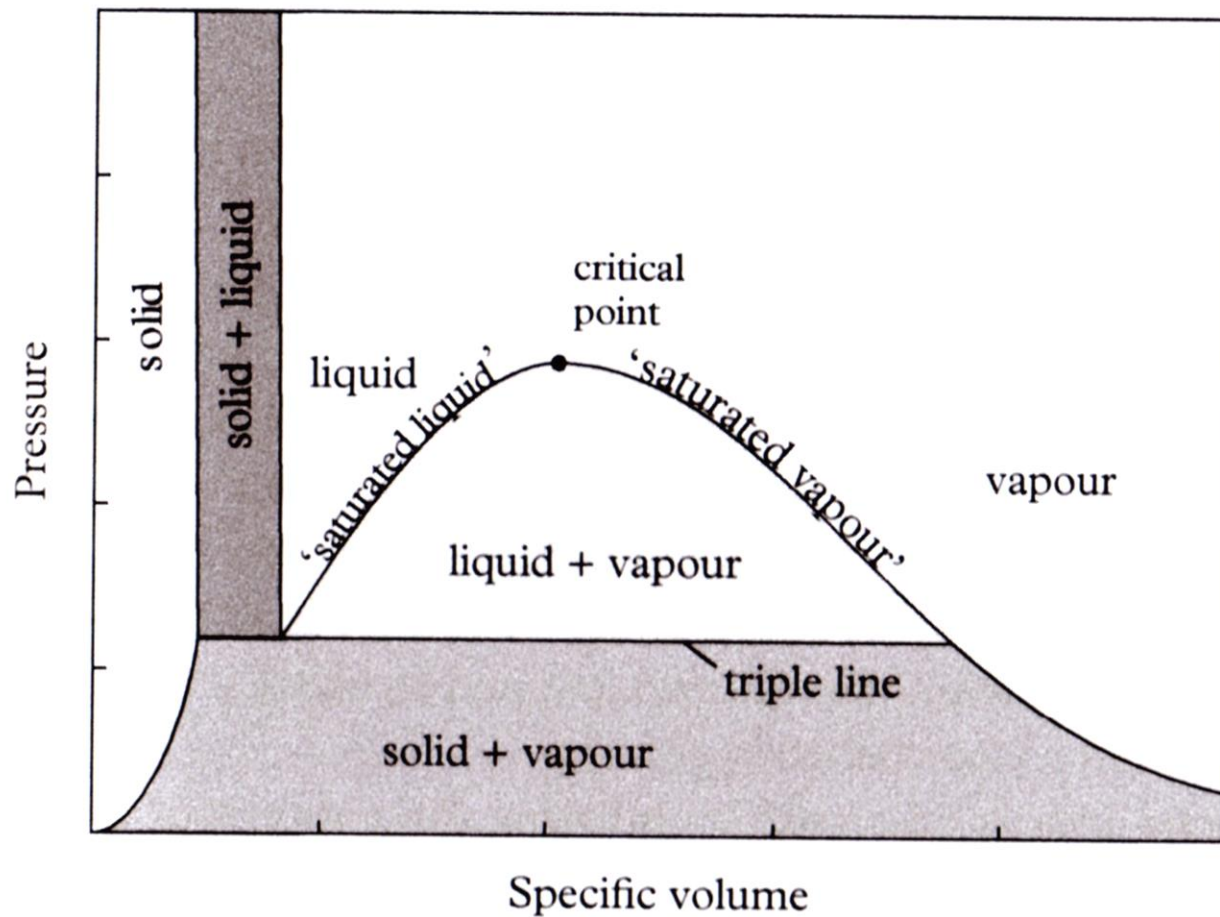


Fig. 24.2 Entropy as a function of internal energy for a closed system of fixed volume near a first-order phase transition.

Typowy diagram fazowy substancji (współrzędne p-V)



Parowanie eteru dietylowego –

obniżanie temperatury podczas procesu
(odbieranie energii wewnętrznej)

<https://www.youtube.com/watch?v=ThbSNajAD1o>

Izotermy van der Waalsa

Omawialiśmy wcześniej interpretację izoterm v.d. Waalsa i wprowadziliśmy konstrukcję Maxwella. Teraz wreszcie możemy ją uzasadnić i zrozumieć.

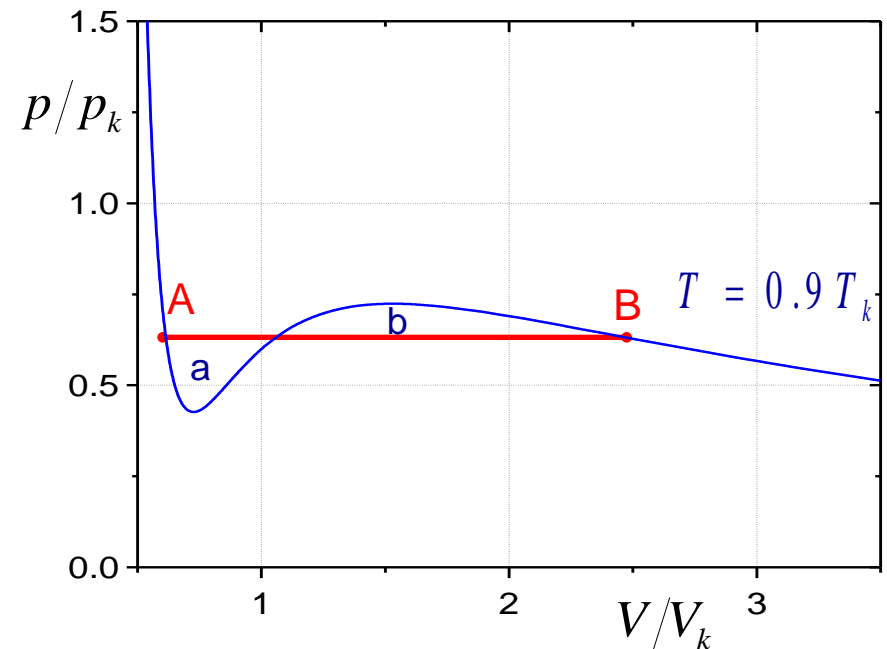
Równanie stanu i wartości parametrów krytycznych (których używamy jako jednostek) dla jednego mola gazu:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Twierdziliśmy, że stany opisane przez wzór v.d. Waalsa między punktami A i B są nietrwałe.

- Zbadajmy funkcję Gibbsa na izoterme v.d. Waalsa!



Wprowadzamy odcinek **AB** tak, aby pole części **a** było równe polu części **b**.

Wiemy, że: $dG = -S dT + V dp + \mu dn$

Liczba cząstek i temperatura są stałe, czyli: $dG = V dp$

Potencjał chemiczny obliczamy: $\mu_A - \mu_B = \frac{1}{n} \int_A^B V dp$

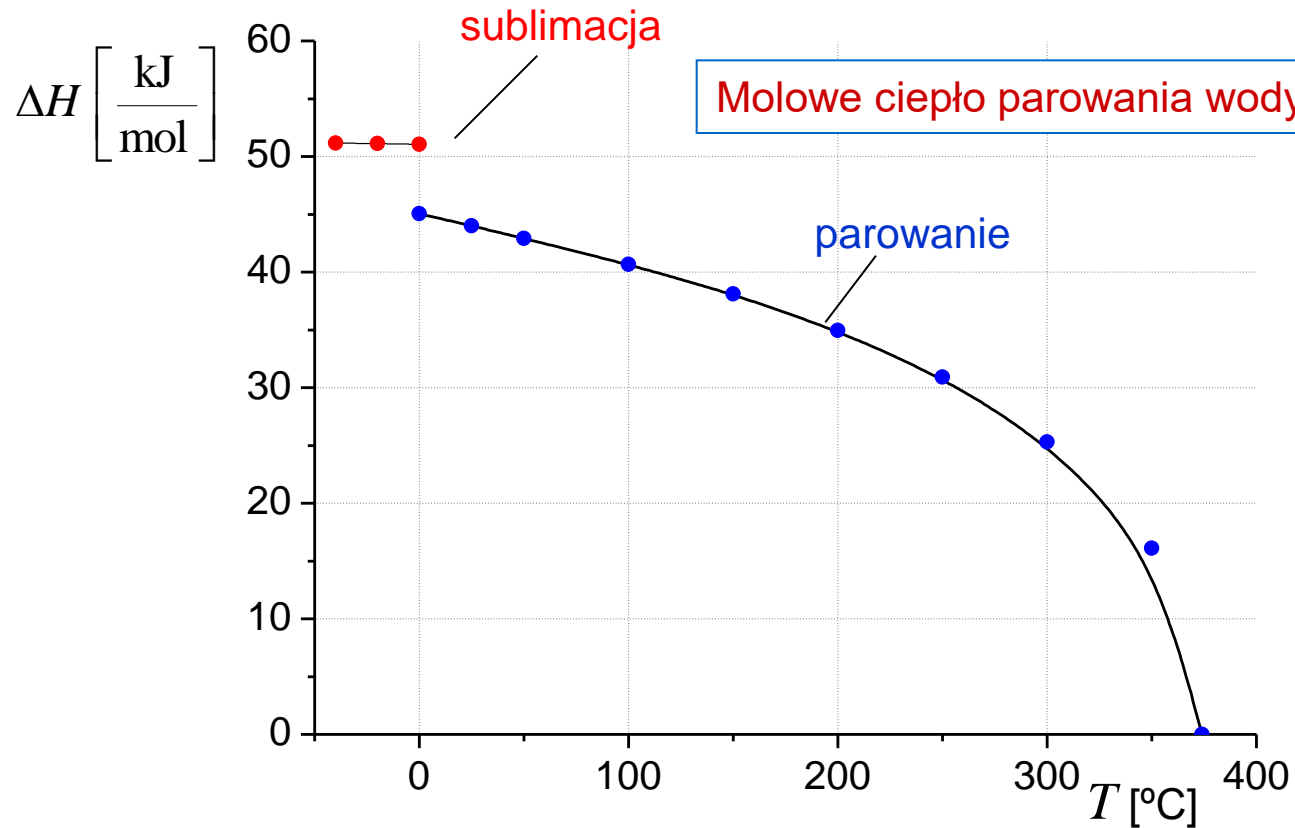
Z równania stanu obliczamy (dla jednego mola, $n = 1$):


$$\implies G = -RT \ln(V - b) + \frac{RTb}{V - b} - \frac{2a}{V} + c(T)$$

Możemy teraz narysować wartości funkcji G dla ustalonej temperatury w zależności od V albo, przy użyciu r-nia stanu, w zależności od p .

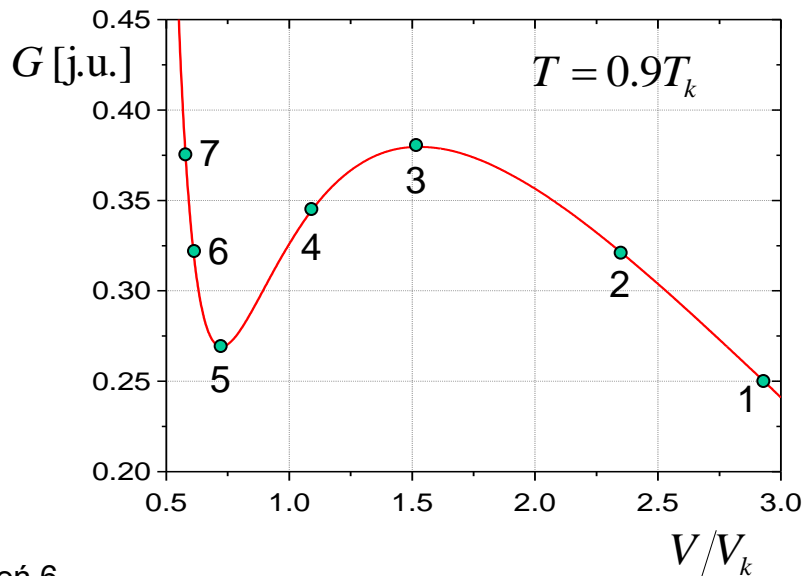
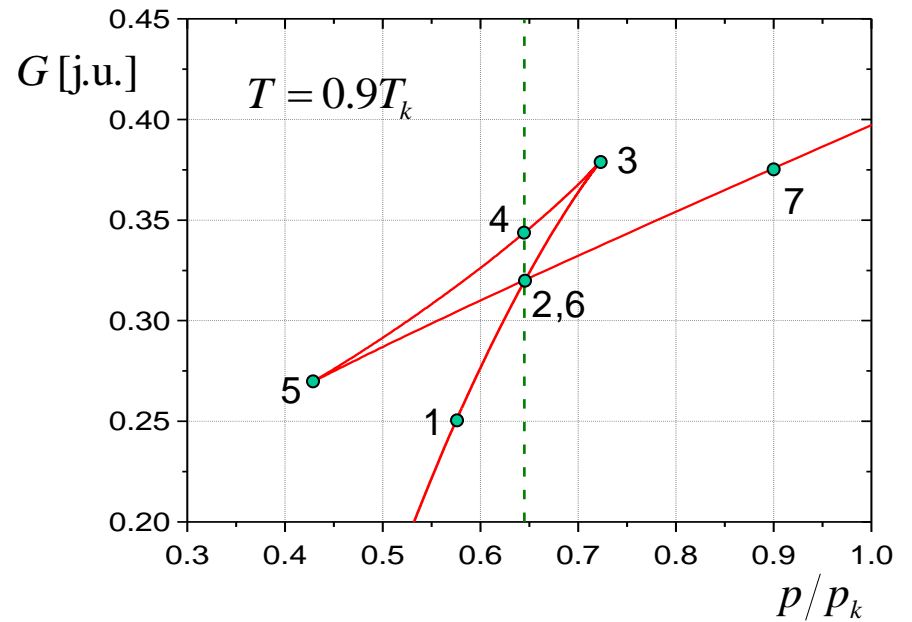
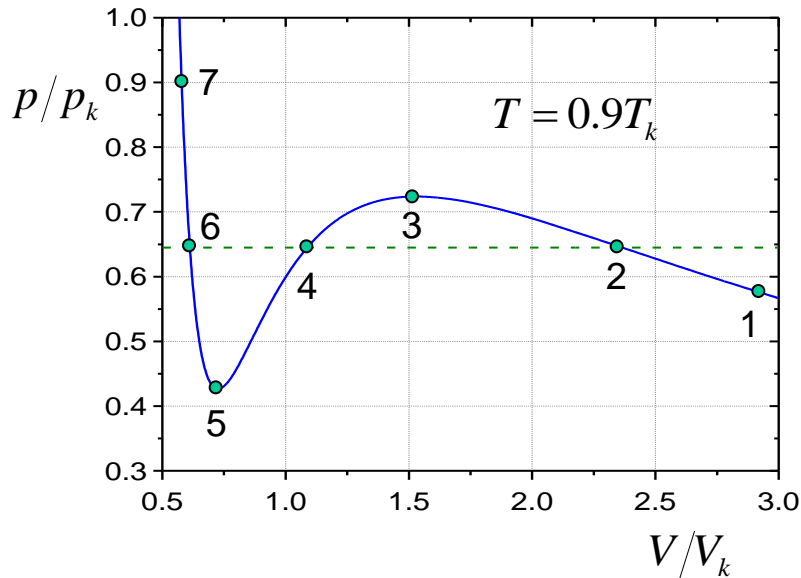
Ciepło parowania zależy od temperatury

Ciepło parowania zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i znika w temperaturze krytycznej (bo w punkcie krytycznym znika różnica między cieczą a parą).



 wrzenie wody w niskim ciśnieniu

Rozważmy izotermę dla $T = 0.9 T_k$

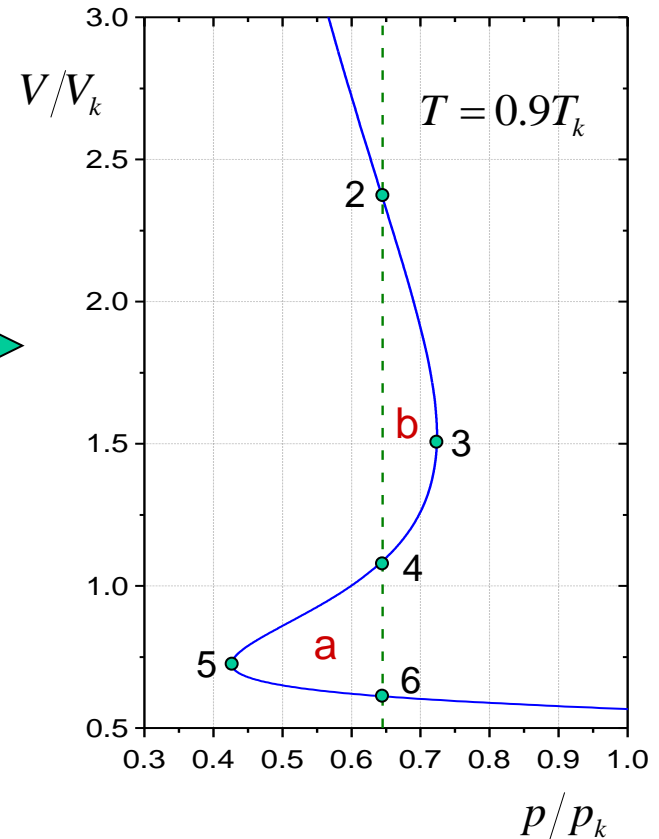
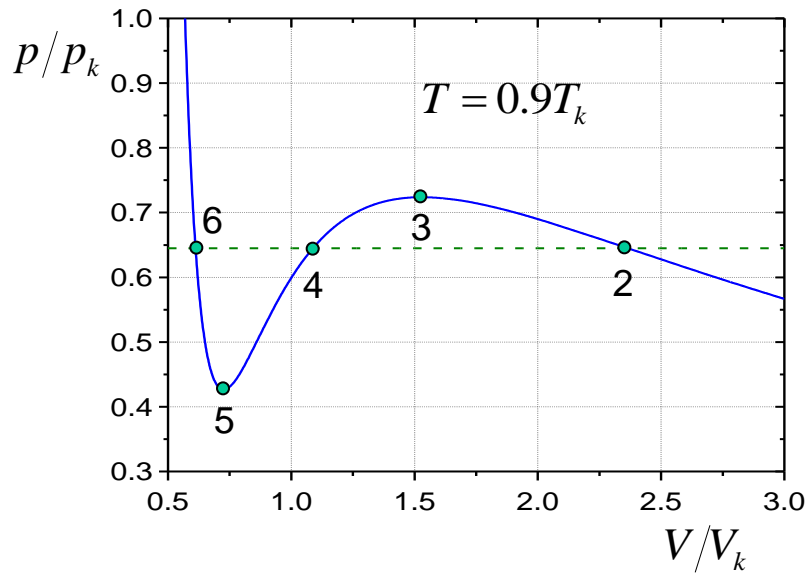


Stany na odcinkach 2-3-4-5-6 są nietrwałe!
 Po dojściu do punktu 2, następnym punktem równowagi trwałej jest punkt 6.

Zmiana funkcji μ na drodze 2-3-4-5-6 wynosi zero:

$$\int_{2-3-4-5-6} V dp = 0$$

$$0 = \int_{2-3-4-5-6} dG = \int_{2-3-4-5-6} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = \int_{2-3-4-5-6} V dp$$



$$0 = \int_{2-3-4-5-6} V dp = \int_{2-3-4} V dp + \int_{4-5-6} V dp$$

b
- a

Widać, że pole powierzchni części **a** jest równe polu części **b** !