

# Termodynamik förel 12

12-1

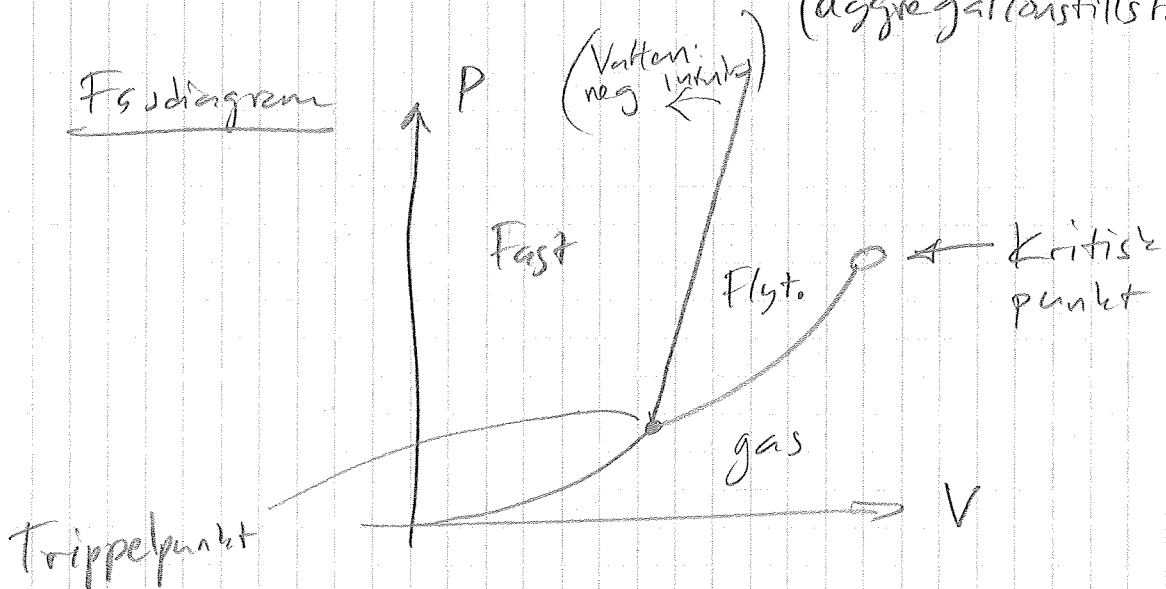
## Fasövergångar

Fasövergång = Diskontinuerlig förändring av ett ämnes egenskaper under en infinitesimal ändring av en variabel.

Fast  $\rightarrow$  vätska  $\rightarrow$  gas  $\rightarrow$  plasma = faser

(aggregationsstillstånd)

## Fs diagram

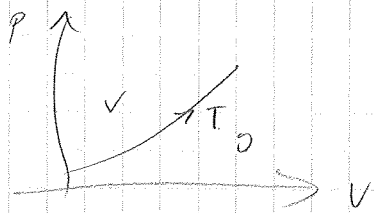


$P_0$  linjerna kan  $N_0$  faser existera samtidigt

Ångtrycket: trycket på kurvan mellan gas-vätska eller gas-fast för en given temperatur.

(12-2)

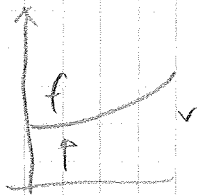
Positiv lutning på v-g linjen:



Öka T  
se väste  
P ökas

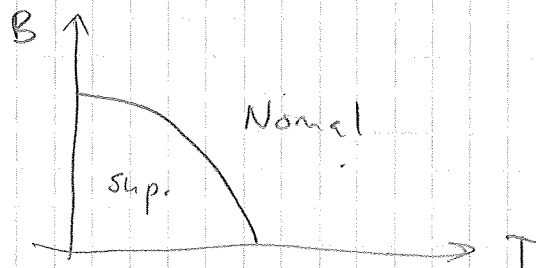
annars förändras vätskan

Helium är enda grundämnet som kan förbli vätska ned till  $T=0$

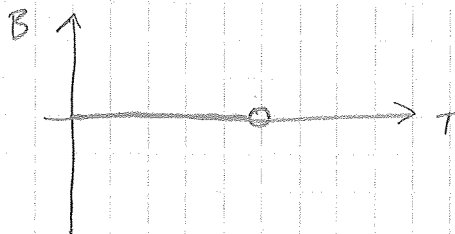


Andra typer av fasövergång

→ Supraleddande  $\leftrightarrow$  normal metall  
↑  
0 resistans



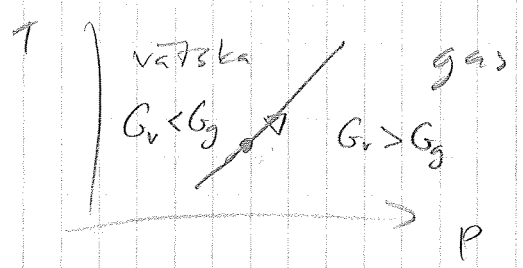
→ Ferromagnett



# Fasgränser

Fixt T, P: G minimum.

∴ Vid ett givet T och P, är den fas stabil som har minsta värdet på G.



P<sub>0</sub> fasgränsen:  $G_v = G_g$  (i P-T-diagrammet.)

Öka P och T så att vi vandrar utmed fasgränsen: dP, dT

$$dG_v = dG_g \text{ utmed fasgränsen}$$

$$\text{Men } dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (dN=0)$$

$$-S_v dT + V_v dP = -S_g dT + V_g dP$$

$$\Rightarrow \left( \frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_v}{V_g - V_v} \right) \text{ bestämmer fasövergångslinjen.}$$

Men enligt def. latent värme  $L = T\Delta S$

$$\left( \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \right) \text{ på faslinjen}$$

Clausius-Clapeyrons elevation.

[Samma gäller för v-f och g-f övergångar.]

12-4

# Enkel modell för fasövergång:

van der Waals modell. Tillståndsekvation:

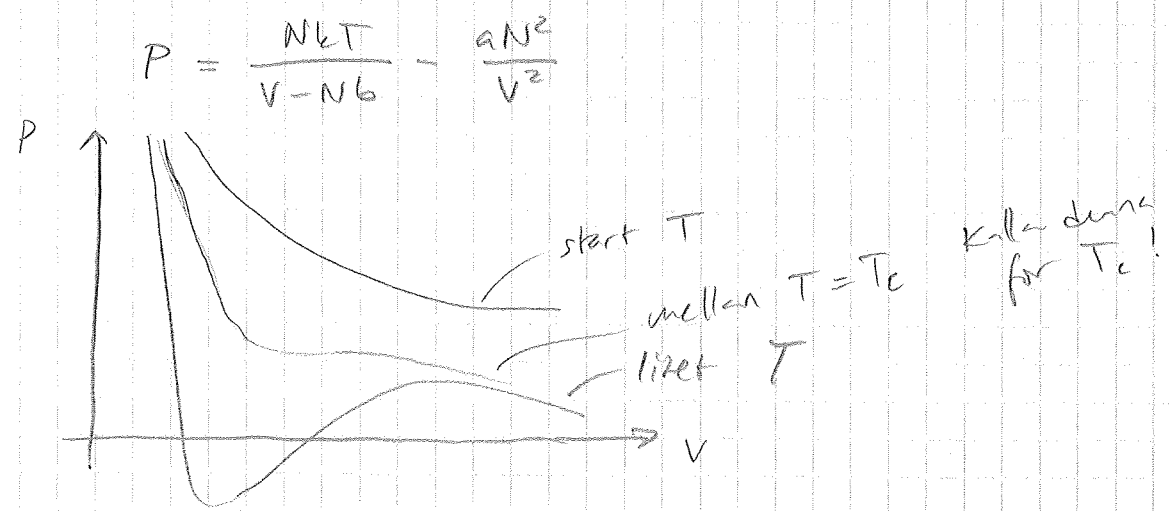
$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

för system som kan vara antingen vätska el gas

- När  $P \rightarrow \infty$  så går  $V \rightarrow Nb$  b.v. "volymen av molekyler"
- $\frac{aN^2}{V^2} \sim$  total potentiell energi mellan molekyler

Man kan beräkna approx. värden för a & b för olika ämnen

Beräkna isotermer



Vad betyder detta?

Beräkna G!

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Håll  $N, T$  konstant och dela med  $dV$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{N, T} = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N, T}$$

$$\{dW\} = - \frac{NkT V}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^2}$$

$$G = \int_{v_0}^v (-u) dv$$

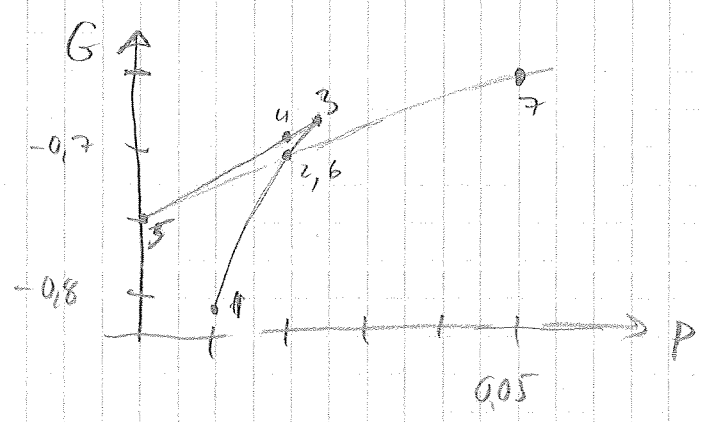
$$= -NkT \ln(v - Nb) + \frac{NkT \cdot Nb}{v - Nb} - \frac{2aN^2}{v} + \text{konst}$$

Låt  $Nb = 1$   $aN^2 = 1$   $NkT = 0,25$  enkel modell

$$G = -0,25 \ln(v - 1) + \frac{0,25}{v - 1} - \frac{2}{v} + \text{konst}$$

$$P = \frac{0,25}{v - 1} - \frac{1}{v^2}$$

v	G	P	
1,5	-0,66	0,056	7
1,65	-0,72	0,017	6
2	-0,75	0	5
3,5	-0,70	0,018	4
5	-0,68	0,023	3
10	-0,72	0,018	2
20	-0,82	0,011	1

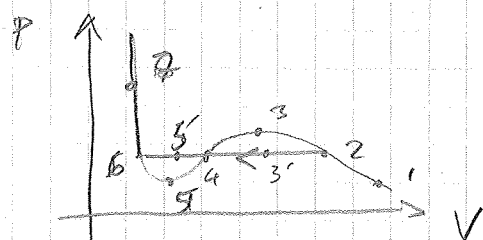


Tillstånd mellan punkt 2 och 6 realiseras aldrig.  
 De har inte lägsta G för givet P!  
 Endast tillstånd med lägsta G för givet P realiseras.

12-6

Om vi ökar trycket går vi

1 → 2 → 6 → 7



1-2: gas

6-7: vätska


Punkt 3 och 5 besöses alltid

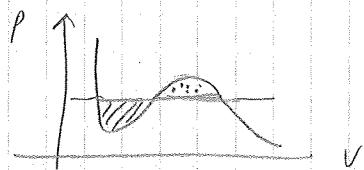
däremot 3' och 5' : svaras mot

delvis vätska, delvis gas.

Notera:  $G_2 = G_6$

$$\int_2^6 dG = 0 = \int_2^6 \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = \int_2^6 V dP$$

Men denna integral =  = 0



Maxwellkonstruktion. Fasövergången gas

av den rätta hylje genom P-V-kurvan

som ger lika stora inreduktioner volymer

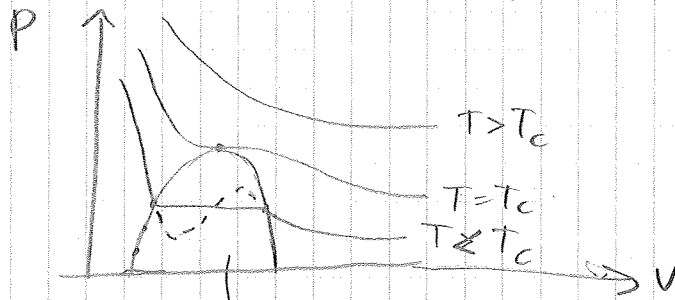
ovan och under.

Notera:

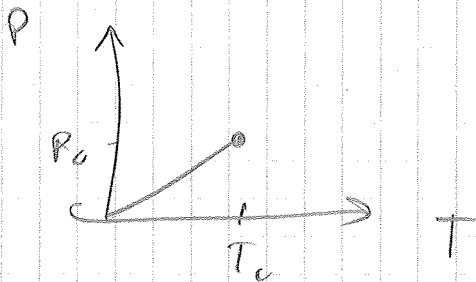
För höga  $T$  finns ingen abrupt övergång

Kalla denna punkt för  $T_c$  där  
kurvan först får annat utseende

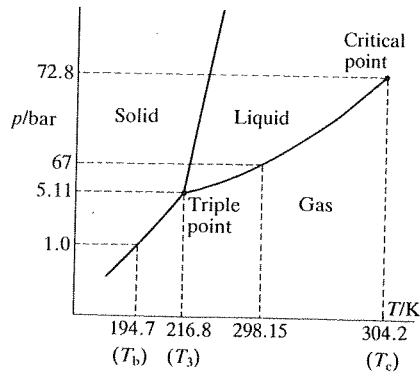
Kritiska punkten:  $T_c, P_c, V_c$



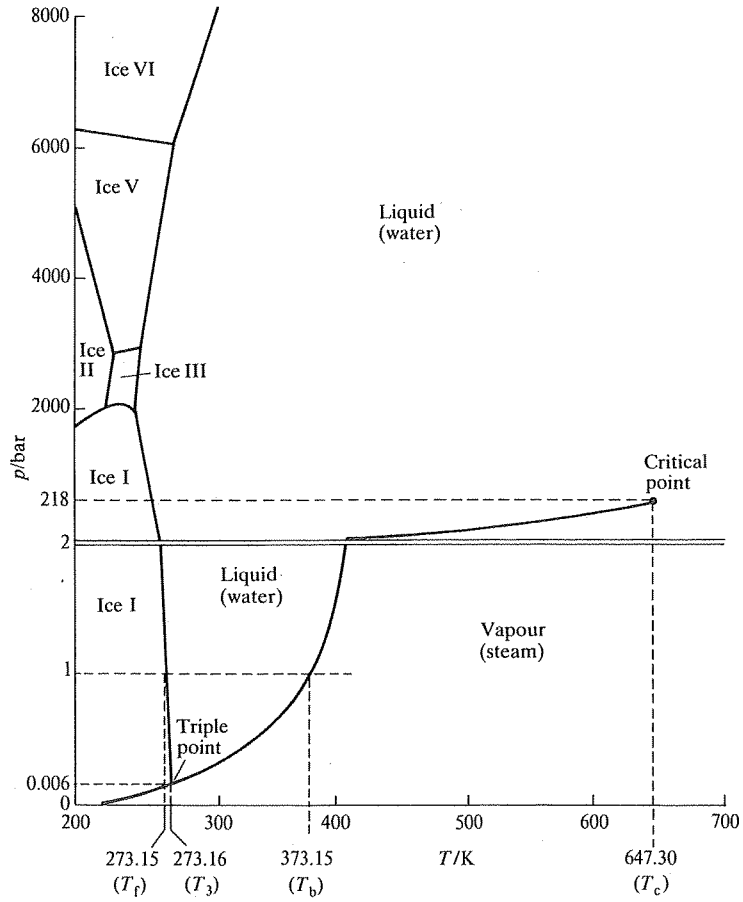
Dra en linje genom punkt 2 & 6  
på varje isotermer så får vi  
det kritiska området.



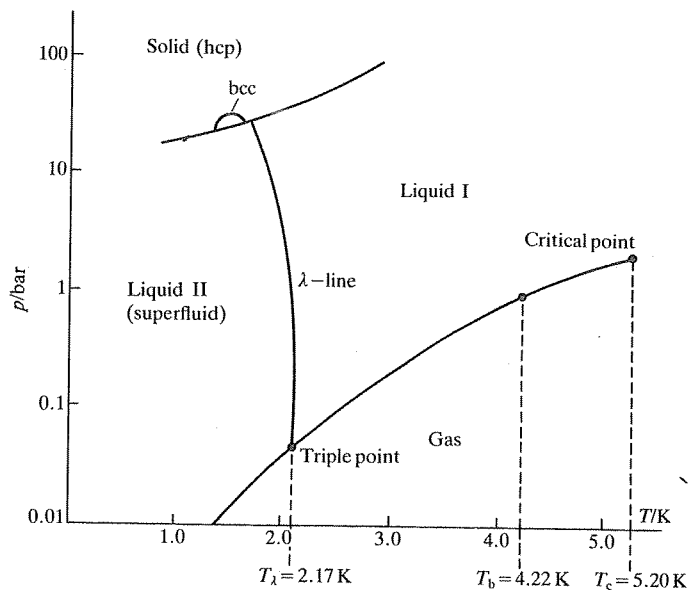
CO<sub>2</sub>



H<sub>2</sub>O



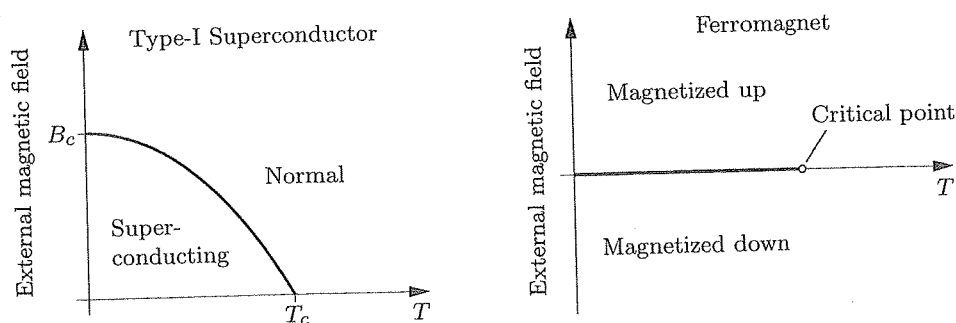
<sup>4</sup>He





phase, below about 2 K, called helium II. The superfluid phase has a number of remarkable properties including zero viscosity and very high thermal conductivity. Helium-3 actually has two distinct superfluid phases, but only at temperatures below 3 mK.

Besides temperature and pressure, changing other variables such as composition and magnetic field strength can also cause phase transformations. Figure 5.14 shows phase diagrams for two different magnetic systems. At left is the diagram for a typical **type-I superconductor**, such as tin or mercury or lead. The superconducting phase, with zero electrical resistance, exists only when both the temperature and the external magnetic field strength are sufficiently low. At right is the diagram for a **ferromagnet** such as iron, which has *magnetized* phases pointing either up or down, depending on the direction of the applied field. (For simplicity, this diagram assumes that the applied field always points either up or down along a given axis.) When the applied field is zero, phases that are magnetized in both directions can coexist. As the temperature is raised, however, the magnetization of both phases becomes weaker. Eventually, at the **Curie temperature** (1043 K for iron), the magnetization disappears completely, so the phase boundary ends at a critical point.\*



**Figure 5.14.** Left: Phase diagram for a typical type-I superconductor. For lead,  $T_c = 7.2$  K and  $B_c = 0.08$  T. Right: Phase diagram for a ferromagnet, assuming that the applied field and magnetization are always along a given axis.

\*For several decades people have tried to classify phase transformations according to the abruptness of the change. Solid-liquid and liquid-gas transformations are classified as "first-order," because  $S$  and  $V$ , the *first* derivatives of  $G$ , are discontinuous at the phase boundary. Less abrupt transitions (such as critical points and the helium I to helium II transition) used to be classified as "second-order" and so on, depending on how many successive derivatives you had to take before getting a discontinuous quantity. Because of various problems with this classification scheme, the current fashion is to simply call all the higher-order transitions "continuous."