

ELTE I.BSC Fizikus

2012/2013 II.félév

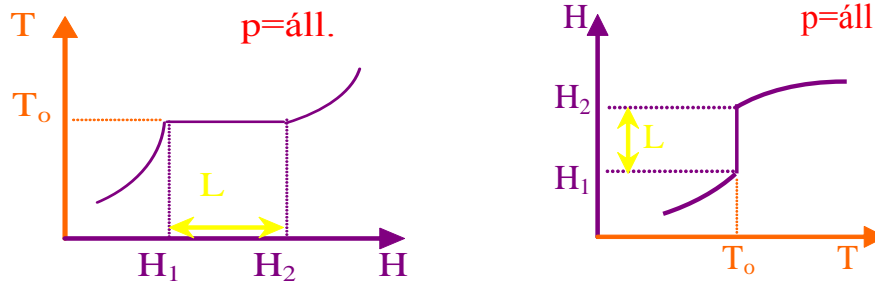
TERMODINAMIKA GYAKORLAT 11.

Fázisátalakulások, Clausius Clapeyron egyenlet
Fázis diagrammok, Gibbs féle fázisszabály. Gibbs-Duham reláció.

Fázisátalakulások

1.) A termodinamikai potenciálok (H , F , G).

$H(T, p)$ -ben szakadás (ugrás) fázisátalakuláskor.



$$dH = TdS + Vdp$$

$$dH = \delta Q + Vdp \quad \text{kvázisztat.foly.}$$

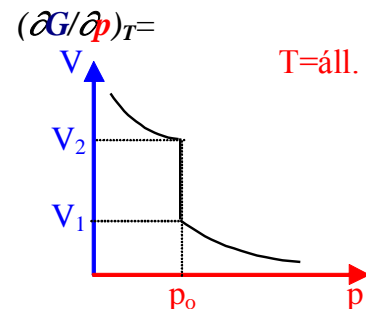
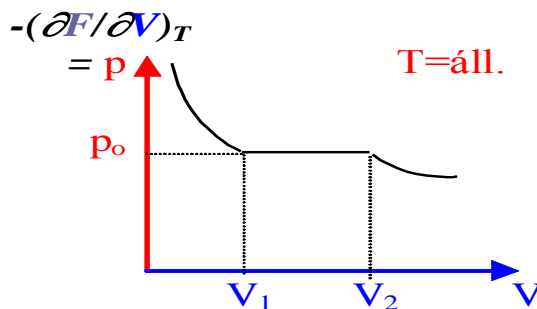
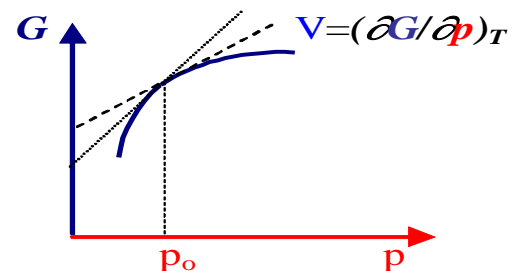
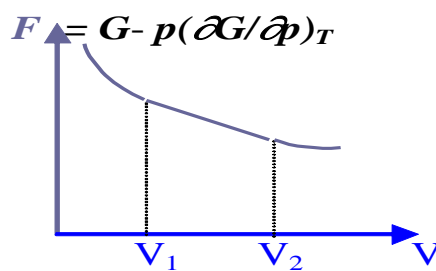
$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = mc_p$$

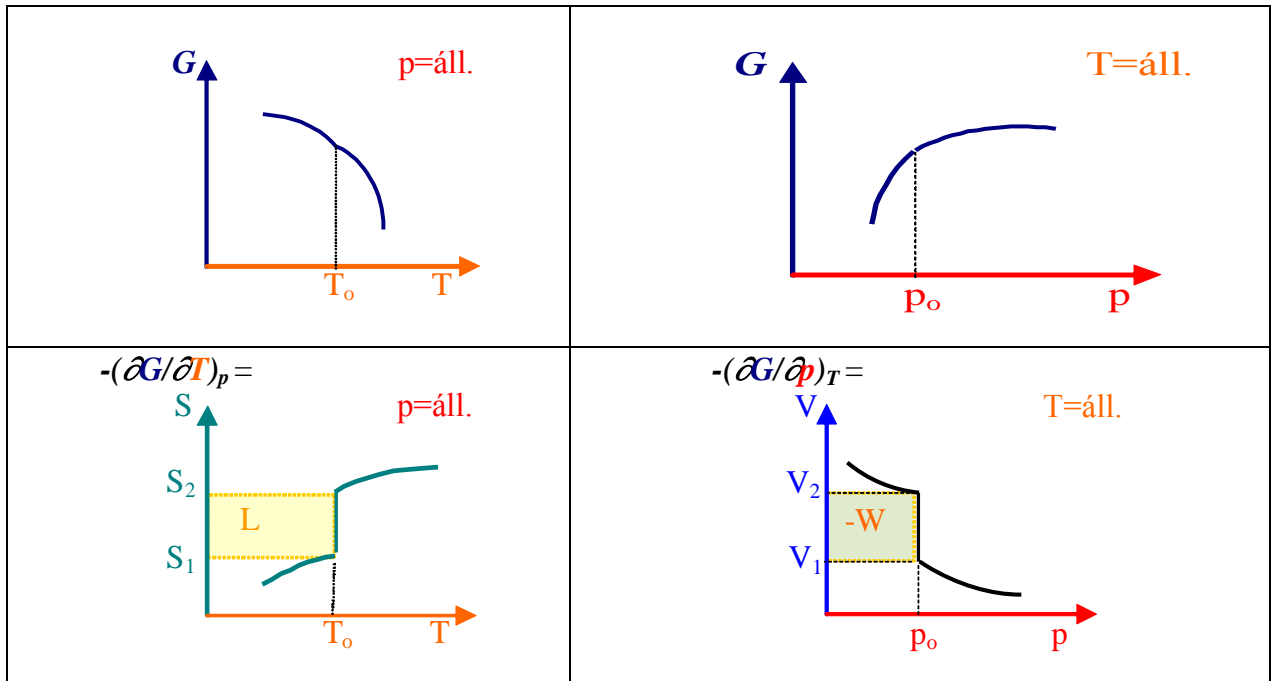
$$\Delta H = H_2 - H_1 = T(S_2 - S_1) = L_{1,2}$$

L – olvadáshő, forráshő

$F(T, V)$ és $G(T, p)$ folytonosak,
de deriváltjai már nem szükségképpen.

$$F = E - TS = E + T(\partial F/\partial T)_V = G - pV = G - p(\partial G/\partial p)_T$$





$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$L = T(S_2 - S_1)$$

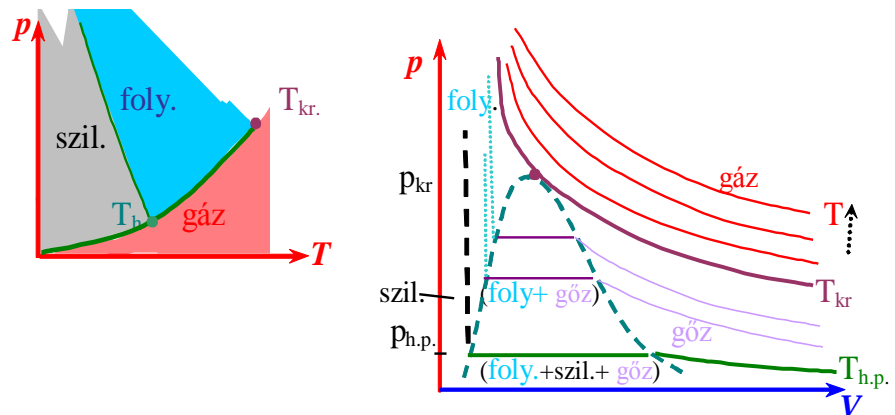
$$\Delta U = Q + W$$

Tipikusan:

$$Q = L \gg W$$

$$\Rightarrow \Delta U \cong L$$

2.) A p - T diagramm (két fázis együtt \rightarrow vonal /1 D/, 3 fázis együtt \rightarrow pont /0 D/).



3.) A Gibbs- Duham reláció I. (\leftarrow Euler egyenlet + fundamentális egyenlet).

$$U = TS - pV + \mu n$$

$$dU = T dS + dT S - (pdV + dpV) + (\mu dn + d\mu n), \text{ de}$$

$$dU = T dS - pdV + \mu dn, \text{ tehát}$$

$$0 = S dT - V dp + n d\mu, \text{ azaz}$$

$$d\mu = -\left(\frac{S}{n}\right)dT + \left(\frac{V}{n}\right)dp$$

b) A Gibbs- Duham reláció II. (← Euler egyenlet + fundamentális egyenlet).

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}n$$

$$dS = \frac{dU}{T} + Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \left[\frac{\mu}{T}dn + nd\left(\frac{\mu}{T}\right)\right], \text{ de}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn, \text{ tehát}$$

$$0 = Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - nd\left(\frac{\mu}{T}\right), \text{ azaz}$$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = +\frac{U}{n}d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{n}d\left(\frac{p}{T}\right)$$

4.) A Claussius-Clapeyron egyenlet

Két fázis (1,2) együttlétekor a kémiai potenciáljuk megegyezik:

$$d\mu_1 = -\left(\frac{S_1}{N}\right)dT + \left(\frac{V_1}{N}\right)dp; \quad d\mu_2 = -\left(\frac{S_2}{N}\right)dT + \left(\frac{V_2}{N}\right)dp$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$d\mu_1 = d\mu_2, \text{ fázisátalakuláskor:}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{1,2} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{1,2}}{T(V_2 - V_1)} \text{ Cl.-Cl. egyenlet}$$

5.) Ideális gáz fundamentális állapotegyenlete $S(U, V, n)$:

Ideális gáz állapotegyenletei (a nem fundamentálisak):

$$\alpha) pV = nRT \quad ; \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v} \quad ; \quad v = V/n \quad ; \quad d\left(\frac{p}{T}\right) = -\frac{R}{v^2}dv$$

$$\beta) U = nC_vT \quad ; \quad \frac{1}{T} = \frac{C_v}{u} \quad ; \quad u = U/n \quad ; \quad d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{C_v}{u^2}du$$

A Gibbs-Duham (II.) relációba ezt beírva:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) = -C_v u \frac{du}{u^2} - Rv \frac{dv}{v^2}, \text{ ezt integrálva}$$

$$\frac{\mu}{T} = \int d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -C_v \int \frac{du}{u} - R \int \frac{dv}{v} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_o - C_v \ln u - R \ln v;$$

Az Euler egyenletbe beírva az egyes tagokat:

$$s = \frac{u}{T} + \frac{p}{T}v - \frac{\mu}{T}$$

$$s = C_v + R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_o + C_v \ln u + R \ln v = s_o + C_v \ln u + R \ln v$$

$$s = s_o + C_v \ln\left(\frac{U}{n}\right) + R \ln\left(\frac{V}{n}\right), \text{ a fundamentális állapotegyenlet.}$$