



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 11: Μεταπτώσεις πρώτης και δεύτερης
τάξης

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η εισαγωγή του παράγοντα της «τάξης» της μετάπτωσης φάσης και η συνακόλουθη ταξινόμηση των μεταπτώσεων φάσης με βάση τον παράγοντα αυτό.



Περιεχόμενα ενότητας

- Μεταπτώσεις πρώτης και δεύτερης τάξης
- Μεταπτώσεις Λάμδα



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



11

Μεταπτώσεις πρώτης και δεύτερης
τάξης

Μεταπτώσεις πρώτης τάξης - 1

Οι συνήθεις περιπτώσεις μετάπτωσης φάσης, που τις συναντάτε και στις καθημερινές σας εμπειρίες (π.χ., τήξη, εξαέρωση, εξάχνωση) χαρακτηρίζονται από **δραστικές μεταβολές στον όγκο και την πυκνότητα καθώς και στην εντροπία και ενθαλπία**. Ενώ δηλαδή τα χημικά δυναμικά του συστατικού στις δύο φάσεις είναι ίσα μεταξύ τους (εφόσον οι δύο φάσεις είναι σε ισορροπία) οι επί μέρους όγκοι, ενθαλπίες και εντροπίες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

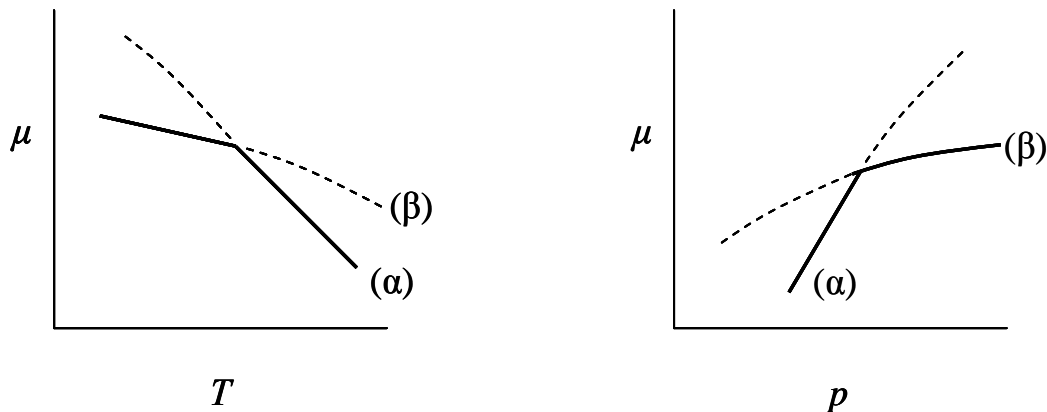
Οι εξισώσεις που αφορούν τις ποσότητες u , s , κ , C_p για καθαρά συστατικά συναρτήσει των πρώτων και δευτέρων παραγώγων του χημικού δυναμικού είναι:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v\kappa$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

Μεταπτώσεις πρώτης τάξης - 2

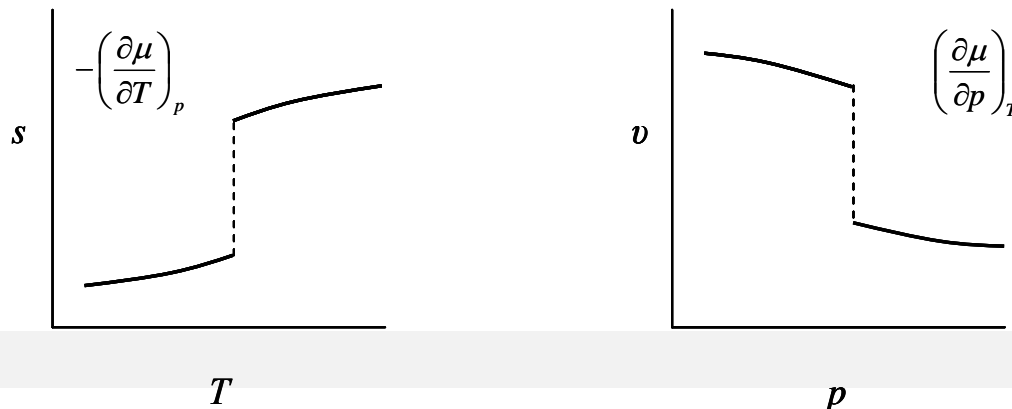
Στις καμπύλες εξάρτησης του χημικού δυναμικού από την θερμοκρασία ή την πίεση, στο σημείο ισορροπίας τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα μεταξύ τους, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές συνθηκών η σταθερή φάση είναι εκείνη με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό. Αυτό απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα, όπου φαίνεται μια αλλαγή στην κλίση της εξάρτησης του χημικού δυναμικού της σταθερής φάσης στο σημείο μετάβασης, **χωρίς ωστόσο να παρατηρείται ασυνέχεια**.



Μεταπτώσεις πρώτης τάξης - 3

Εφόσον οι καμπύλες των χημικών δυναμικών παρουσιάζουν κλίση, οι **πρώτες παράγωγοι του χημικού δυναμικού θα παρουσιάζουν ασυνέχεια στο σημείο μετάπτωσης**, κάτι το οποίο είναι σύμφωνο με όσα ξέρετε, καθότι αντιστοιχεί στις παρατηρούμενες μεταβολές όγκου και εντροπίας και απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα.

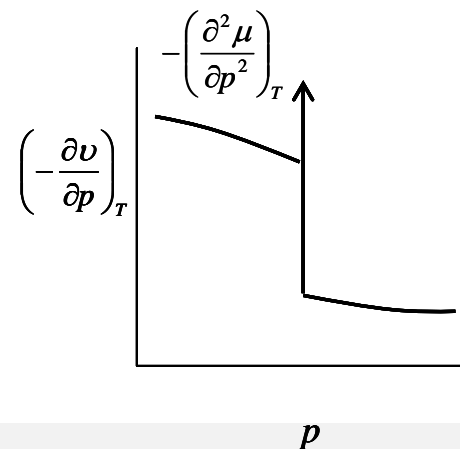
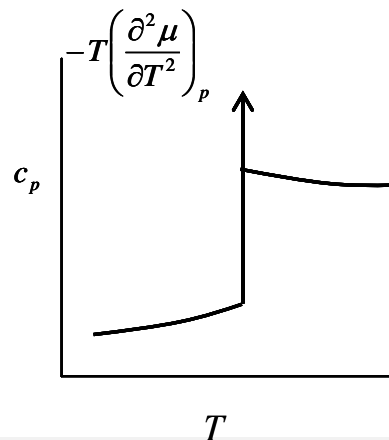
Εξ αιτίας του γεγονότος ότι οι **πρώτες παράγωγοι του μ παρουσιάζουν ασυνέχεια** (κάτι που αντιστοιχεί στις παρατηρούμενες μεταβολές όγκου, εντροπίας, ενθαλπίας κλπ στο σημείο μετάβασης) οι μεταπτώσεις αυτές ονομάζονται **μεταπτώσεις πρώτης τάξης**.



Μεταπτώσεις πρώτης τάξης - 4

Επιπλέον, οι εξισώσεις που συνδέουν το συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας, κ και το C_p με **δεύτερες παραγώγους του χημικού δυναμικού** οδηγεί στην παρατήρηση ότι **στο σημείο της μετάβασης οι ποσότητες και θα τείνουν στο άπειρο** και αυτό απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα.

Δηλαδή, προκειμένου π.χ. για τη θερμοχωρητικότητα, αυτό σημαίνει ότι η προσφερόμενη θερμότητα δεν προκαλεί αύξηση στην T , αλλά μεταβολή φάσης.



Μεταπτώσεις πρώτης τάξης - 5

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό στις συνήθεις μεταπτώσεις φάσεων (αυτές που ήδη ονομάσαμε **πρώτης τάξεως**) αποτελεί το γεγονός ότι **οι τιμές των κ και C_p δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα καθώς πλησιάζουμε το σημείο της μετάπτωσης.**

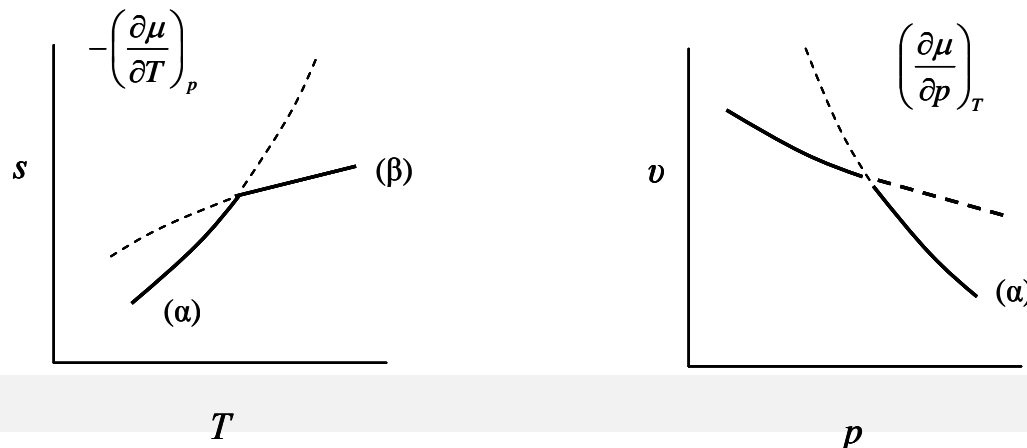
Οι παρατηρούμενες φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας δεν «μαρτυρούν» ότι μια τόσο δραστική αλλαγή (όπως είναι μια μετάπτωση φάσης) θα λάβει χώρα.

Ωστόσο, ανακαλύφθηκαν περιπτώσεις μεταπτώσεων φάσης με εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά, στις οποίες δεν παρατηρούνται μετρήσιμες μεταβολές στον όγκο, την εντροπία (πρώτες παράγωγοι του μ) ή την ενθαλπία των δύο μορφών της ουσίας. Δηλαδή, η ενθαλπία της μεταβολής (λανθάνουσα θερμότητα) είναι μηδέν ή σχεδόν μηδέν.

Μεταπτώσεις δεύτερης τάξης

Η μετάπτωση εκδηλώνεται απλά με μια πολύ απότομη αλλαγή (ασυνέχεια;) στη θερμοχωρητικότητα και στη συμπιεστότητα (δεύτερες παράγωγοι του μ). Σύμφωνα με τη σύλληψη της έννοιας της τάξης μιας μετάπτωσης, τέτοιες μεταπτώσεις (όπου η πρώτη παράγωγος της μ είναι συνεχής, αλλά η ασυνέχεια εμφανίζεται στη δεύτερη παράγωγο) ονομάζονται **μεταπτώσεις δεύτερης τάξης**.

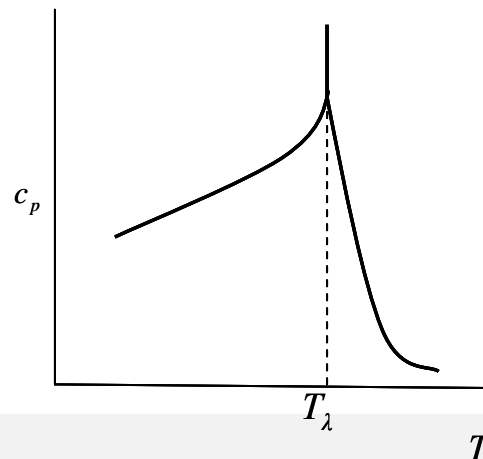
Εάν, σύμφωνα με το χαρακτηριστικό αυτό, ήταν γνωστό ότι για μια μετάπτωση φάσης η μεταβολή του όγκου και η λανθάνουσα θερμότητα ήταν αμελητέες, τότε η γραφική απεικόνιση της εξάρτησης των s και v (πρώτων παραγώγων της μ) από τις T και p θα ήταν της μορφής που δείχνει το παρακάτω Σχήμα.



Μεταπτώσεις Λάμδα - 1

Οι πειραματικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι οι ορισμένες μεταπτώσεις διαφέρουν από τις συνήθεις μεταπτώσεις (πρώτης τάξης) ως προς τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοχωρητικότητα καθώς πλησιάζουμε στο σημείο της (φαινόμενης) ασυνέχειας. Η γραφική απεικόνιση της εξάρτησης του C_p από την T έχει τη μορφή του παρακάτω Σχήματος και παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά από την περίπτωση όπου το C_p παρέμενε σχεδόν σταθερό μέχρι το σημείο της μετάπτωσης

Παρατηρώντας την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών της καμπύλης του παρακάτω Σχήματος, φαίνεται ότι η αύξηση στο C_p επιταχύνεται με τρόπο που δηλώνει ότι **κάποια μεταβολή είναι ήδη σε εξέλιξη πριν τη θερμοκρασία μετάπτωσης, T_λ** .



Μεταπτώσεις Λάμδα - 2

Το σχήμα της καμπύλης, που μοιάζει με το ελληνικό γράμμα «**λάμδα**», οδήγησε στην καθιέρωση του όρου **μετάπτωση λάμδα**, ο οποίος προτιμήθηκε από τον όρο «μετάπτωση δεύτερης (ή ανώτερης;) τάξης», ο οποίος ουσιαστικά προϋπέθετε την ορθότητα της θεωρητικής υπόθεσης για την μη ύπαρξη λανθάνουσας θερμότητας και την ύπαρξη ασυνέχειας στη θερμοχωρητικότητα.

Η **σημασία της προσέγγισης** που εισάγει η θεωρία των *μεταπτώσεων λάμδα* φαίνεται να βρίσκεται στην κατεύθυνση της ύπαρξης μιας κατηγορίας **σταδιακών μεταπτώσεων**, που λαμβάνουν χώρα σε ένα πεδίο συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης, από μια κατάσταση διαμόρφωσης ατόμων ή/και μορίων που συνιστούν το υλικό προς μία άλλη διαμόρφωση (με διαφορετική δομή και τάξη).

Το **σημείο της φαινόμενης ασυνέχειας** στην καμπύλη της εξάρτησης του C_p από την T αντιστοιχεί ουσιαστικά στην **ολοκλήρωση της μεταβολής**.

Αναφορές

Οι εικόνες στις διαφάνειες 7, 8, 9, 11 και 12 είναι από το βιβλίο Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 211, 212, 213 και 215.



Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.