

Termodynamika

Część 8

Układy o zmiennej liczbie cząstek

Przejścia fazowe

Układy o zmiennej liczbie cząstek (otwarte)

U, H, F, G – funkcje ekstensywne

S, V, N_i – parametry ekstensywne

T, p, μ_i – parametry intensywne

gdzie N_i i μ_i oznaczają liczbę cząstek i potencjał chemiczny składnika i .

Energia wewnętrzna jest wielkością ekstensywną, zatem dla układu zawierającego K rodzajów cząstek (składników) możemy napisać

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K)$$

gdzie α – czynnik powiększenia układu.

Wielkość intensywna, na przykład temperatura, nie zmienia się przy powiększaniu układu

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = T(S, V, N_1, \dots, N_K).$$

Równanie Eulera

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_k)$$

Przyjmując $\alpha = 1 + \epsilon$, $\epsilon \ll 1$

to po rozwinięciu U w szereg Taylora otrzymujemy

$$U[(1 + \epsilon)S, \dots] = U + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \frac{\partial U}{\partial N_1} \epsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_K} \epsilon N_K$$

Ponieważ

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$$

to

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial N_1} = \mu_1, \quad \dots \quad \frac{\partial U}{\partial N_K} = \mu_K.$$

W rezultacie otrzymujemy

$$U[(1 + \epsilon)S, \dots] = U + \epsilon U = U + \epsilon \left(TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \right)$$

czyli

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

W szczególności, wynika stąd, że

$$G = U - TS + pV = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

Równanie Gibbsa – Duhema

Różniczkując równanie Eulera

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

otrzymujemy

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i + S dT - V dp + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i$$

Ponieważ

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$$

dostajemy

$$S dT - V dp + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i = 0$$

Powyższe równanie Gibbsa – Duhema daje związek pomiędzy różniczkami parametrów intensywnych. W szczególności, jeśli w układzie występują tylko cząstki jednego rodzaju to

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$$

Równanie to wykorzystuje się do obliczania potencjału chemicznego $\mu(T, p)$.

Potencjał chemiczny gazu doskonałego

Z relacji Gibbsa – Duhema

$$d\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N}dT + \frac{V(p, T)}{N}dp$$

Entropia gazu doskonałego

$$S(p, T) = Nk \left[s_0(T_0, p_0) + \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right]$$

gdzie: $ks_0(p_0, T_0)$ – entropia właściwa (na jedną cząstkę) w stanie referencyjnym (p_0, T_0) ,
 k – stała Boltzmannna.

Z równania stanu

$$V(p, T) = \frac{NkT}{p}$$

Po podstawieniach

$$d\mu(p, T) = - \left[ks_0 + k \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] dT + kT \frac{dp}{p}$$

Potencjał chemiczny gazu doskonałego

$$d\mu(p, T) = - \left[k s_0 + k \ln \left\{ \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right\} \right] dT + kT \frac{dp}{p}$$

$$\mu(p, T) - \mu_0(p_0, T_0) = - \int_{T_0}^T \left[k s_0 + \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$

Po scałkowaniu

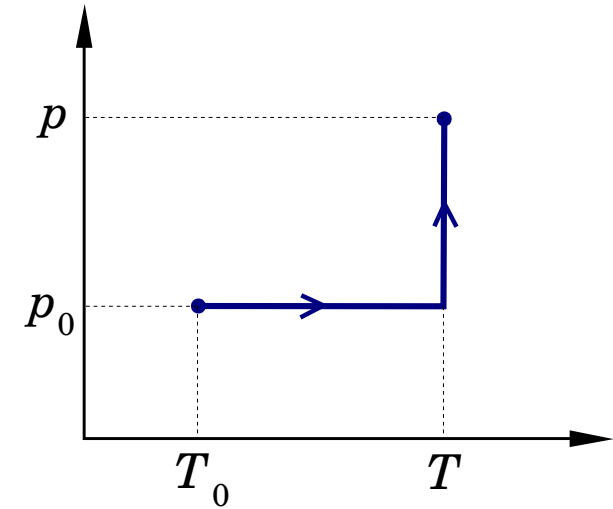
$$\mu(p, T) = \mu_0(p_0, T_0) - kT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] + k \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) (T - T_0)$$

Korzystając z równania Eulera można pokazać, że

$$\mu_0(p_0, T_0) = k \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) T_0$$

Otrzymujemy ostatecznie

$$\mu(p, T) = kT \left(\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \right).$$



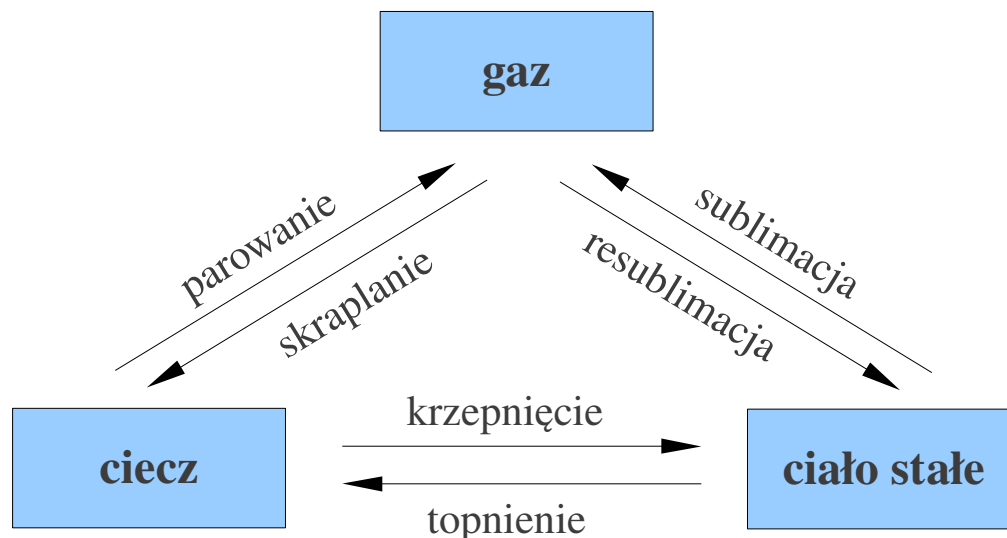
Kontur całkowania

Przejścia fazowe

Fazą nazywamy makroskopową część układu, w której wszystkie fizyczne własności substancji (np. gęstość, skład chemiczny) są jednorodne, oddzieloną od pozostałych części tego układu (faz) powierzchnią rozdziału (granicą faz). Na powierzchniach międzyfazowych zachodzi skokowa zmiana niektórych własności fizycznych.

Proces przekształcania się jednej fazy w inną nazywa się **przejściem fazowym** lub **przemianą fazową**.

Dobrze znanymi przykładami przejść fazowych są zmiany stanu skupienia czystych substancji:

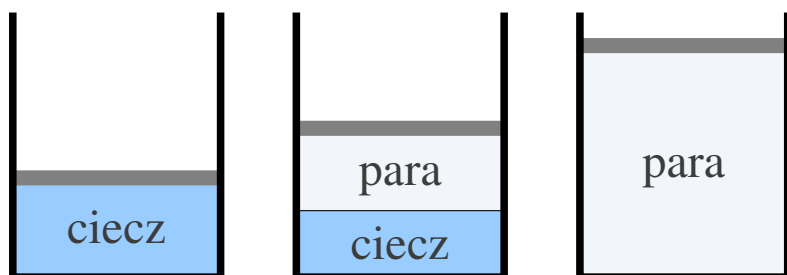


Przejścia fazowe pierwszego rodzaju

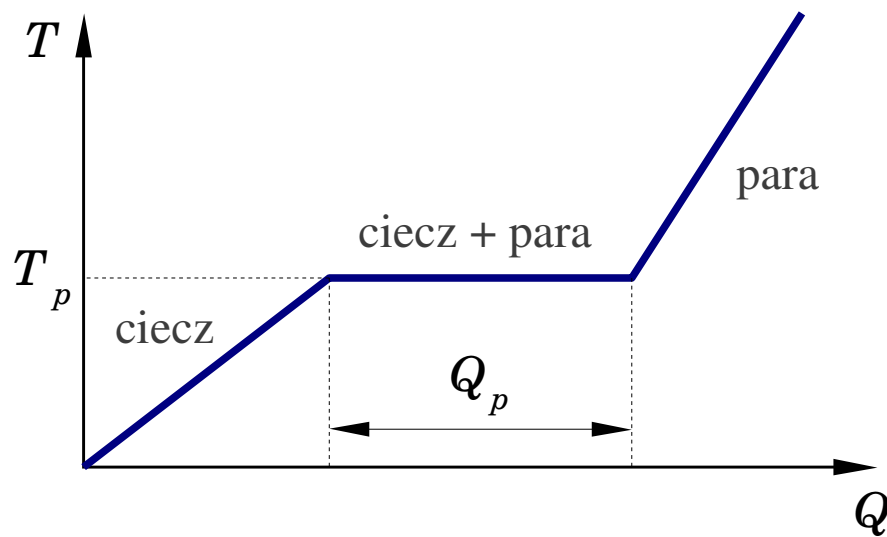
W przejściach fazowych pierwszego rodzaju:

- występuje ciepło przemiany $Q_p \neq 0$
- skokowa zmiana objętości właściwej
- występuje współistnienie faz.

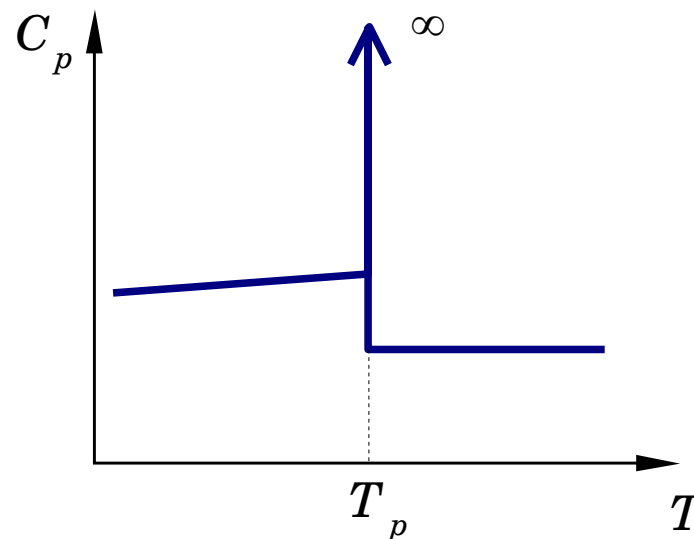
Przykład: Przejście fazowe ciecz – gaz.



$p = \text{const}$



Krzywa kaloryczna

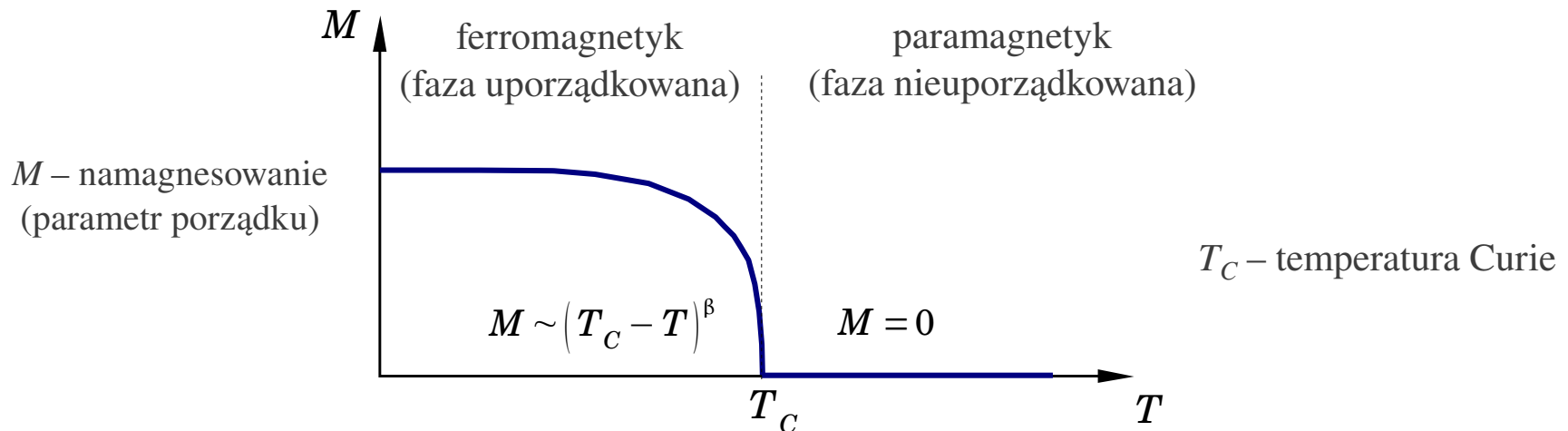


Przejścia fazowe drugiego rodzaju (ciągłe)

W przejściach fazowych drugiego rodzaju:

- brak ciepła przemiany
- ciągła zmiana objętości właściwej
- nie występuje współistnienie faz, jedna faza przechodzi bezpośrednio w drugą.

Przykład: Przejście ferromagnetyk – paramagnetyk (bez obecności pola magnetycznego).



Inne przykłady:

Przejście porządek \rightarrow nieporządek w stopach podwójnych.

Przejście ^3He i ^4He w stan nadciekły.

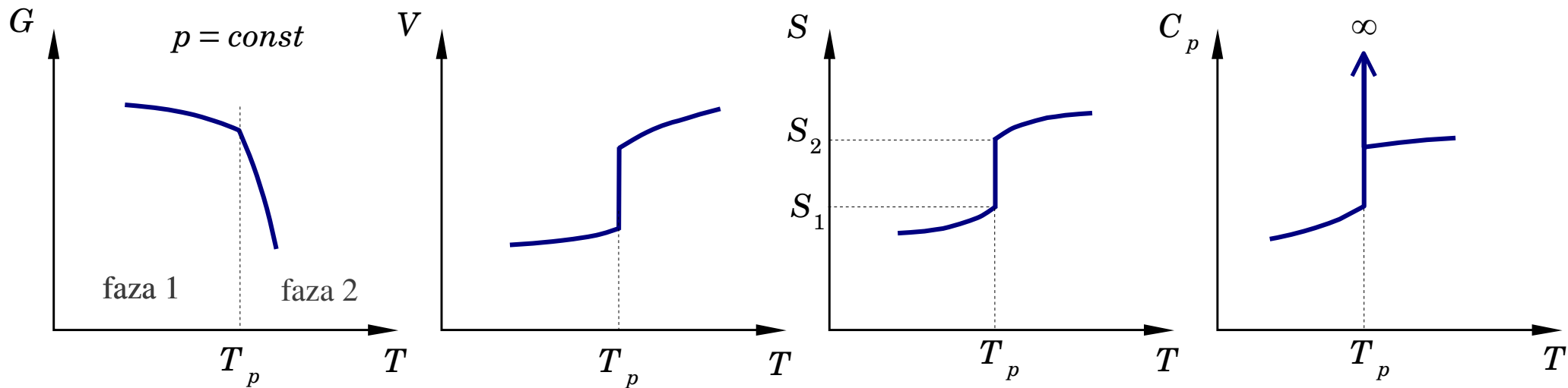
Przejście metali i stopów w stan nadprzewodzący.

Przejście ciecz – gaz przez punkt krytyczny.

Klasyfikacja przejść fazowych Ehrenfesta

Przejścia fazowe pierwszego rodzaju

Funkcja Gibbsa jest ciągła lecz jej pierwsze pochodne są nieciągłe.



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

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

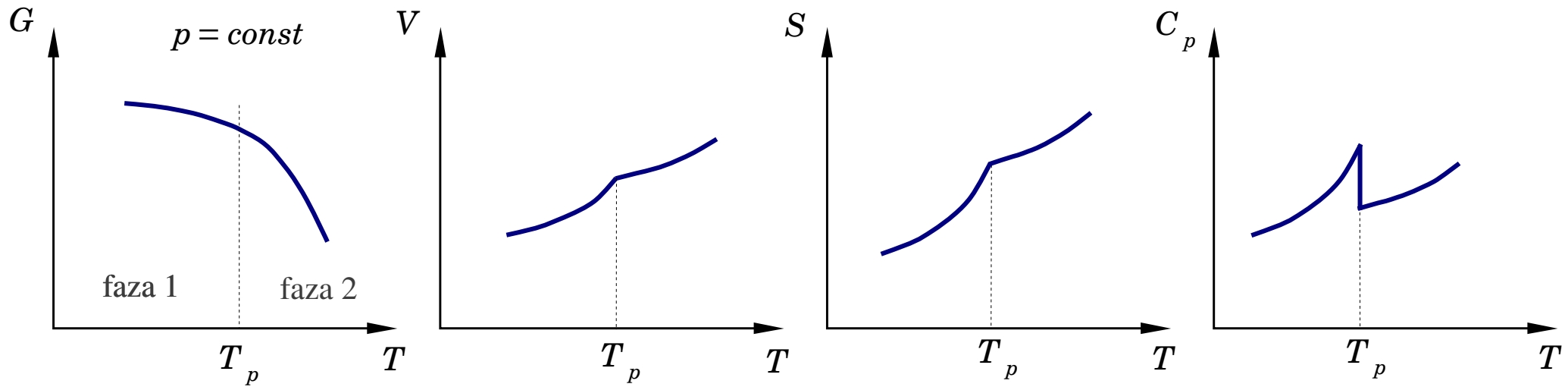
$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$Q_p = T(S_2 - S_1) \neq 0$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N}$$

Przejścia fazowe drugiego rodzaju

Funkcja Gibbsa i jej pierwsze pochodne są ciągłe, natomiast drugie pochodne są nieciągłe.



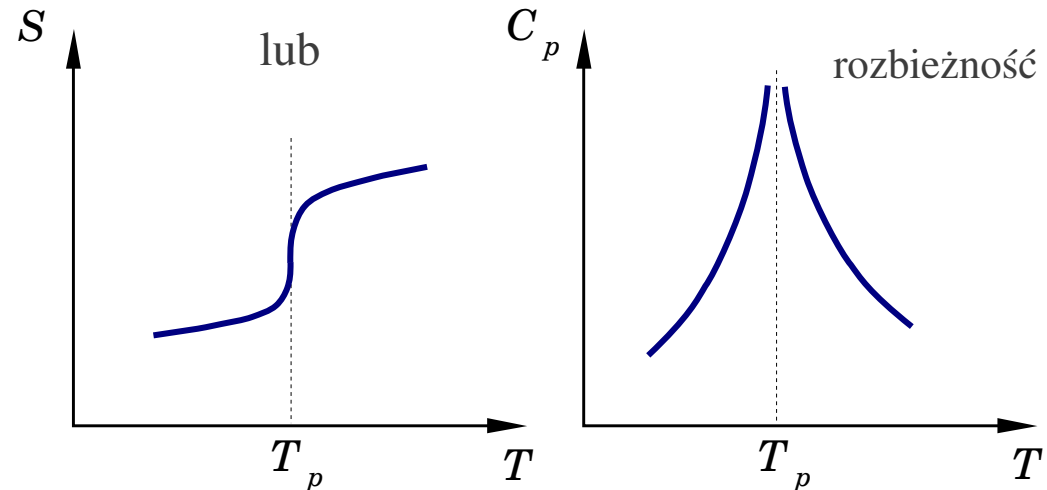
Nieciągłe są również:

Współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

Współczynnik ściśliwości izotermicznej

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N}$$

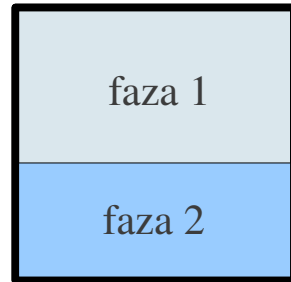


Klasyfikacja przejść fazowych Ehrenfesta

Ogólnie, **przejściem fazowym n -tego rodzaju** jest przemiana, w której funkcja Gibbsa i jej pierwszych $(n - 1)$ pochodnych jest ciągłych, natomiast pochodne n -tego rzędu są nieciągłe. Przykładem przejścia fazowego trzeciego rodzaju jest kondensacja Bosego - Einsteina.

Współistnienie faz

Fazy mogą ze sobą współistnieć, jeśli są one ze sobą w równowadze. Warunkiem równowagi jest równość temperatur oraz równość ciśnień.



Liczba cząstek w fazach: $N_1 + N_2 = \text{const}$ (układ izolowany)

Równowaga termiczna: $T_1 = T_2$

Równowaga mechaniczna: $p_1 = p_2$

Pomimo spełnienia tych warunków może następować przechodzenie jednej fazy w drugą. Warunkiem równowagi jest minimum funkcji Gibbsa G .

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

Przejście fazowe zachodzi przy stałej temperaturze i stałym ciśnieniu, a zatem

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 < 0 \quad (\text{dążenie do minimum})$$

$$(\mu_1 - \mu_2) dN_1 < 0$$

$$\mu_1 > \mu_2 \quad \text{gdy} \quad dN_1 < 0, \quad \text{lub} \quad \mu_1 < \mu_2 \quad \text{gdy} \quad dN_1 > 0$$

Cząstki przechodzą od fazy z większym potencjałem chemicznym do fazy o mniejszym potencjale chemicznym. Równowaga zostanie osiągnięta gdy

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

$$\widetilde{G}_1(T, p) = \widetilde{G}_2(T, p) \quad (\text{właściwa funkcja Gibbsa})$$

Wzór Clapeyrona - Clausiusa

Warunek równowagi $\widetilde{G}_1(T, p) = \widetilde{G}_2(T, p)$ wyznacza w płaszczyźnie p, T krzywą równowagi między fazą 1 i fazą 2.

Równanie $p = p(T)$ można łatwo otrzymać w postaci różniczkowej

$$\widetilde{G}_1(T, p) = \widetilde{G}_2(T, p)$$

$$\widetilde{G}_1(T+dT, p+dp) = \widetilde{G}_2(T+dT, p+dp)$$

czyli

$$d\widetilde{G}_1 = d\widetilde{G}_2$$

$$-\widetilde{S}_1 dT + \widetilde{V}_1 dp = -\widetilde{S}_2 dT + \widetilde{V}_2 dp$$

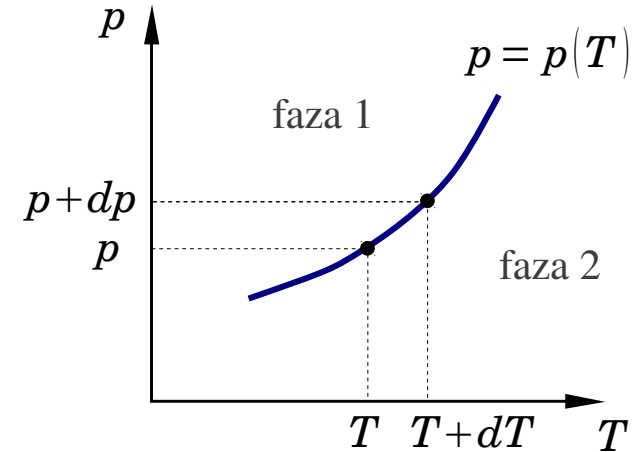
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\widetilde{S}_2 - \widetilde{S}_1}{\widetilde{V}_2 - \widetilde{V}_1}$$

Ponieważ

$$\widetilde{Q}_p = T(\widetilde{S}_2 - \widetilde{S}_1) \quad (\text{właściwe ciepło przemiany przy stałym ciśnieniu})$$

otrzymujemy

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\widetilde{Q}_p}{(\widetilde{V}_2 - \widetilde{V}_1) T}$$



Wzory Ehrenfesta

Dla przejść fazowych drugiego rodzaju równanie Clapeyrona – Clausiusa traci sens, ponieważ nie występuje w nich zmiana entropii i objętości właściwej (ciągłość pierwszych pochodnych funkcji Gibbsa).

Wobec ciągłości entropii:

$$\tilde{S}_1(T, p) = \tilde{S}_2(T, p) \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial p} \right)_T dp$$

uwzględniając

$$C_p = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_p \quad (\text{ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_p = - \alpha \tilde{V} \quad (\text{tożsamość Maxwella, definicja współczynnika rozszerzalności termicznej } \alpha)$$

otrzymujemy

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p2} - C_{p1}}{T \tilde{V} (\alpha_2 - \alpha_1)}$$

Podobnie, z warunku ciągłości objętości właściwej dostajemy

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1}$$

(κ – współczynnik ściśliwości izotermicznej)

Reguła faz Gibbsa

Rozważamy izolowany układ wielofazowy i wieloskładnikowy:

K – liczba składników

P – liczba faz.

Jeżeli układ jest w równowadze termodynamicznej to

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(P)} \quad \text{równowaga termiczna}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(P)} \quad \text{równowaga mechaniczna}$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(P)}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad \text{równowaga chemiczna.}$$

Układ opisywany jest przez

$T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K \rightarrow K+2$ parametrów intensywnych.

Parametry te nie są niezależne, wiąże je P równań Gibbsa – Duhema.

Stąd, liczba niezależnych parametrów intensywnych (stopni swobody układu f) wynosi

$$f = K + 2 - P$$

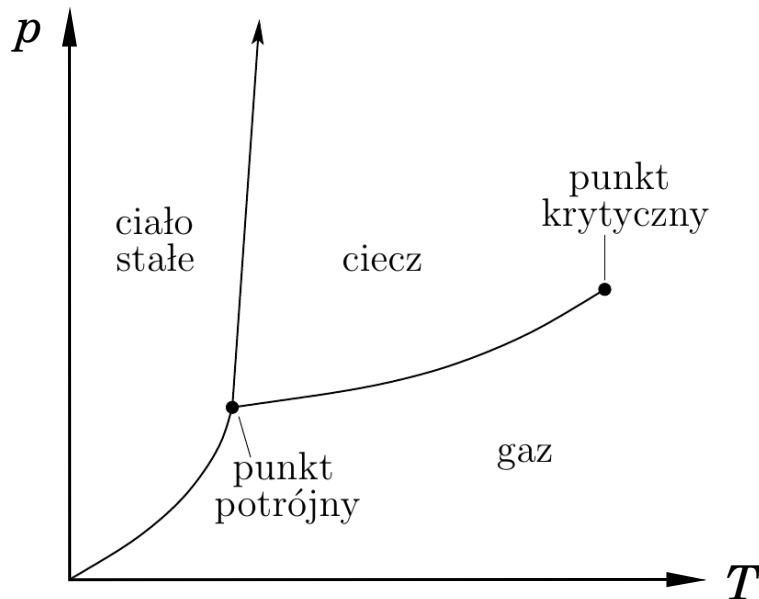
$$f \geq 0 \rightarrow P \leq K + 2$$

Reguła faz Gibbsa, wykresy fazowe

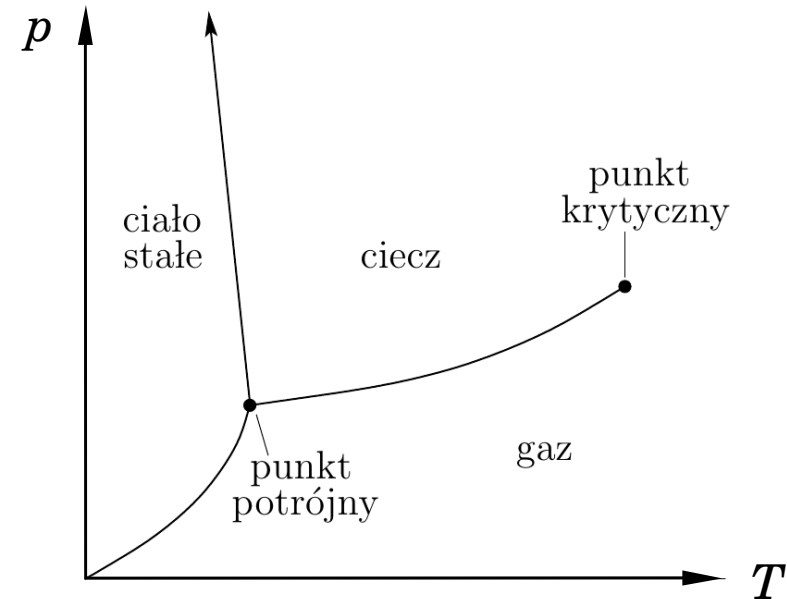
Układ jednoskładnikowy, $K = 1 \rightarrow P \leq 3, f = 3 - P$

W zależności od wartości parametrów p i T , układ może być

- jednofazowy – dwa niezależne parametry intensywne p, T
- dwufazowy – możemy zmieniać np. T , a wartość p określona przez linię współistnienia faz $p = p(T)$ (wzór Clapeyrona - Clausiusa)
- trójfazowy – wszystkie parametry określone: punkt potrójny.



Wykres fazowy typowej czystej substancji.



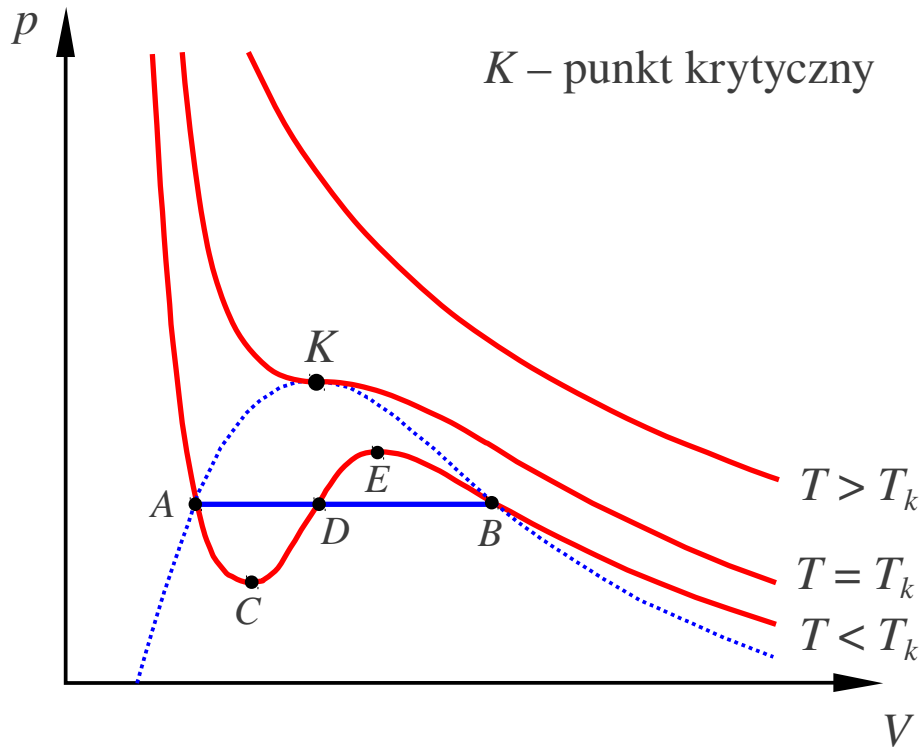
Wykres fazowy czystej substancji o anomalnym nachyleniu linii współistnienia ciało stałe – ciecz (np. wody).

Punkt potrójny wody: $T = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 610.62 \text{ Pa}$

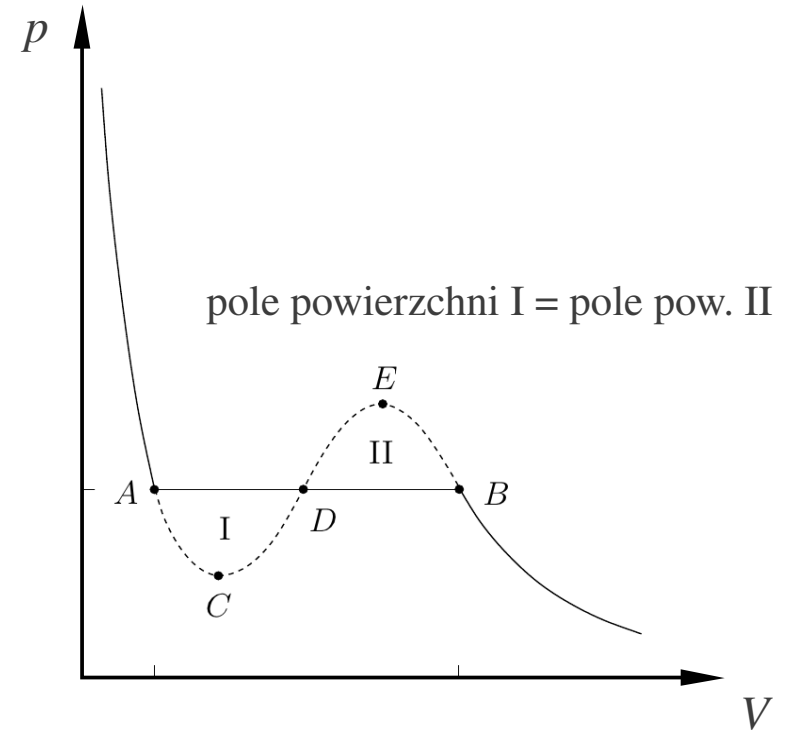
Punkt krytyczny wody: $T = 374 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 218 \text{ atm}$.

Przejście fazowe ciec-z-gaz

Izotermy van der Waalsa



Konstrukcja Maxwella



Z punktu A (sama ciecz) można dojść do punktu B (sama para nasycona) dwiema drogami izotermicznymi:

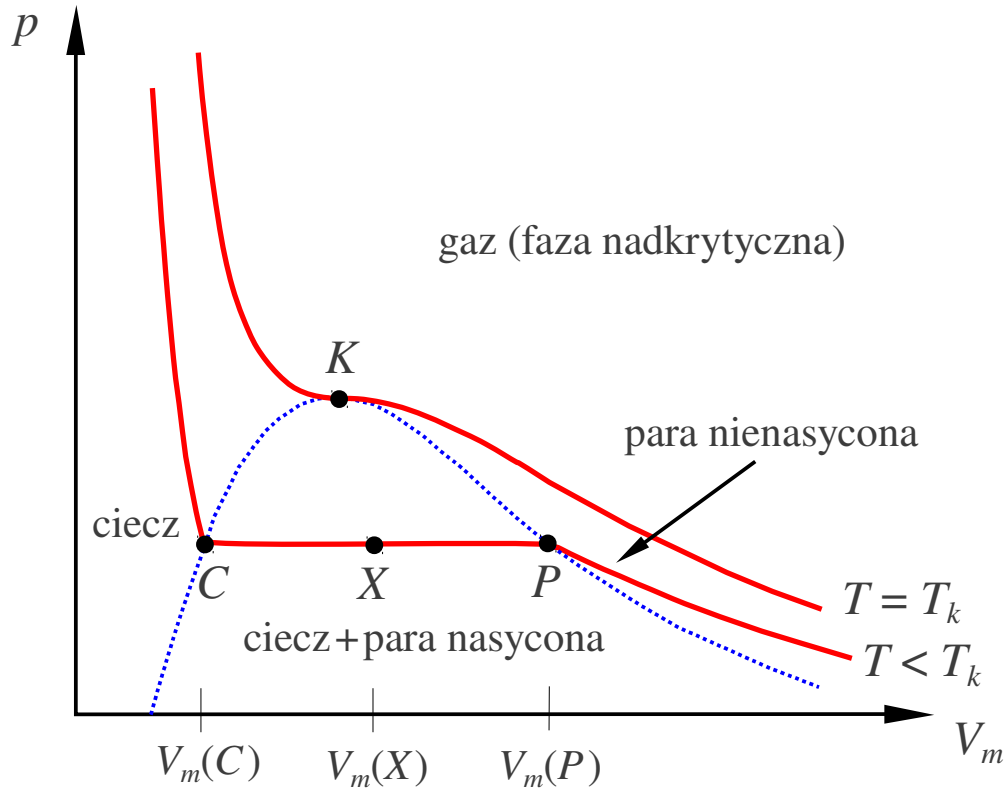
- po izotermie van der Waalsa $A-C-D-E-B$
- po izotermie rzeczywistej $A-D-B$ ($p = \text{const}$).

Dla $T = \text{const}$ z równości Clausiusa:

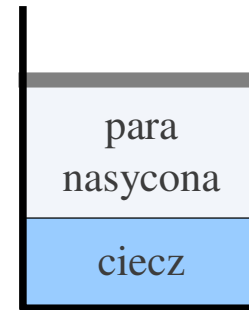
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \oint \delta Q = 0 \rightarrow \oint (dU + p dV) = 0 \rightarrow \oint p dV = 0$$

Wynika stąd, że powierzchnia pod odcinkiem poziomym $A-B$ jest równa powierzchni pod krzywą $A-C-D-E-B$, czyli powierzchnie I i II są sobie równe.

Przejście fazowe ciec-z-gaz



Współistnienie faz



para nasycona o objętości molowej = $V_m(P)$

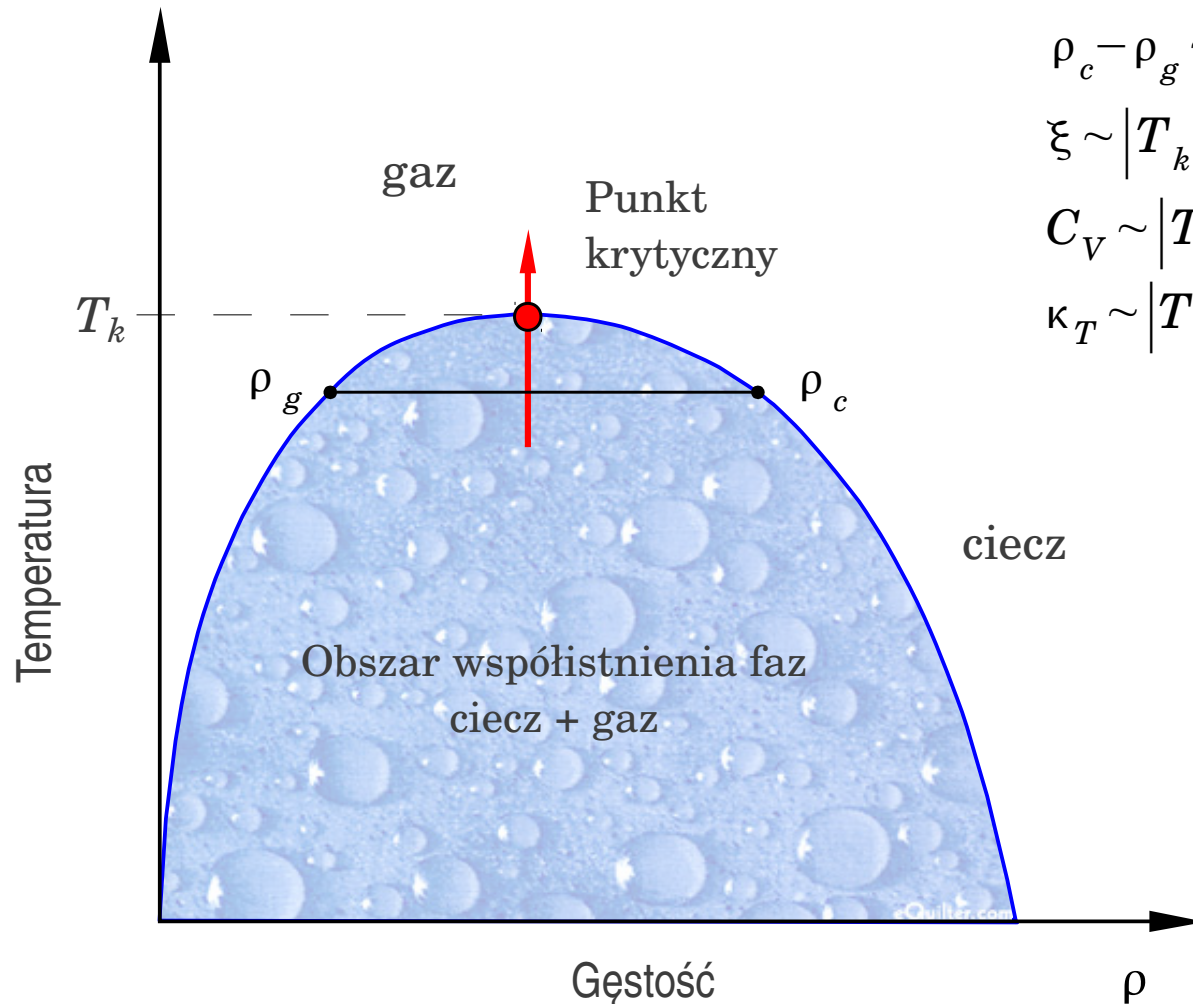
ciecz o objętości molowej = $V_m(C)$

Ułamek molowy cieczy w punkcie X :

$$x_C = \frac{n_C}{n} = \frac{V_m(P) - V_m(X)}{V_m(P) - V_m(C)}$$

Przejęcie fazowe ciec-z-gaz przez punkt krytyczny

Przejęcie przez punkt krytyczny jest przejęciem fazowym drugiego rodzaju (ciągłym). W punkcie krytycznym zanika różnica pomiędzy ciecżą i gazem. Przy zbliżaniu się do punktu krytycznego, napięcie powierzchniowe cieczi maleje do zera. Jednocześnie narastają fluktuacje gęstości → zjawisko opalescencji krytycznej.



Prawa potęgowe, gdy $T \rightarrow T_k$:

$$\rho_c - \rho_g \sim (T_k - T)^\beta \rightarrow 0 \quad (\text{parametr porządku})$$

$$\xi \sim |T_k - T|^{-\nu} \rightarrow \infty \quad (\text{zasięg korelacji})$$

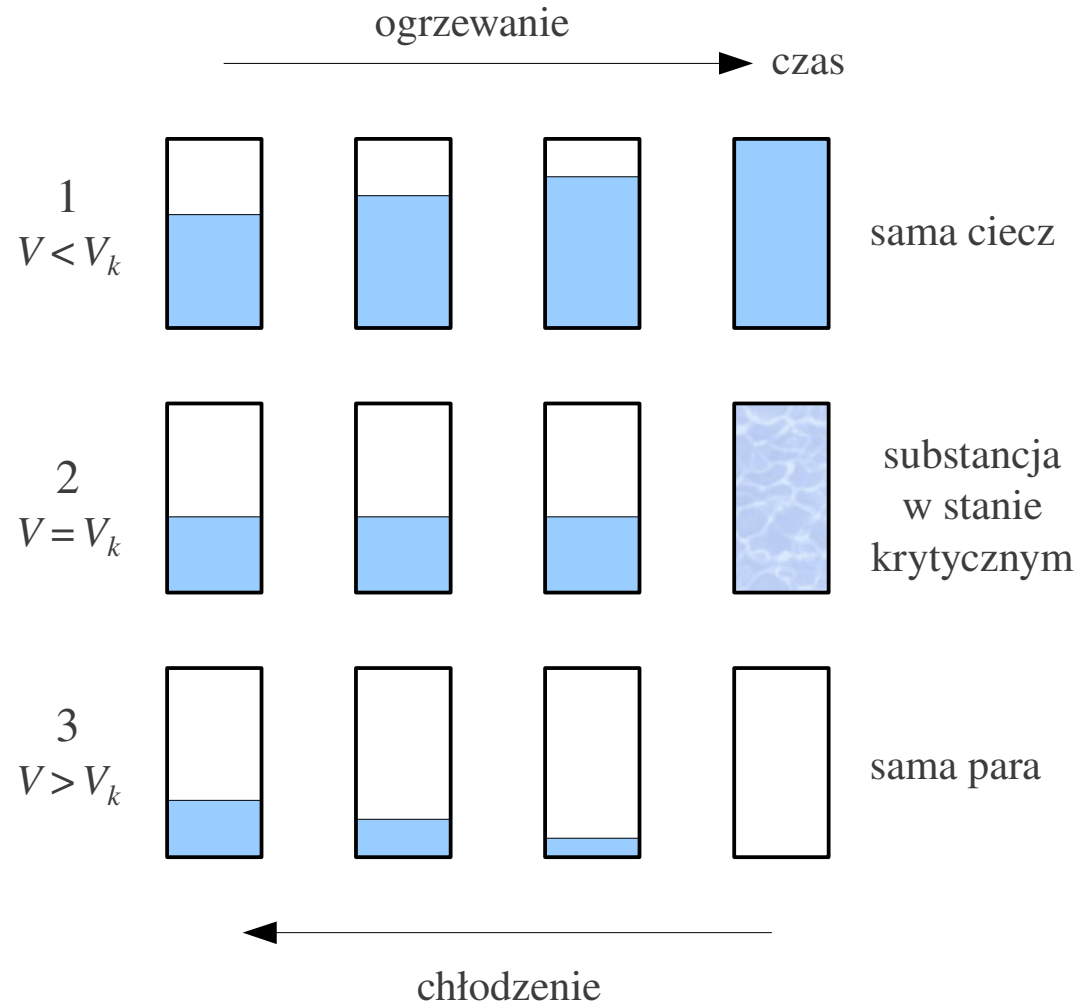
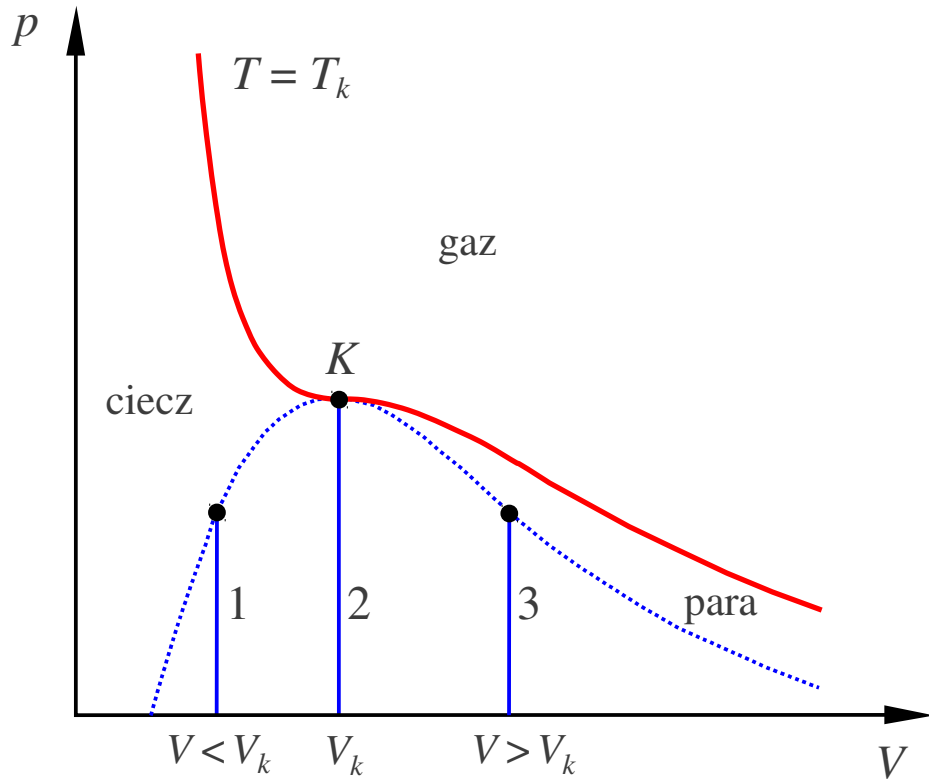
$$C_V \sim |T_k - T|^{-\alpha} \rightarrow \infty$$

$$\kappa_T \sim |T_k - T|^{-\gamma} \rightarrow \infty$$

Wykładniki krytyczne

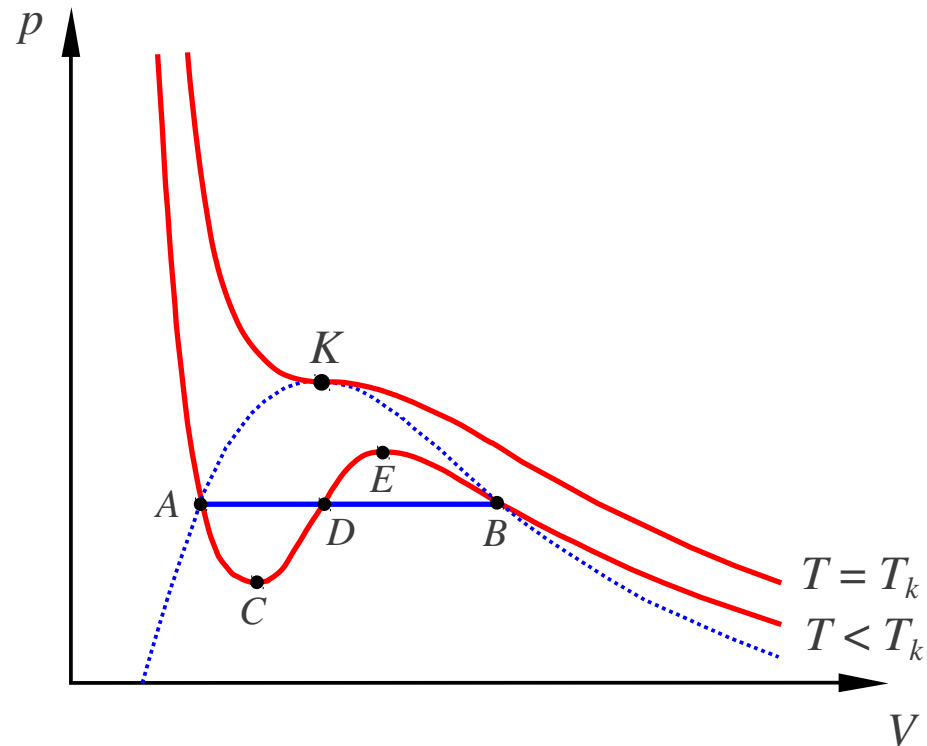
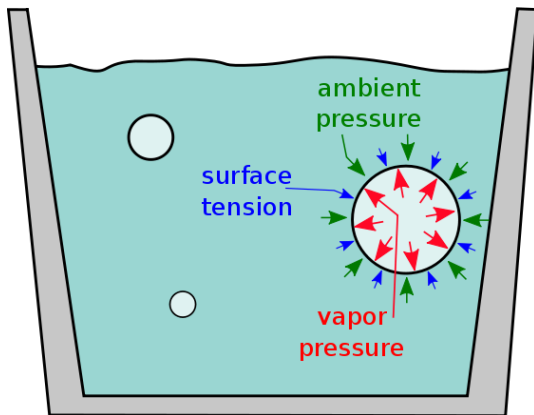
	Modele średniego pola (gaz van der Waalsa)	Ciec-z-gaz
α	0	0.10
β	1/2	0.33
γ	1	1.24
ν	1/2	0.63

Przejęcie fazowe ciec-z-gaz przy stałej objętości

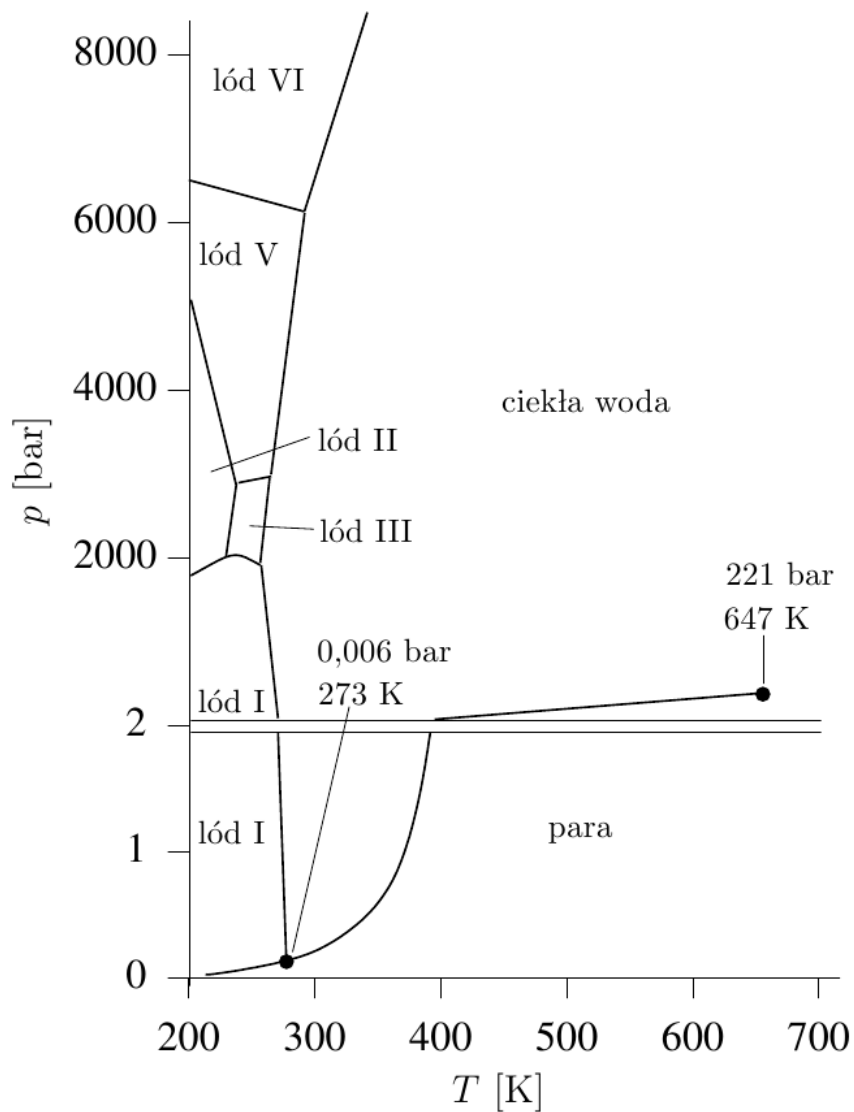


Stany metatrwałe

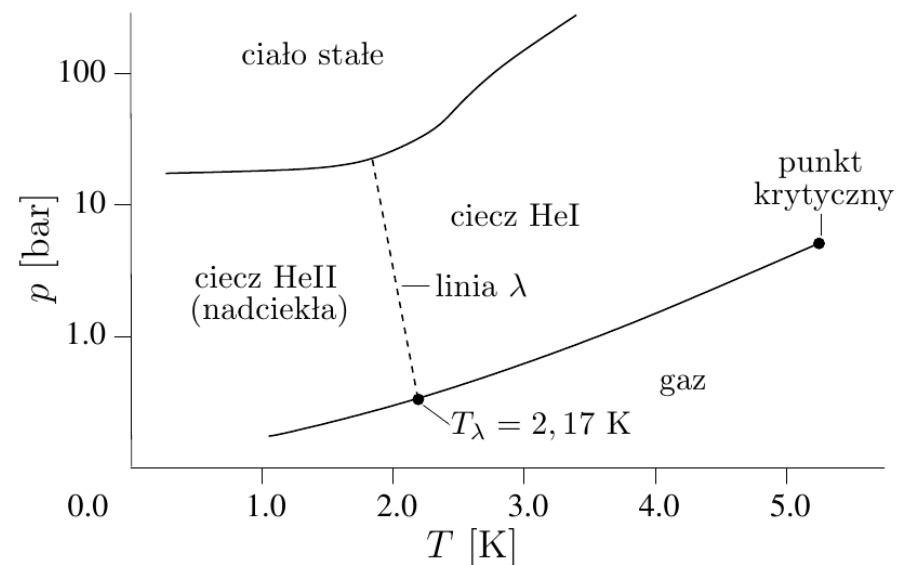
W pewnych warunkach ciecz może osiągnąć stany odpowiadające punktom na fragmencie izotermy $A-C$ (ciecz przegrzana), a para może osiągnąć stany na fragmencie $B-E$ (para przechłodzona). Stany pomiędzy punktami C i E są niestabilne mechanicznie (ujemny współczynnik ściśliwości izotermicznej – obszar spinodalny).



Wykresy fazowe wody i helu



Wykres fazowy wody.



Wykres fazowy ^4He .

Brak punktu potrójnego. Przejście fazowe drugiego rodzaju (ciągłe) do stanu nadciekłego (linia λ).

Równowaga cieczo-para w układach dwuskładnikowych

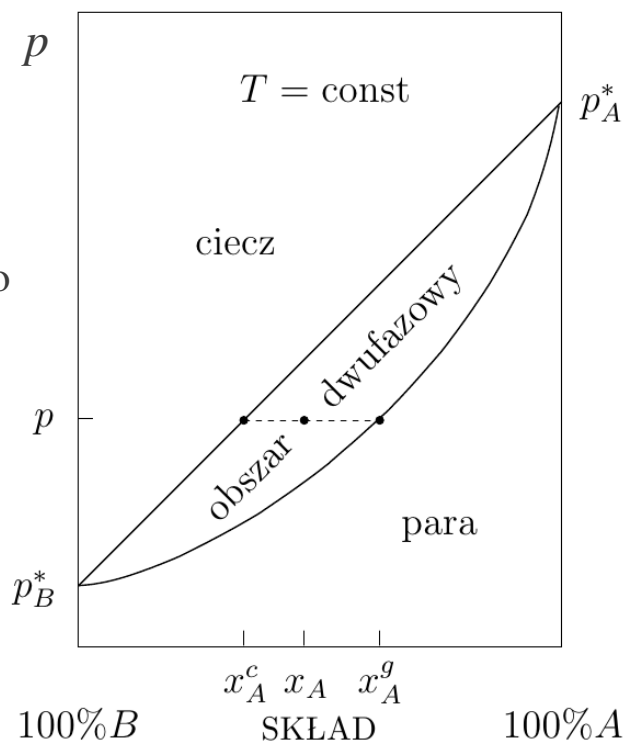
Rozważamy roztwór doskonały – składniki nie zmieniają swoich właściwości pod wpływem obecności innych składników, a jedynym efektem mieszania jest rozpuszczenie każdego ze składników w pozostałych.

Prawo Raoult:

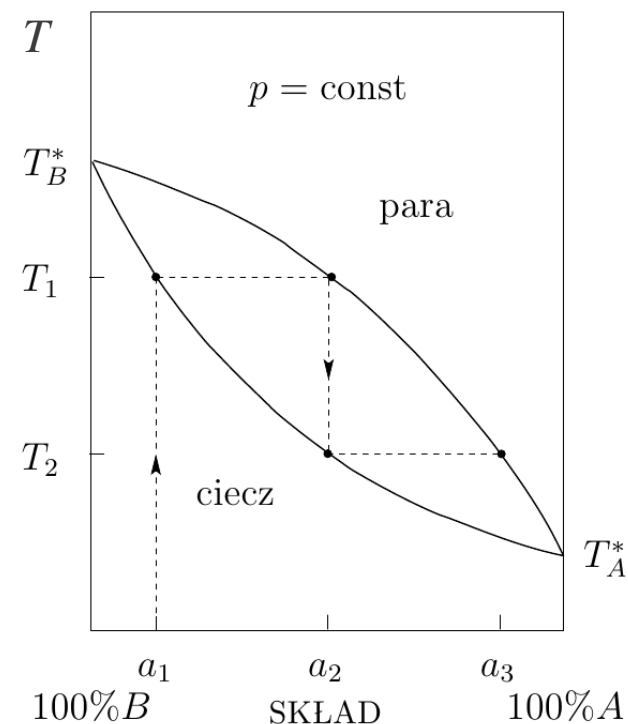
Cząstkowe ciśnienie składnika pary jest równe iloczynowi ciśnienia pary czystego składnika i ułamka molowego tego składnika w cieczy ($T = \text{const}$).

$$p_A = p_A^* x_A^c$$

$$p_B = p_B^* x_B^c$$



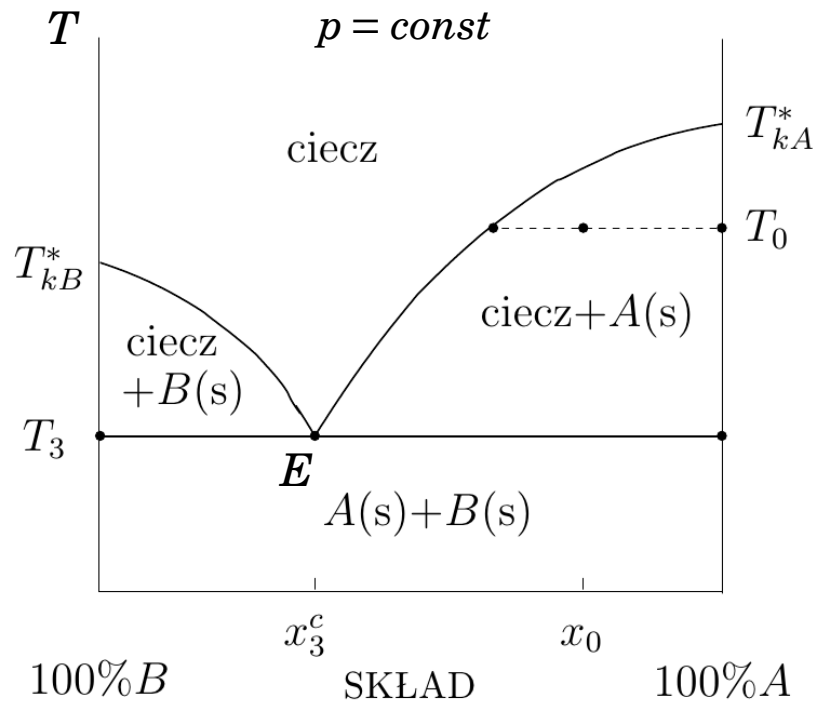
Układ dwufazowy o całkowitym składzie x_A składa się z cieczy o składzie x_A^c i pary o składzie x_A^g .



Linia przerywana ilustruje proces destylacji.

Równowaga ciec-ciało stałe w układach dwuskładnikowych

Rozważamy tzw. eutektyk prosty – składniki są całkowicie mieszalne w fazie ciekłej, natomiast w fazie stałej są całkowicie niemieszalne (np. $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$).



$A(s)$ – czysty składnik A w fazie stałej
 $B(s)$ – czysty składnik B w fazie stałej
 E – punkt eutektyczny
 $A(s)+B(s)$ – mieszanina czystych faz stałych

Punkt eutektyczny $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$:

$T = - 21.5 \text{ }^\circ\text{C}$

SKŁAD : 31.3 części NaCl na 100 części H_2O .