

Termodynamiczny opis przejść fazowych pierwszego rodzaju

Woda występuje w trzech stanach skupienia jako ciecz, jako gaz, czyli para wodna, oraz jako ciało stałe, a więc lód. Przemiany między tymi stanami wody należą do kategorii przejść fazowych pierwszego rodzaju, które tutaj przeanalizujemy na gruncie termodynamiki. W toku wykładu wyjaśni się, dlaczego owe przemiany nazywamy przejściami pierwszego rodzaju.

Warunek równowagi faz

- Wyobraźmy sobie, że mamy parę wodną i dokonujemy jej izotermicznego sprężenia. Zwiększamy więc ciśnienie i tym samym gęstość pary. Przy zadanej temperaturze, gęstość wody jest większa niż gęstość pary, lecz spodziewamy się, że przy odpowiednio dużym ciśnieniu para zacznie zamieniać się w wodę.
- Pojawia się pytanie: czy cała objętość pary zamieni się w wodę natychmiastowo, czy też proces będzie postępował stopniowo?
- Jak pamiętamy, stan układu przy określonym ciśnieniu p i temperaturze T wyznacza minimum entalpii swobodnej, zwanej też potencjałem Gibbsa, $G \equiv F + pV$, gdzie $F \equiv U - TS$ jest energią swobodną, U to energia, S entropia, zaś V to objętość.
- Aby się o tym przekonać, obliczamy różniczkę G

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp. \quad (1)$$

Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki, zgodnie z którą $dU = dQ - pdV$, oraz z drugiej $dQ \leq TdS$, znajdujemy

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (2)$$

Jeśli T i p są ustalone, czyli $dT = 0$ i $dp = 0$, to dostajemy $dG \leq 0$, przy czym równość zachodzi dla procesów odwracalnych. Znikanie różniczki oznacza, oczywiście, ekstremalność G . Ponieważ w procesach nieodwracalnych G może być zmniejszane, bo dG może być ujemne, więc konkludujemy, że przy ustalonych T i p , entalpia swobodna przyjmuje minimalną wartość.

- Wyznamy teraz warunek równowagi faz jako ekstremum minimum funkcji G układu. Niech g będzie entalpią swobodną przypadająca na jedną molekułę wody. A zatem $G = Ng$, gdzie N jest liczbą molekuł. Skoro rozważamy sytuację, w której mogą występować dwie fazy tej samej substancji, piszemy

$$G(p, T) = N_1 g_1(p, T) + N_2 g_2(p, T). \quad (3)$$

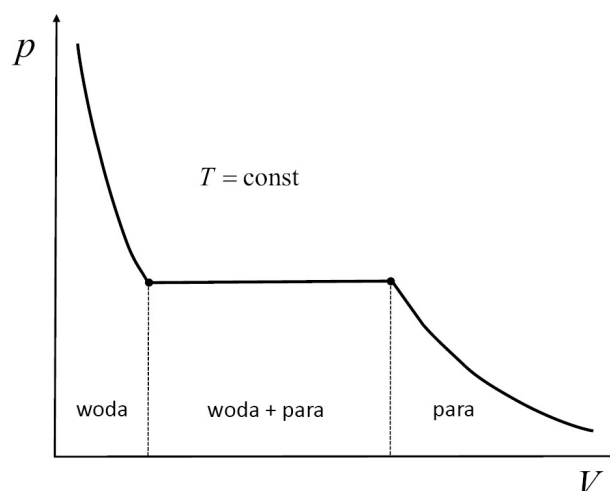
Indeks „1” odnosi się do pary, a „2” do cieczy. Ponieważ całkowita liczba molekuł jest zachowana i wynosi N , więc równanie (3) przyjmuje postać

$$G(p, T) = N_1 g_1(p, T) + (N - N_1) g_2(p, T). \quad (4)$$

Ponieważ liczba N_1 ma odpowiadać minimum G , więc obliczamy pochodną i przyrównujemy ją do zera

$$\frac{dG(p, T)}{dN_1} = g_1(p, T) - g_2(p, T) = 0. \quad (5)$$

Zwróćmy uwagę, że $g_1(p, T)$ i $g_2(p, T)$ zależą wyłącznie od intensywnych parametrów p i T , więc nie zależą od ilości substancji. Nie podlegają zatem różniczkowaniu po N_1 .

Rysunek 1: Zależność ciśnienia p od objętości V przy stałej temperaturze T

- Zamiast entalpii swobodnej przypadającej na jedną molekułę można było rozważyć z tym samym wynikiem entalpię swobodną przypadającą na jednostkę masy czy ogólniej właściwą entalpię swobodną tzn. entalpię swobodną na pewną jednostkę ilości substancji np. mol.
- Doszliśmy więc do wniosku, że jednocześnie mogą występować dwie różne fazy tej samej substancji np. para i ciecz lub ciecz i lód, jeśli ich właściwe entalpie swobodne są sobie równe czyli

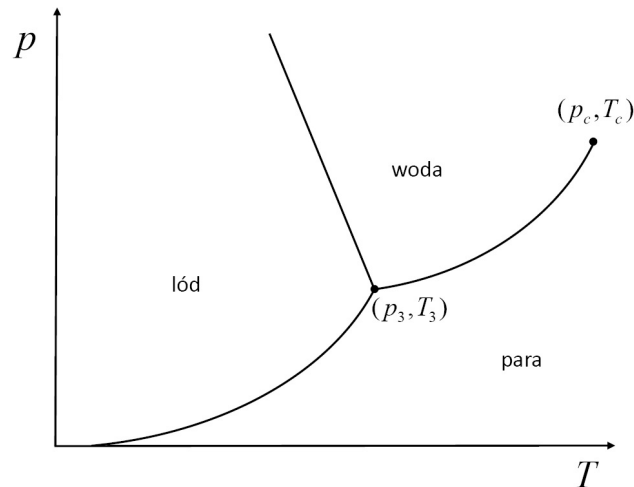
$$g_1(p, T) = g_2(p, T). \quad (6)$$

- W przypadku wody wiemy z doświadczenia, że para może koegzystować z wodą, a woda z lodem, a więc przy pewnych (p, T) właściwe entalpie swobodne różnych faz są sobie równe. Termodynamika, choć określa warunek równowagi, nie rozstrzyga czy taka sytuacja zachodzi.
- Jeśli izotermicznie sprężając parę wodną doszliśmy do punktu (p, T) , w którym para zaczyna zamieniać się w wodę, dalsze sprężanie nie powoduje wzrostu ciśnienia, sprawia natomiast, że kolejne porcje pary ulegają skropleniu. Dodajmy, że ciśnienie, przy którym koegzystuje para z wodą, nazywa się ciśnieniem pary nasyconej. Gdy cała para stanie się wodą, sprężanie powoduje dalszy wzrost ciśnienia. Sytuację przedstawia rysunek 1.
- Wraz ze wzrostem temperatury obszar koegzystencji wody i pary zmniejsza się, aż przy temperaturze krytycznej zanika zupełnie. Powyżej tej temperatury gęstość pary i wody są sobie równe i zmienia się charakter przejścia fazowego, do czego jeszcze powrócimy.

Klasyfikacja przejść fazowych

- Faza ciekła jest w równowadze z gazową, gdy właściwe entalpie swobodne obu faz są sobie równe. A zatem, gdy dana porcja substancji doświadcza przemiany fazowej ciecz-gaz, entalpia swobodna układu $G(p, T)$ jest funkcją ciągłą p i T . Natomiast pochodne G ciągle być nie muszą.
- Wykorzystując równanie (2) zastosowane do procesów odwracalnych stwierdzamy, że

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (7)$$



Rysunek 2: Diagram fazowy wody

Przy przejściu ciec-z-gaz entalpia swobodna układu $G(p, T)$ jest funkcją ciągłą p i T , natomiast entropia i gęstość substancji ciągłe nie są.

- Paul Ehrenfest wprowadził pojęcie przejścia fazowego n -tego rodzaju, przy którym n -te pochodne entalpii swobodnej (potencjału Gibbsa) są nieciągłe, gdy są ciągłe pochodne niższego rzędu.
- Przejścia ciec-z-gaz i gaz-ciało stałe są przejściami pierwszego rodzaju, bowiem pochodna zerowego rzędu, czyli sama funkcja $G(p, T)$ jest ciągła, natomiast jej pochodne ciągłe już nie są.
- Pewne przejścia fazowe, takie jak paramagnetyk-ferromagnetyk, są przejściami drugiego rodzaju. Potencjał Gibbsa i jego pierwsze pochodne są wówczas ciągłe, nieciągłe są natomiast drugie pochodne, w szczególności pojemność cieplna.
- W przyrodzie występuje wiele przejść fazowych, które nie podlegają klasyfikacji Ehrenfesta. W związku z tym jest ona mało użyteczna i w praktyce obejmuje jedynie dwa rodzaje przejść: pierwszego rodzaju i drugiego.

Równanie Clausiusa-Clapeyrona i ciepło utajone

- Warunek równowagi faz (6) określa krzywą równowagi lub koegzystencji faz w płaszczyźnie (p, T) . Krzywa ta rozdziela obszary występowania różnych faz, co ilustruje rysunek 2.
- Wyobraźmy sobie, że jesteśmy w punkcie równowagi (p, T) i zmieniamy wartości p i T na $p + dp$ i $T + dT$ w taki jednak sposób, że warunek równowagi jest wciąż zachowany, czyli

$$g_1(p + dp, T + dT) = g_2(p + dp, T + dT). \quad (8)$$

Jeśli rozwiniemy funkcje $g_1(p + dp, T + dT)$ i $g_2(p + dp, T + dT)$ wokół punktu (p, T) , to uwzględnivszy warunek równowagi (6) otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p dT, \quad (9)$$

co zapisujemy jako

$$\left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T\right] dp = \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p\right] dT. \quad (10)$$

Z powyższej równości otrzymujemy wzór na pochodną dp/dT , czyli na nachylenie krzywej równowagi faz w postaci

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T}. \quad (11)$$

Aby zrobić użytek ze wzoru (11) musimy określić czym są pochodne po temperaturze i ciśnieniu właściwej entalpii swobodnej.

- Jeśli prawe i lewe strony równości (7) podzielimy przez liczby molekuł, to otrzymamy entropię przypadającą na jedną molekułę i objętość na jedną molekułę

$$s \equiv \frac{S}{N} = - \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p, \quad v \equiv \frac{V}{N} = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T. \quad (12)$$

Zwróćmy uwagę, że odwrotność objętości przypadająca na jedną molekułę v^{-1} to gęstość molekuł ρ , czyli $\rho = v^{-1}$.

- Wstawiając wyrażenia (12) do prawej strony równości (11), znajdujemy znany wzór Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (13)$$

- Ponieważ przy zmianie wartości p i T na $p + dp$ i $T + dT$ ta sama liczba molekuł ΔN , które przestały być parą, stały się cieczą, więc wzór Clausiusa-Clapeyrona zapisujemy w postaci

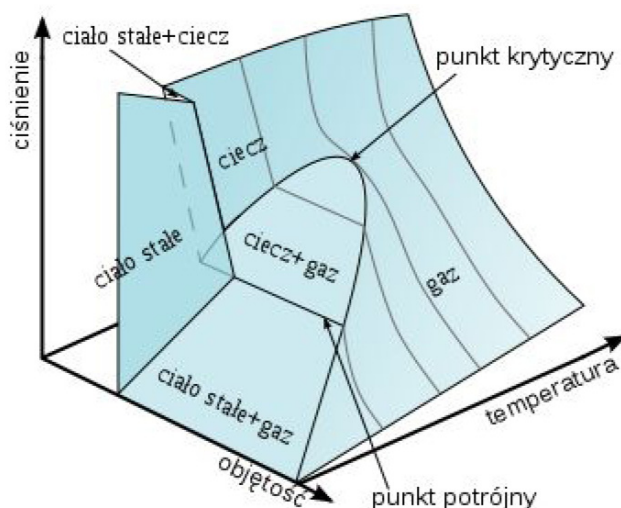
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (14)$$

gdzie $\Delta S = \Delta N(s_2 - s_1)$ jest zmianą entropii (nie entropii właściwej), a $\Delta V = \Delta N(v_2 - v_1)$ zmianą objętości.

- Zmianie entropii ΔS przy stałej temperaturze T towarzyszy, zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, wymiana ciepła $\Delta Q = T\Delta S$, w tym wypadku zwanego ciepłem utajonym, więc wzór Clausiusa-Clapeyrona zapisujemy jako

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q}{T\Delta V}. \quad (15)$$

- Wzór Clausiusa-Clapeyrona w postaci (15) mówi, że podczas sprężania lub rozprężania mieszaniny cieczy i gazu w obszarze koegzystencji faz zaznaczonym na rysunku 1 następuje wymiana ciepła z termostatem. Podczas sprężania i zwiększania ilości cieczy układ oddaje ciepło utajone, natomiast podczas rozprężania i sukcesywnej zamiany cieczy w parę ciepło utajone jest pobierane z termostatu. Ten drugi proces jest wykorzystywany w urządzeniach chłodniczych.
- Zastanówmy się teraz nad znakiem pochodnej dp/dT , czyli nad nachyleniem krzywej równowagi faz. Zauważmy, że zgodnie z wzorem (14) pochodna jest dodatnia w dwóch sytuacjach. Zarówno wtedy, gdy przemianie fazy towarzyszy zwiększenie entropii przy jednoczesnym zwiększeniu objętości substancji, a także wówczas gdy podczas zmiany fazy następuje zmniejszenie entropii i zmniejszenie objętości substancji. Jeśli natomiast entropia rośnie, a objętość maleje lub kiedy entropia maleje, a objętość rośnie, mamy $dp/dT < 0$.
- Aby kropla wody wyparowała, dostarczamy ciepła, więc $\Delta Q > 0$, a zatem $\Delta S > 0$. Ponieważ, cząsteczki H_2O zajmują większą objętość w fazie gazowej niż ciekłej, więc dochodzimy do wniosku, że $dp/dT > 0$.



Rysunek 3: Trójwymiarowy diagram fazowy wody wraz z izotermami

- Substancje zwykle zwiększają swoją objętość na skutek zmiany fazy stałej w ciekłą i ciekłej w gazową. Woda jest substancją raczej wyjątkową. Zwiększa swoją objętość, gdy ciecz zamienia się w parę, natomiast zmniejsza objętość – kurczy się – podczas topnienia lodu. Tak zatem krzywa równowagi lód-ciecz ma nachylenie odpowiadające ujemnej pochodnej dp/dT , zaś krzywa ciecz-para dodatniej pochodnej dp/dT , co pokazano schematycznie na rysunku 2.

Punkty potrójny i krytyczny

- Na diagramie fazowym przedstawionym na rysunku 2 znajduje się punkt (p_3, T_3) , zwany punktem potrójnym, w którym koegzystują trzy fazy wody – stała, ciekła i gazowa. W tym punkcie swobodne entalpie właściwe wszystkich trzech faz są sobie równe, czyli

$$g_1(p_3, T_3) = g_2(p_3, T_3) = g_3(p_3, T_3). \quad (16)$$

Ponieważ jest to jedyny taki punkt na diagramie fazowym, wartości ciśnienia i temperatury p_3 i T_3 mogą być traktowane jako wzorcowe. Dla wody $T_3 = 273.16 \text{ K} = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ zaś $p_3 = 6.11657 \text{ mbar} = 0.00603659 \text{ atm}$.

- Na diagramie fazowym z rysunku 2 znajduje się punkt krytyczny (p_c, T_c) , kończący krzywą równowagi faz ciecz-gaz. Przy $T \geq T_c$ gęstość cieczy i pary są takie same, ciepło utajone zanika. Dla wody $T_c = 647 \text{ K} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podsumowanie

- Swoistym podsumowaniem całej naszej analizy jest rysunek 3, przedstawiający trójwymiarowy diagram fazowy wraz z izotermami. Diagramy fazowe w płaszczyznach (p, T) , (p, V) lub (T, V) uzyskujemy przez rzutowanie na odpowiednią płaszczyznę.