

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 10 Фазовые переходы 1-го рода.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

- Условие равновесия фаз.

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

- Условие равновесия фаз.
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Фазовые переходы 1-го рода.

План лекции:

- Условие равновесия фаз.
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
- Образование новой фазы.

Фазовые переходы 1-го рода.

В соответствии с классификацией П. Эренфеста, к фазовым ⁴ переходам первого рода относятся переходы, при которых испытывают скачек первые производные от термодинамических потенциалов (сами термодинамические потенциалы являются непрерывными), например энтропия, объем. Если испытывают скачек или расходятся вторые производные от термодинамических потенциалов, то это фазовые переходы второго рода и т.д.

Часто фазовые переходы изучают как функции независимых термодинамических переменных P и T . В этом случае в равновесии минимальное значение принимает потенциал Гиббса $\Phi = E + PV - TS$.

⁴фаза – физически однородная часть системы, свойства которой отличны от других ее частей, отделенных границей

Фазовые переходы 1-го рода.

Действительно, рассмотрим изучаемую систему вместе с термостатом как замкнутую систему. В этом случае изменение энергии и работа, совершаемая над термостатом, имеют противоположные знаки по отношению к этим величинам для системы. Тогда мы можем выразить изменение полной энтропии только через величины, относящиеся к изучаемой системе

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{полн}} &= \Delta S + \Delta S_t = \Delta S + \frac{\Delta E_t + P\Delta V_t}{T} = \\ &= \Delta S - \frac{\Delta E + P\Delta V}{T} = -\frac{\Delta \Phi}{T},\end{aligned}\tag{580}$$

где величины без индексов относятся к системе, и последнее равенство записано при условии $P = \text{Const}$, $T = \text{Const}$. Отсюда видно, что, поскольку полная энтропия стремится к максимуму, потенциал Гиббса стремится к минимуму.

Фазовые переходы 1-го рода.

При уменьшении температуры все большую роль начинает играть притяжение между атомами или молекулами и происходит конденсация газа в жидкость, а жидкость затем переходит в твердое тело. Эти явления и называются фазовыми переходами. Фазовые переходы первого рода происходят с изменением удельного объема и выделением скрытой теплоты (то есть изменением энтропии). Найдем при каких условиях разные фазы могут сосуществовать друг с другом. Отметим, что из равенств

$$d\Phi = -SdT + VdP, \quad d\frac{\Phi}{N} = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP = -sdT + vdP, \quad (581)$$

где мы ввели удельные (на одну частицу) энтропию s и объем v , следует

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu = \frac{\Phi}{N} \quad (582)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Пусть вначале мы имели газовую фазу, в которой находилось N атомов, а затем n атомов перешло в жидкую фазу. Изменение потенциала Гиббса в результате такого перехода составит

$$\Delta\Phi = (N - n)\mu_g + n\mu_l - N\mu_g = n(\mu_l - \mu_g) \quad (583)$$

Таким образом, кроме условий равенства температур и давлений, при фазовых переходах в равновесии совпадают еще и химические потенциалы сосуществующих фаз

$$\mu_l(P, T) = \mu_g(P, T) \quad (584)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

В координатах P, T это равенство определяет некоторую кривую сосуществования (кривую фазового равновесия), аналитическое уравнение для которой можно найти приравняв значения химических потенциалов в двух близко расположенных точках

$$d\mu_l(P, T) = d\mu_g(P, T) \rightarrow v_g dp - s_g dT = v_l dP - s_l dT \quad (585)$$

и следовательно мы получаем уравнение кривой сосуществования двух фаз, называемое уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_l)} \quad (586)$$

где введено обозначение λ для скрытой теплоты перехода.

Фазовые переходы 1-го рода.

Аналогичные выражения имеют место и для фазовых переходов жидкость – твердое тело, газ – твердое тело. На рис. приведена фазовая диаграмма для широко распространенного соединения H_2O в координатах P, T

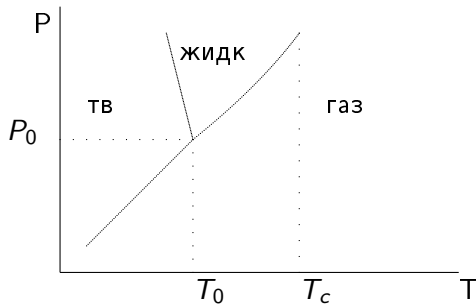


Рис.: Фазовая диаграмма для воды; P_0, T_0 – тройная точка, T_c – критическая температура.

Фазовые переходы 1-го рода.

В некоторых случаях можно считать скрытую теплоту перехода λ постоянной в относительно большом интервале температур.

Например, найдем зависимость теплоты испарения λ_{ev} от температуры вдоль кривой равновесия жидкость – пар.

Имеем

$$\frac{d\lambda_{ev}}{dT} = \frac{d}{dT}(T\Delta S) = \frac{\lambda_{ev}}{T} + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}. \quad (587)$$

Используя

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial(\Delta S, T)}{\partial(P, T)} = -\frac{\partial(P, \Delta V)}{\partial(P, T)} = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P, \quad (588)$$

получим

$$\frac{d\lambda_{ev}}{dT} = \frac{\lambda_{ev}}{T} + \Delta C_p - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \frac{\lambda_{ev}}{T \Delta V}. \quad (589)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Для перехода жидкость – газ $\Delta V \approx v_g$ и считая пар идеальным газом, получим что первый и третий члены сокращаются. Таким образом из

$$\frac{d\lambda_{ev}}{dT} = \Delta C_p \quad (590)$$

следует, что теплота перехода вдоль кривой равновесия жидкость – пар очень слабо зависит от температуры. Для воды теплота испарения уменьшается на 10% при увеличении температуры от 0°C до 100°C .

Фазовые переходы 1-го рода.

Найдем зависимость давления насыщенных паров от температуры для перехода жидкость – пар.

Поскольку объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе, v_g , гораздо больше объема, приходящегося на одну молекулу в жидкости, v_l , и пар в хорошем приближении можно рассматривать как идеальный газ, мы имеем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{ev}P}{RT^2} \quad (591)$$

где λ_{ev} – теплота испарения 1 моля, равная 40 КДж, а R – газовая постоянная, 8,3 Дж/град моль. Тогда

$$P(T) = P(T_0) \exp \left[\frac{\lambda_{ev}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (592)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Рассмотрим фазовый переход на PV -диаграмме для перехода газ-жидкость. Часто используют в качестве модели уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (593)$$

Качественно аналогичные результаты получаются для модели решеточного газа. Разобьем весь объем V на маленькие ячейки объемом v_0 , считая что каждая ячейка может быть занята только одним атомом. Обозначим $u = -u_0$ энергию взаимодействия атомов в соседних ячейках. Вычислим статистическую сумму системы из N атомов при температуре T .

Фазовые переходы 1-го рода.

$$Z = Z_{\text{кин}} Z_{\text{пот}}, \quad (594)$$

где

$$Z_{\text{кин}} = \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p_i^2/2mT}, \quad (595)$$

$$Z_{\text{пот}} = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i e^{-u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/T}. \quad (596)$$

Оценим

$$Z_{\text{пот}} \approx \frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!} v_0^N e^{ku_0 N^2/(2N_0 T)}, \quad (597)$$

где $N_0 = V/v_0$ – число ячеек в системе.

Фазовые переходы 1-го рода.

Множитель

$$\frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!} \quad (598)$$

есть число различных способов распределения N атомов по N_0 ячейкам. Потенциальную энергию оценили как энергию взаимодействия атома $-u_0$ со средним числом соседних атомов kN/N_0 , где k – число ближайших соседних ячеек, N/N_0 – вероятность что ячейка занята атомом. Тогда свободная энергия, с учетом взаимодействия между атомами, равна

$$F = -T \ln Z_{\text{пот}} + F_0 \approx -T \ln \left(v_0^N \frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!} \right) + \frac{ku_0 N^2}{2N_0} + F_0, \quad (599)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

Отсюда находим давление

$$\begin{aligned} P &= -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial F}{\partial N_0} \right)_T = \frac{T}{v_0} \ln \left(\frac{N_0}{(N_0 - N)} \right) - \frac{ku_0 N^2}{2N_0^2} = \\ &= \frac{T}{v_0} \ln \left(\frac{V}{(V - Nv_0)} \right) - \frac{aN^2}{V^2}, \end{aligned} \quad (600)$$

где $a = kv_0^2 u_0 / 2$.

При достаточно низких температурах имеется область значений объема (V_1, V_2) в которой производная

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0, \quad (601)$$

что соответствует абсолютно неустойчивому состоянию системы и происходит расслоение на газовую и жидкую фазу.

Фазовые переходы 1-го рода.

Границы области неустойчивости определяются как решения уравнения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (602)$$

то есть

$$\frac{T}{v_0} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V - Nv_0} \right) + \frac{2aN^2}{V^3} = 0. \quad (603)$$

Отсюда

$$V_{1,2} = \frac{aN}{T} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{2v_0 T}{a}} \right). \quad (604)$$

Критическая температура равна

$$T_c = \frac{a}{2v_0}. \quad (605)$$

Фазовые переходы 1-го рода.

На самом деле переход начинается несколько раньше появления абсолютной неустойчивости и происходит при постоянном давлении, определяемым правилом Максвелла

$$\int_{V'}^{V''} P(V) dV = P(V'' - V'). \quad (606)$$

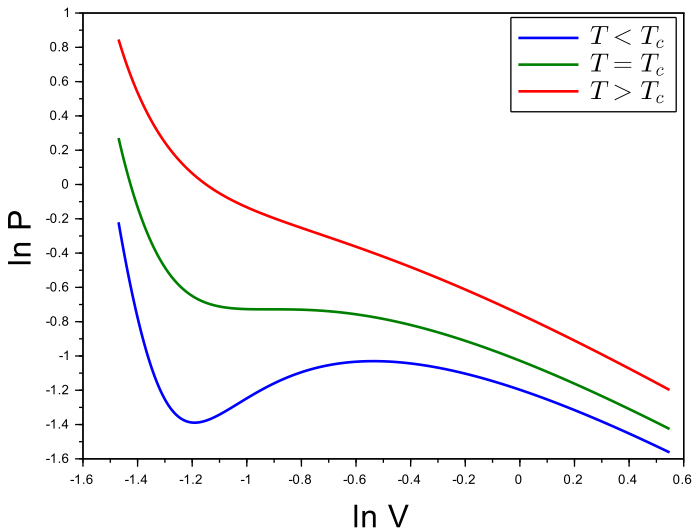
Это правило следует из равенства потенциалов Гиббса

$$F_1 + PV' = F_2 + PV'' \quad (607)$$

и условия, что при $T = \text{Const}$

$$\Delta F = - \int P dV. \quad (608)$$

Фазовые переходы 1-го рода.



Образование новой фазы .

Образование новой фазы происходит в результате роста зародышей, которые возникают в результате флуктуаций, и связано с образованием поверхности раздела двух фаз. Феноменологически поверхностные эффекты учитываются введением свободной энергии поверхностного натяжения

$$F_{sur} = \sigma S \quad (609)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения. Для воды $\sigma = 73$ эрг/см² при $T = 300^\circ K$.

Образование новой фазы .

Вероятность состояния системы с определенными значениями E и V при постоянных значениях давления P_0 и температуры T_0 , как известно, пропорциональна

$$W \sim \exp \left(-\frac{E - T_0 S + P_0 V}{T_0} \right) \quad (610)$$

Тогда вероятность, что n молекул пара сконденсируются в капельку жидкости объема $v_l = 4\pi r^3/3$, с учетом поверхностной свободной энергии $F_s = \sigma 4\pi r^2$, пропорциональна

$$W \sim \exp \left(-\frac{\Delta F + P_0 \Delta V + 4\pi r^2 \sigma}{T_0} \right), \quad (611)$$

где изменения свободной энергии и объема складываются из изменений для жидкости (индекс l) и пара (индекс g):

$$\Delta F = \Delta F_g + \Delta F_l, \quad \Delta V = \Delta V_g + v_l.$$

Образование новой фазы .

Давление P в капле жидкости радиуса r из-за поверхностного натяжения больше давления пара P_0 на величину $\Delta P = 2\sigma/r$. Тогда

$$\begin{aligned}\Delta F + P_0\Delta V &= \Delta F_g + P_0\Delta V_g + \Delta F_l + P v_l + (P_0 - P)v_l = \\ &= n[\mu_l(P, T_0) - \mu_g(P_0, T_0)] + (P_0 - P)v_l.\end{aligned}\quad (612)$$

Раскладывая $\mu_l(P, T_0) \approx \mu_l(P_0, T_0) + (P - P_0)v_l$, получим

$$\Delta F + P_0\Delta V + 4\pi r^2\sigma = \Delta\Phi' = n[\mu_l(P_0, T_0) - \mu_g(P_0, T_0)] + 4\pi r^2\sigma. \quad (613)$$

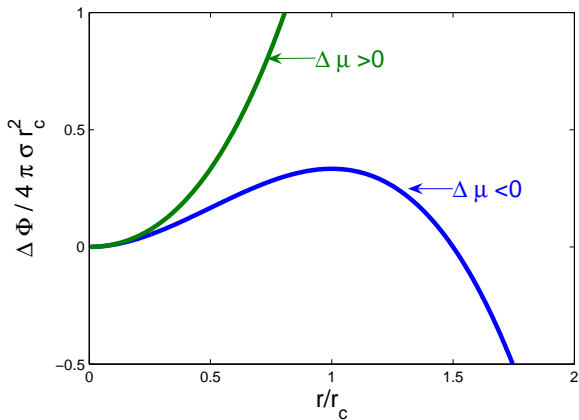
Образование новой фазы .

Считая, что в жидкости на одну молекулу приходится фиксированный объем v_0 и n молекул новой фазы имеет форму с минимальной поверхностью, т.е. шара радиуса r , последнее равенство можно переписать как

$$\Delta\Phi' = \frac{4\pi r^3}{3v_0}\Delta\mu + 4\pi r^2\sigma \quad (614)$$

зависимость которой от радиуса капли новой фазы показана на рис.

Образование новой фазы .



Образование новой фазы .

Из рисунка видно, что в любом случае образование капли новой фазы, которое происходит за счет флуктуаций, при достаточно малом радиусе капли $r < r_c$ связано с возрастанием потенциала Гиббса (в конечном счете – с уменьшением энтропии). Лишь при достаточно редких флуктуациях, когда радиус капли новой фазы достигнет значения r_c , дальнейший рост радиуса капли будет приводить к уменьшению потенциала Гиббса. Критический размер капли новой фазы находится из условия

$$\frac{d}{dr} \left[\frac{4\pi r^3}{3v_0} \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma \right] = 0 \quad (615)$$

откуда

$$r_c = \frac{2\sigma v_0}{|\Delta\mu|} \quad (616)$$

Образование новой фазы .

Изменение при этом составляет

$$\Phi'(r = r_c) - \Phi'(r = 0) = \frac{16\pi\sigma^3 v_0^2}{3(\Delta\mu)^2} \quad (617)$$

а вероятность образования зародыша новой фазы такого размера

$$W(r = r_c) \propto \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 v_0^2}{3T(\Delta\mu)^2} \right] \quad (618)$$

Образование новой фазы .

Найдем насколько изменится вероятность образования зародыша новой фазы, если зародыш имеет заряд.

Вероятность образование зародыша новой фазы на заряженной частице больше из-за уменьшения электростатической энергии. Действительно, если мы представим заряженный ион в виде шарика радиуса a , то изменение электростатической энергии, связанное с конденсацией на нем жидкости в виде капли радиуса r , диэлектрическая проницаемость ε которой гораздо больше чем пара, составляет

$$\Delta W = \int_a^r \frac{E'D - E^2}{8\pi} 4\pi r'^2 dr' = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \int_a^r \frac{e^2 dr'}{2r'^2} < 0, \quad (619)$$

где $E = e/r'^2$ – поле иона до конденсации; тогда из условия непрерывности D на внешней границе капли после конденсации $D = e/r'^2$ т.е. $E' = e/(\varepsilon r'^2)$ (ε – диэлектрическая проницаемость воды).

Образование новой фазы .

На это принципе основано действие камеры Вильсона, позволяющей визуально наблюдать треки заряженных частиц. Пусть имеется насыщенный пар, а затем давление адиабатически уменьшается на δP за счет быстрого увеличения объёма камеры. Найдем вероятность образования критического зародыша. При адиабатическом процессе $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Const}$ (здесь $\gamma = C_p/C_v$ – показатель адиабаты), следовательно

$$\delta T = \frac{T(\gamma - 1)}{P\gamma} \delta P \quad (620)$$

Тогда

$$\Delta\mu = (v_l - v_g)\delta P - (s_l - s_g)\delta T \approx \left[v_g - \frac{\lambda_{ev}(\gamma - 1)}{P\gamma} \right] |\delta P| < 0 \quad (621)$$

и в результате получается перенасыщенный пар. Вероятность, что конденсация будет происходить на ионах, образованных заряженной частицей вдоль ее траектории для не очень большой степени пресыщения больше с фактором $\exp(-\Delta W/T)$, чем в результате образования нейтрального зародыша.

Образование новой фазы .

Найдем скорость роста радиуса зародыша $V(r)$ в случае конденсации пара. Внутри капельки радиуса r давление больше на $\Delta P = 2\sigma/r$ (получается из $\Delta P \Delta V = \sigma \Delta S$; ΔS , ΔV – изменения площади поверхности и объема). Это дополнительное давление приводит к смещению точки равновесия двух фаз. Если для плоской поверхности раздела двух фаз имело место равенство

$$\mu_{\text{г}}(P_0, T_0) = \mu_{\text{ж}}(P_0, T_0), \quad (622)$$

где индексы “г” и “ж” относятся к газовой и жидкой фазам соответственно. В этом выражении $P_{\text{г}} = P_0 + \delta P$, $P_{\text{ж}} = P_0 + \delta P + \Delta P$, поэтому из

$$\mu_{\text{г}}(P_0 + \delta P, T_0) = \mu_{\text{ж}}(P_0 + \delta P + \Delta P, T_0) \quad (623)$$

следует (с учетом, что объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе – $v_{\text{г}}$, гораздо больше соответствующей величины в жидкой фазе – $v_{\text{ж}}$):

$$\delta P = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{rv_{\text{г}}}. \quad (624)$$

Образование новой фазы .

Это означает, что равновесная концентрация пара вблизи капельки жидкости радиуса r имеет вид

$$n(r) = n_{\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{rT} \right), \quad (625)$$

где n_{∞} – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью. Для перенасыщенного пара на капельку радиуса r падает постоянный поток молекул:

$$-J = 4\pi\rho^2 D \frac{dn}{d\rho} \rightarrow n(\rho) = \bar{n} + \frac{J}{4\pi D\rho}, \quad (626)$$

где ρ – расстояние от центра капельки, D – коэффициент диффузии. При $\rho \rightarrow \infty$ $n(\rho) \rightarrow \bar{n}$ – средней концентрации перенасыщенного пара.

Образование новой фазы .

Тогда

$$\begin{aligned} -J &= 4\pi r D(\bar{n} - n(r)) = 4\pi r D(\bar{n} - n_\infty) - \frac{8\pi\sigma v_{\text{ж}} D n_\infty}{T} = \\ &= -\frac{8\pi\sigma v_{\text{ж}} D n_\infty}{T} \left(1 - \frac{r}{r_c}\right). \end{aligned} \quad (627)$$

С другой стороны,

$$-J = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi r^3}{3v_{\text{ж}}} \right) = \left(\frac{4\pi r^2}{v_{\text{ж}}} \right) \frac{dr}{dt}. \quad (628)$$

Следовательно, получим из (627) и (628):

$$V(r) \equiv \frac{dr}{dt} = \frac{2Dv_{\text{ж}}^2\sigma n_\infty}{rT} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right), \quad r_c = \frac{2\sigma v_{\text{ж}} n_\infty}{T(\bar{n} - n_\infty)}. \quad (629)$$