

Фазовые переходы I рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Дудаков Семён, группа Б01-303

1 Введение

Фаза — это физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других частей и отделенная от них четко выраженной границей. Фазы могут контактировать друг с другом, находясь в равновесии. Примерами являются двухфазные системы:

1. «жидкость–пар» (например, «вода–пар»)
2. «жидкость–твёрдое тело» (например, «вода–лед»)
3. две различные кристаллические модификации одного и того же вещества, находящиеся в контакте

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий (температуры, давления, электрического и магнитного полей), при подводе или отводе тепла и т. д.

Экстенсивная величина — пропорциональная объёму подсистемы. Имеется в виду следующее. Пусть имеется некоторая экстенсивная величина X . Мысленно разделим систему на n макроскопических частей, так что для i -й подсистемы рассматриваемая величина принимает значение X_i . Тогда для всей системы $X = \sum_{i=1}^n X_i$.

Примеры: объем V , внутренняя энергия U , энтропия S .

Величины, не зависящие от объема выделенной подсистемы, называются **интенсивными**. Примеры: температура T , давление P , плотность ρ .

Химический потенциал — это величина, определяющая изменение энергии системы при добавлении одной частицы вещества:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

где N — число частиц в системе. Справедливо также соотношение:

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$$

Интенсивные величины не зависят от числа частиц в системе, а экстенсивные пропорциональны этому числу. В частности, это означает, что:

$$\Phi = \Phi(T, P, N) = Nf(T, P)$$

Из последнего соотношения следует:

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

Таким образом, химический потенциал $\mu = \mu(P, T)$ есть термодинамический потенциал в расчете на одну частицу. Поскольку $d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$ и $\Phi = \mu N$, то $d\mu = -sdT + vdP$, где $s = \frac{S}{N}$, $v = \frac{V}{N}$ — энтропия и объем в расчете на одну частицу. Химический потенциал — интенсивная величина.

2 Условие равновесия фаз

Рассмотрим двухфазную систему «1 + 2», помещенную в жесткую адиабатическую оболочку (см. рис.1).

Проведем в системе некоторый бесконечно малый процесс, в ходе которого фазы находятся в тепловом и механическом равновесии:

$$T_1 = T_2 = T, \quad P_1 = P_2 = P.$$

Тогда изменения внутренней энергии фаз 1 и 2 будут равны:

$$dU_1 = TdS_1 - PdV_1 + \mu_1 dN_1$$

$$dU_2 = TdS_2 - PdV_2 + \mu_2 dN_2$$



Рис. 1

Сложим почленно эти равенства. Введем полную энтропию системы $S = S_1 + S_2$. Вследствие изолированности системы ее энергия сохраняется: $dU_1 = dU_2$, а неизменность полного объема системы влечет за собой равенство $dV_1 = dV_2$. Поэтому:

$$TdS + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0$$

Поскольку полное число молекул вещества не меняется, то $dN_1 = dN_2$. Следовательно, изменение полной энтропии системы в результате процесса определится из соотношения

$$TdS = (\mu_1 - \mu_2) dN_2$$

В состоянии термодинамического равновесия энтропия имеет максимум, т. е. $dS = 0$ и из последнего равенства следует

$$\mu_1 = \mu_2$$

3 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

В состоянии равновесия двух фаз выполняется равенство $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$, где индексы 1 и 2 относятся к различным фазам одного вещества. Отсюда следует $P = P(T)$. Это значит, что фазы могут сосуществовать, если только давление и температура в системе удовлетворяют указанному соотношению, т. е. лежат на **кривой фазового равновесия** (см. рис. 2).

Найдем дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия. При изменении T и P выполняются равенства:

$$d\mu_1 = -s_1 dT + v_1 dP$$

$$d\mu_2 = -s_2 dT + v_2 dP$$

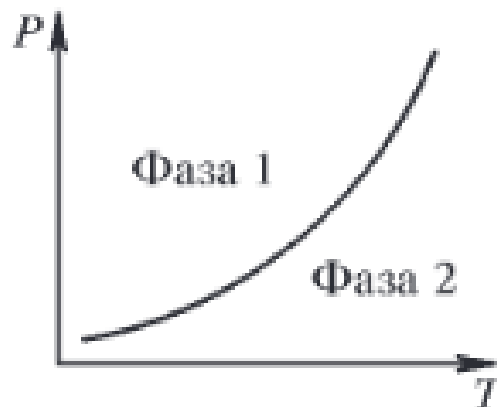


Рис. 2

Поскольку $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$, то $d\mu_1 = d\mu_2$, откуда следует:

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dP \quad \text{или} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Введем обозначение: $q_{12} = T(s_2 - s_1)$. Тогда последнее уравнение примет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Это соотношение называется **уравнением Клапейрона–Клаузиуса**.

Величина q_{12} называется теплотой фазового перехода $1 \rightarrow 2$ (в расчете на одну частицу) и имеет смысл энергозатрат на осуществление перехода. Если в фазовом переходе тепло поглощается, то $q_{12} > 0$. Если же тепло выделяется, то $q_{12} < 0$.

4 Фазовые переходы первого рода

Фазовыми переходами первого рода называются такие переходы, при которых скачком меняются первые производные химического потенциала $\mu(P, T)$. Поскольку:

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T, \quad s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P$$

То значит, что при этих переходах скачкообразно меняется плотность вещества ($\rho \sim v^{-1}$). Кроме того, отлична от нуля теплота фазового перехода $q_{12} = T(s_2 - s_1)$.

Примеры: плавление, испарение, возгонка и обратные им

5 Заключение

В ходе проделанной работы были изучены явления фазового перехода, рассмотрены экстенсивные и интенсивные величины. Для вывода уравнения фазового перехода был введён, так называемый, химический потенциал, являющийся интенсивной величиной. Было получено условие равновесия фаз, а из него практически сразу получилось уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Были рассмотрены фазовые переходы первого рода.

6 Список использованной литературы

1. Д.В. Сивухин, Общий курс физики, Том2 - Термодинамика и молекулярная физика
2. Н.А. Кириченко, Термодинамика, статистическая и молекулярная физика