

# FÁZOVÉ PŘECHODY

• fáze - prostorově homogenní část systému v rovnovážném stavu

- plyn, kapalina (dohromady tekutina), pevná fáze (může být více, odpovídá různým mikroskopickým uspořádáním)

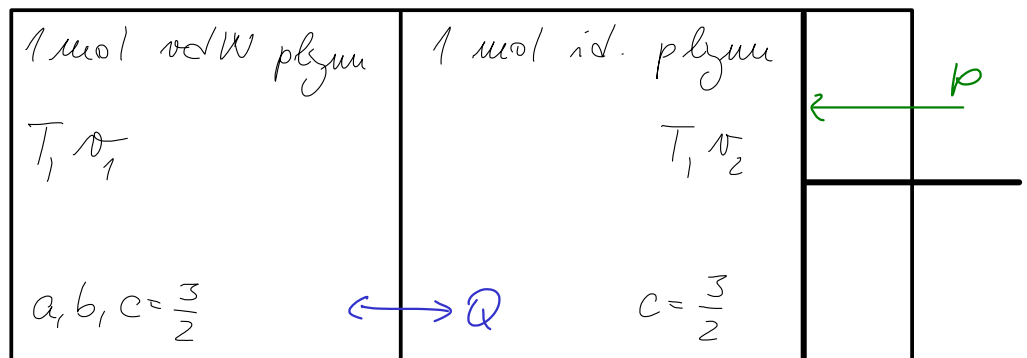
- různé fáze mají různé fyz. vlastnosti (moldr. objem, entropie, supraředitost, supraředitost, para-/feromagnetismus)

• fázový přechod - náhlá změna vlastností látky při přechodu od jedné fáze ke druhé

• za specifických podmínek spolu mohou různé fáze koexistovat

Příklad:

$$f = u - Ts$$



• id. plyn:

$$f_{id}(T, \nu_2) = RT \left[ f_0^{id} - \log(T^c \nu_2) \right]$$

• vdw:  $\nu \rightarrow \nu - b$  & peřitazliivá intervalce  $\nu$  a prox. skředivito pole úměrná hustote  $n = \frac{1}{\nu}$

$$f_{vdw}(T, \nu_1) = RT \left[ f_0^{vdw} - \log(T^c (\nu_1 - b)) \right] - \frac{a}{\nu_1}$$

•  $f$  aditivní  $\Rightarrow$  celk. volná energie systému

$$f(T, \nu_1, \nu_2) = RT \left[ f_0 - \log(T^{2c} (\nu_1 - b) \nu_2) \right] - \frac{a}{\nu_1}$$

• celkový objem systému je  $\nu = \nu_1 + \nu_2 \Rightarrow \nu_2 = \nu - \nu_1$   
 - kde  $\nu$  je měřitelná (vázaná) para metra a  $\nu_1$   
 volný svítelní para metra, který uctíme  
 z podmínky rovnováhy  $df = 0$

• přechod ke Gibbsovu potenciálu:

$$f(T, \nu_1, \nu_2) \rightarrow g(T, p, \nu_1) = f + p\nu$$

$$\rightarrow p = - \frac{\partial f}{\partial \nu} = \frac{RT}{\nu - \nu_1} \Rightarrow \nu = \frac{RT + p\nu_1}{p}$$

$$\Rightarrow g(T, p, \nu_1) = RT \left[ g_0 - \log \left( T^{2c} (\nu_1 - b) \frac{RT}{p} \right) \right] - \frac{a}{\nu_1} + p\nu_1$$

• stavová rovnice volný plynu:

$$p_{\text{voln}} = - \frac{\partial f_{\text{voln}}}{\partial \nu_1} = \frac{RT}{\nu_1 - b} - \frac{a}{\nu_1^2}$$

• kritický bod:  $\frac{dp_{\text{voln}}}{d\nu_1} = 0$  &  $\frac{d^2 p_{\text{voln}}}{d\nu_1^2} = 0$

(význam uvidíme později)

$$\text{Det.} \Rightarrow \nu_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

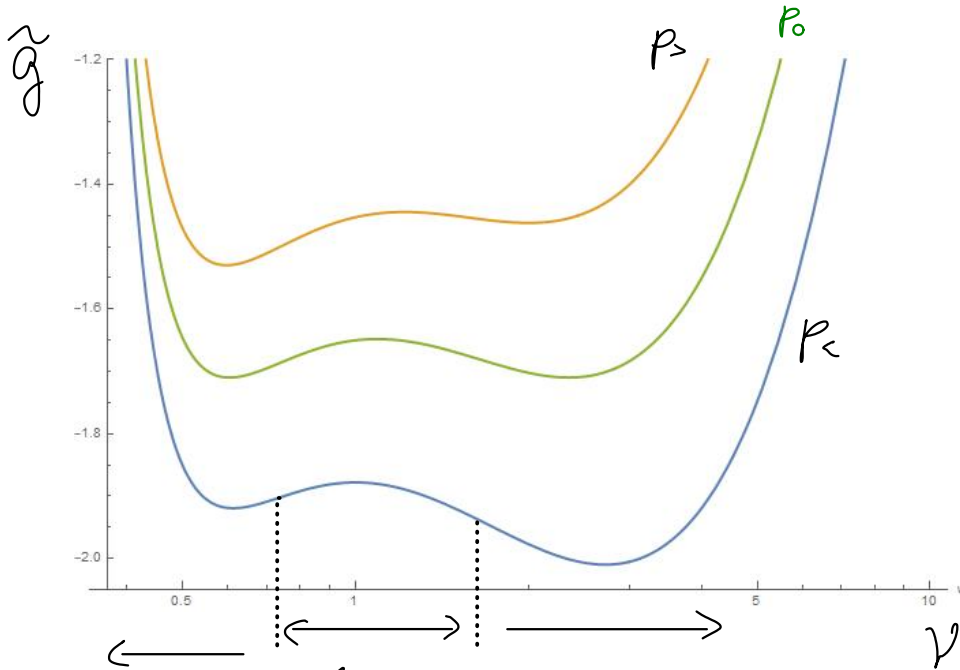
$$\Rightarrow \text{substituce} \quad T = \tilde{T} T_c, \quad \nu = \tilde{\nu} \nu_c, \quad p = \tilde{p} p_c$$

+ # konstanty zahrnu do  $\tilde{g}_0$  (a položíme  $\tilde{g}_0 = 0$ )

$$\Rightarrow g(\tilde{T}, \tilde{p}, \tilde{\nu}) = \frac{a}{9b} \tilde{g}(\tilde{T}, \tilde{p}, \tilde{\nu})$$

$$\tilde{g}(\tilde{\tau}, \tilde{p}, \nu) = \frac{8\tilde{\tau}}{3} + \nu\tilde{p} - \frac{3}{\nu} - \frac{8}{3}\tilde{\tau} \log\left[\tilde{\tau}^{2\nu+1}(3\nu-1)\tilde{p}^{-1}\right]$$

- $\tilde{\tau}$  redukovaná teplota
- $\tilde{p}$  reduk. tlak
- $\nu$  reduk. molární objem



$$T = 0,9 T_c$$

$$p_0 = 0,647 p_c$$

$$p_s > p_0$$

$$p_c < p_0$$

$\leftarrow$  loc. stabilní  $d^2\tilde{g} > 0$      
  $\longleftrightarrow$  loc. nestabilní  $d^2\tilde{g} < 0$      
  $\rightarrow$  globálně stabilní  $d^2\tilde{g} > 0$

- levé minimum - kapalná fáze
- $\nu_{eq}$  málo závislí na tlaku

- pravé minimum - plynná fáze

$$\nu_{eq}(p \downarrow) \nearrow$$

- v oblasti loc. stability je rovnovážný systém stabilní vůči infinit. fluktuacím  $\delta$
- $\Rightarrow$  je možné dosáhnout podchlazení / přehřátí

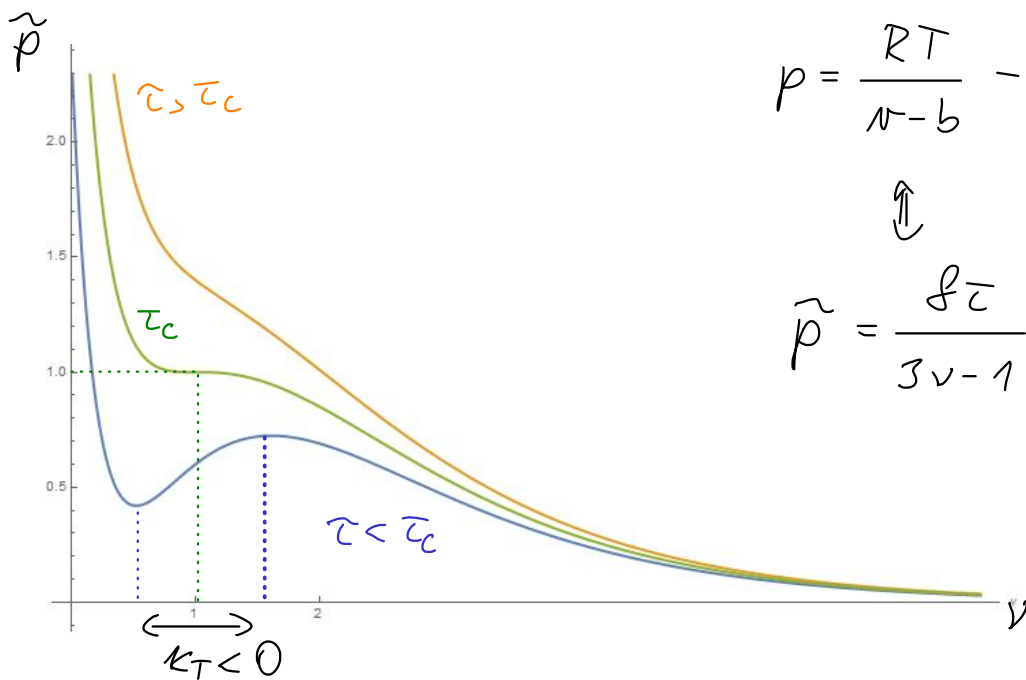
- k přechodu mezi fázemi - překonání bariéry - je třeba velké fluktuace  $\Delta$

→ pravděpodobnost takové fluktuace je úměrná

$$e^{-\Delta} \quad (\text{viz nerovnovážná stat. fyzika})$$

⇒ jakmile systém přejde do globálního minima, přechod zpět je mnohem méně pravděpodobný ⇒ systém se nachází déle ve větším čas v globálně stabilní fázi

### van der Waalsův plyn a nestabilní izotermy



$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$



$$\tilde{p} = \frac{\delta \tilde{v}}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$$

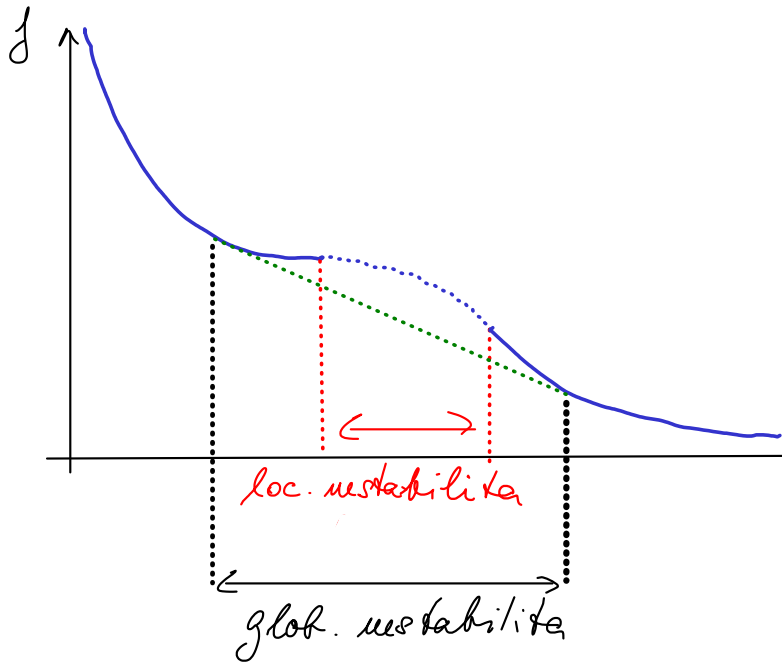
- nad  $\tau_c$  se s rostoucí teplotou odhw izotermy blíží ideálnímu plynu - hyperboly  $p = \frac{RT}{v}$

- pod  $\tau_c$  existuje "nestabilní" oblast

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) > 0 \Leftrightarrow \kappa_T < 0 \quad !$$

- $\tau = \tau_c$  : minimum a maximum splynu a inflexní bod,  $\kappa_T(T_c, p_c) \rightarrow \infty$

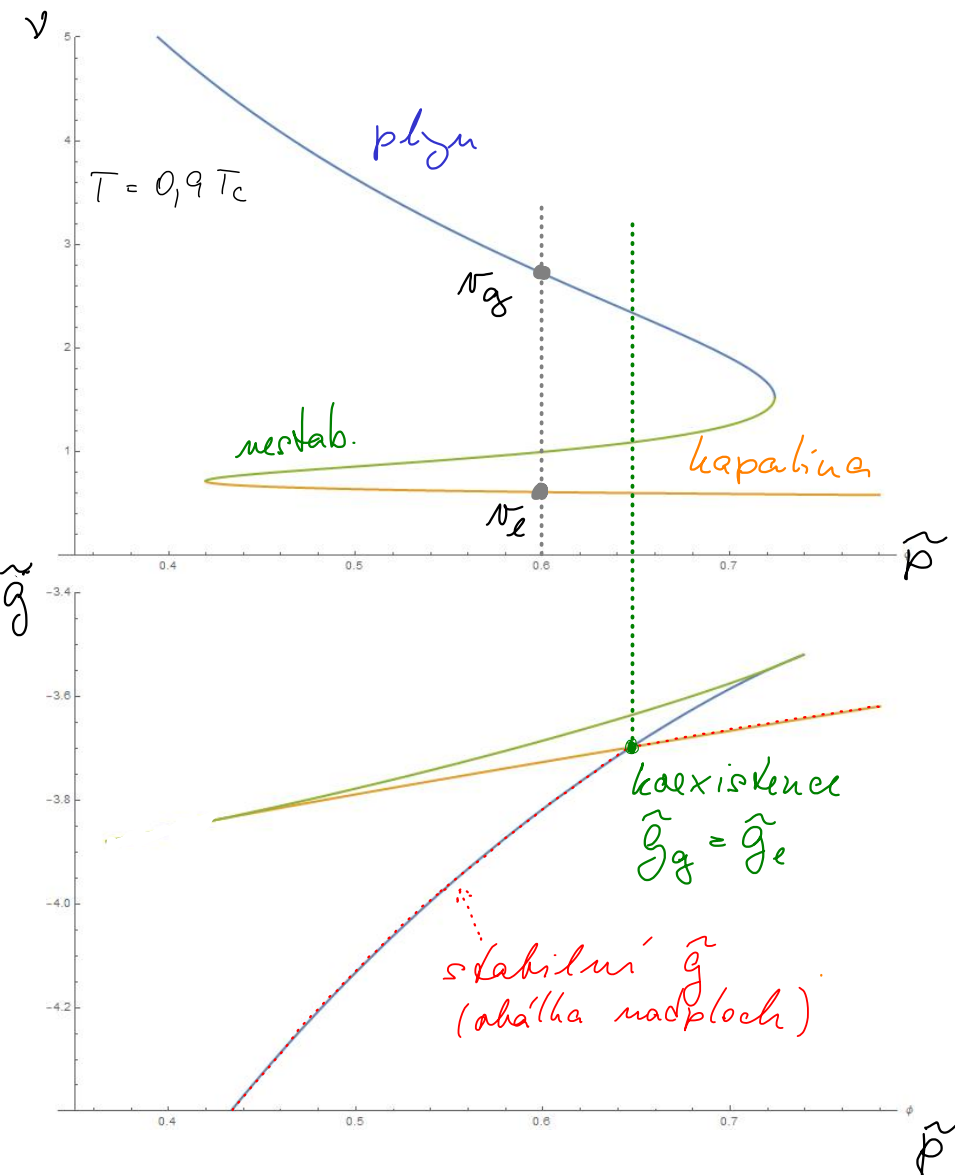
• volná energie  $f(\tau, v)$  ( $\tau < \tau_c, v$ )



→ označuje oblast globální a loc. nestability

→ stabilní  $f(\tau, v)$  ziskáme definicí  $f$  jako obálky řešených nadploch

• fázový přechod souvisí s nestabilní částí izoterm  $f(\tau, v)$  a existencí více řešených rovnice  $v = v(\tau, \bar{p})$



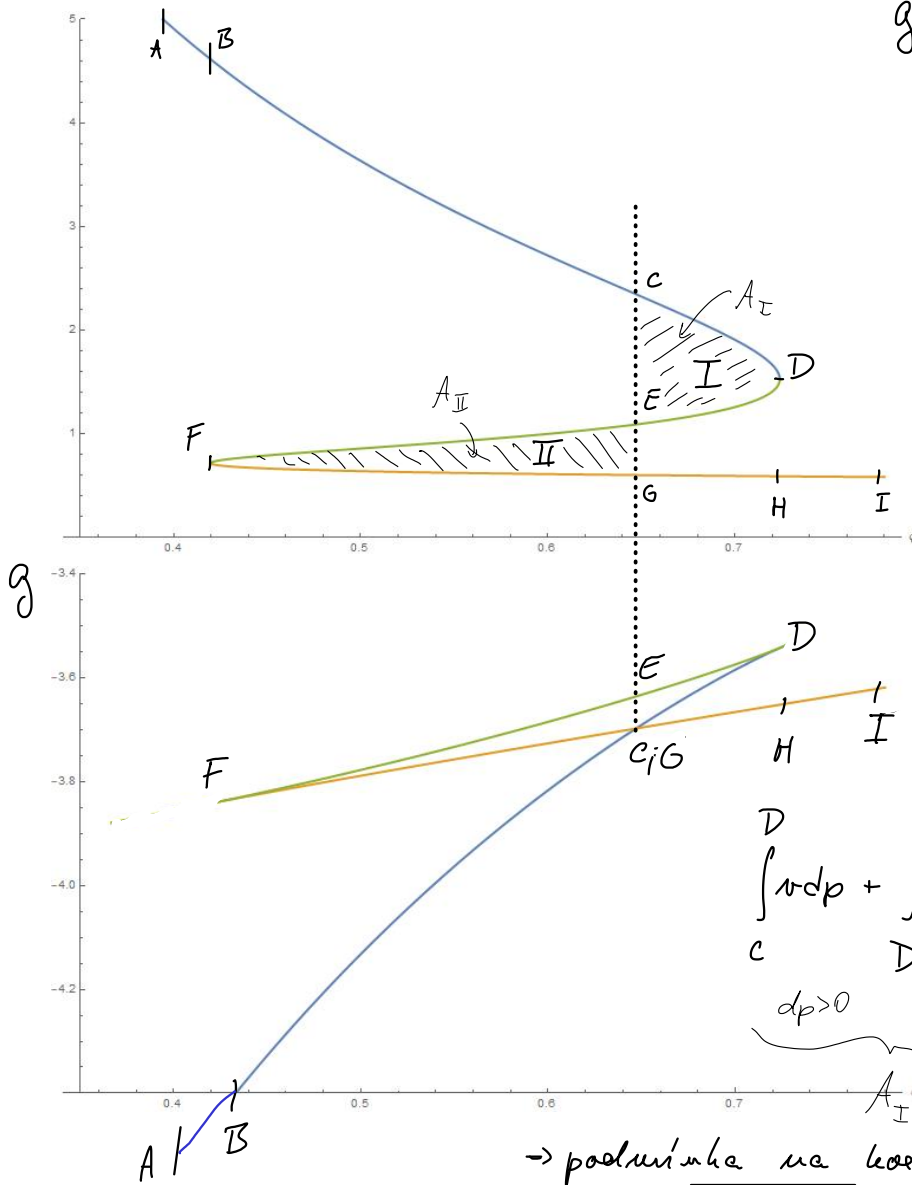
- 1, 3 řešení  $v = v(\tau, \bar{p})$  (pouze tam, kde jsou Re)
- 2, odpovídající 3 řešení  $\tilde{g}(\tau, \bar{p}) = f(\tau, v(\tau, \bar{p})) + v(\tau, \bar{p})\bar{p}$
- 3, vidíme plyn, kapalinu i nestabilní větev
  - stabilní fáze odpovídá nižšímu  $g(\tau, \bar{p})$

• koexistence fázi - Maxwellova rovnice

•  $g(T, p) = \frac{G(T, p, N)}{N} = \mu(T, p)$  (Euler)

•  $dg = -s dt + v dp = \mu(T, p)$  (T=konst)

$g(p) - g(A) = \int_A^p \pi(p) dp$



• koexistence:

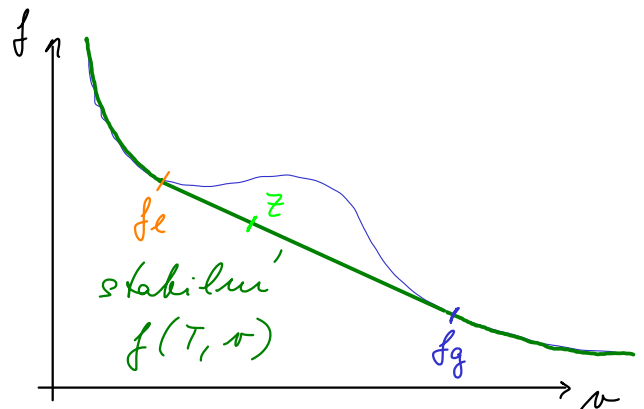
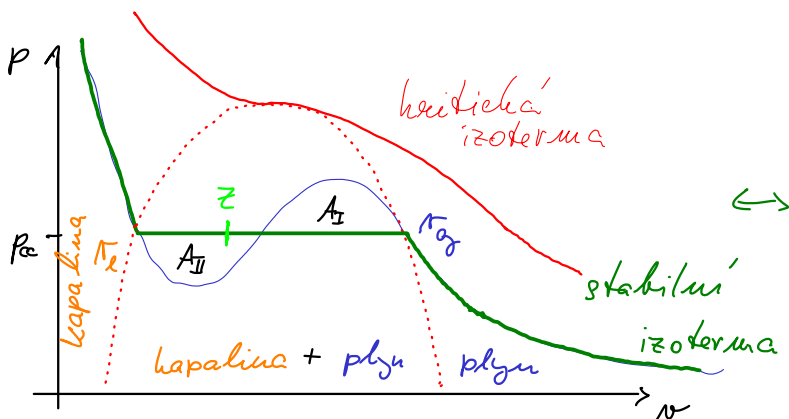
$g(c) = g(G)$

$\int_c^G \pi dp = 0$

$\int_c^D \pi dp + \int_D^E \pi dp + \int_E^F \pi dp + \int_F^G \pi dp = 0$   
 $dp > 0 \quad dp < 0 \quad dp < 0 \quad dp > 0$

→ podmínka na koexistenci je rovnost tlaků

$A_I = A_{II} \Rightarrow p_{ce} = p_{ce}(T)$



- zjišťujeme, že pro danou teplotu mohou obě fáze koexistovat pouze při konkrétním tlaku  $p_{cc}(T)$ , který je dan konnicí

$$g_g(T, p_{cc}) = g_l(T, p_{cc}) \Leftrightarrow \underline{\mu_g(T, p_{cc}) = \mu_l(T, p_{cc})}$$

- mol. frakce fází jsou dány "pákovým pravidlem" (lever rule)

→ necht celkový počet částic je  $N$  a celkový objem je  $V$

→  $x_i = \frac{N_i}{N}$  jsou mol. frakce (koncentrace) fází

$$\rightarrow N_g + N_l = N \Leftrightarrow x_g + x_l = 1$$

$$\Rightarrow V = Nv = N_g v_g + N_l v_l = N(x_g v_g + x_l v_l)$$

$$\Rightarrow x_g = 1 - x_l \Rightarrow \boxed{x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l}} \quad \begin{array}{l} \cdot \text{LEVER RULE} \\ \cdot \text{objem } v \text{ odpovídá obecnému} \\ \text{bodům } z \text{ v obrázku výše} \end{array}$$

- z konstrukce vyplývá, že izotermickým snižováním objemu neměníme tlak, ale zvyšujeme podíl kapalné složky

- analog. pákové pravidlo dostáváme pro libovolnou ext. veličinu  $X$ , která se při fázovém přechodu skokově mění

$$x_l = \frac{X_g - X}{X_g - X_l}$$

- podmínka  $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$  je podmínka rovnováhy

při výměně hmoty mezi fázemi:

$$\cdot T, p \text{ konst} \Leftrightarrow [\Delta G]_{T, p} > 0$$

$$\cdot \text{Euler: } G = \sum_i \mu_i N_i \quad \& \quad dN_2 = -dN_1 \Rightarrow dG = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = 0$$

## FÁZOVÉ PŘECHODY I. DRUHU OBECNĚ

- fázové přechody nastávají v bodech stav. prostoru, ve kterých stavové funkce nejsou analytické
- typicky změna skupenství nebo strukturální změny krystal. mřížek
- přechody I. druhu jsou charakterizovány rozdíly extenzivních veličin v různých fázích tam, kde mohou fáze koexistovat (vlnky/nadplochy) koexistence:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) : \quad 1, \quad s_1(T, p) \neq s_2(T, p), \quad \nu_1(T, p) \neq \nu_2(T, p), \dots$$

$\Rightarrow$  molární hustoty ext. veličin se liší (s výjimkou  $g$ )

2, fáze v rovnováze  $\Rightarrow$  intenzivní veličiny pro obě fáze stejné

### klíčová koexistence (CC)

- popisuje rovnováhu dvou fází:

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

- jeden nezávislý parametr  $\Rightarrow$  opravou se jedná o křivku

- $df\mu = -s dT + \nu dp$  & podle CC musí platit

$$df\mu_1 = df\mu_2 \Rightarrow -s_1 dT + \nu_1 dp = -s_2 dT + \nu_2 dp$$

$$\Rightarrow \left( \frac{dp}{dT} \right)_{CC} = \frac{s_1 - s_2}{\nu_1 - \nu_2} = \frac{\Delta s}{\Delta \nu}$$

### latentní teplo (rozm, tání, ...)

- pokud systém obsahuje dvě fáze v rovnováze, dodáním tepla zvýšíme teplotu ale zvýšíme podíl fáze s větší molární entropií - pohybujeme se poodorovné části stabilní izotermy  $p = p(T)$  resp. po příčném úseku TD potenciálu

- (molární) latentní teplo: teplo absorbované nebo uvolněné během fáz. přechodu (jednoho molu) látky



• fáz. přechod tedy probíhá za konst.  $T, p$

$$l = T \Delta s = \int dh = T ds + v dp = \Delta h$$

$$\rightarrow \text{nat: } l = h_g - h_l = T_v (s_g - s_l)$$

Pozn:  $T, p = \text{konst}$ ,  $Q > 0 \Rightarrow$  efektivně  $C_p = +\infty$ , neplatí ale ani pro jednu fázi samostatně

$\Rightarrow$  pro CC můžeme psát Clapeyronovu rovnici

$$\boxed{\frac{dp}{dT}_{CC} = \frac{l}{T \Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}}$$

Př: vypařování: 1 - kapalina, 2 - plyn

$\rightarrow$  pro teploty dostatečně nízké pod  $T_c$  je  $\pi_g \gg \pi_l$  a plynná

fáze je dobře popsána rovnicemi id. plynu

$$\Rightarrow \Delta \pi = \pi_g - \pi_l \approx \pi_g \approx \frac{RT}{p}$$

$\Rightarrow$  Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2}}$$

$\rightarrow$  pro  $l \neq l(T)$  lze integrovat

$$\log \frac{p}{p_0} = -\frac{l}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

• dostáváme vztah mezi latentním teplem a teplotou a tlakem nasycené páry bez odkazu na molární objemy

Pozn  $\otimes$ : - trochu kontra-intuitivně zde požadujeme dostatečně nízké teploty, aby byla plynná fáze "ideální"

- důvod spočívá v tom, že pro  $T \rightarrow T_c$  se  $\pi_g$  a  $\pi_l$  přibližují a do plynné fáze systém přechází už v té části izotermy, kde se ještě hodně liší od "ideální" hyperboly

- pro  $T \gg T_c$  se plyn samozřejmě také chová jako ideální, ale nezhasuje fázový přechod

• jak dobeží je aproximace  $l = konst?$

$$\frac{dl}{dT} = \frac{d}{dT} (T \Delta S) = T \frac{d(\Delta S)}{dT} + \Delta S = T \frac{d\Delta S}{dT} + \frac{l}{T} \quad (*)$$

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p = \nu \alpha$$

• jsme na CC  $\Rightarrow s = s(T, p(T))$

$$\frac{d\Delta S}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}|_{CC} \stackrel{M.Z.}{=} \frac{1}{T} \Delta C_p - \left(\frac{\partial \Delta \nu}{\partial T}\right)_p \frac{l}{T \Delta \nu}$$

$$\boxed{\frac{d\Delta S}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T} - \frac{\Delta(\alpha \nu) l}{T \Delta \nu}}$$

• spec. vypařování:  $\nu_g \gg \nu_l$  &  $\alpha_g \gg \alpha_l$ ,  $\alpha_g \approx \frac{1}{T}$  (id. plynu)

$$\Rightarrow \frac{\alpha_g \nu_g - \alpha_l \nu_l}{\nu_g - \nu_l} = \alpha_g \frac{1 - \frac{\alpha_l \nu_l}{\alpha_g \nu_g}}{1 - \frac{\nu_l}{\nu_g}} \approx \alpha_g \approx \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{d\Delta S}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T} - \frac{l}{T^2} \quad (*)$$

$$\boxed{\left(\frac{dl}{dT}\right)_{CC} = \Delta C_p}$$

Kirchhoffova rovnice

## Fázový diagram

• kritický koexistence různých fází v T-p diagramu

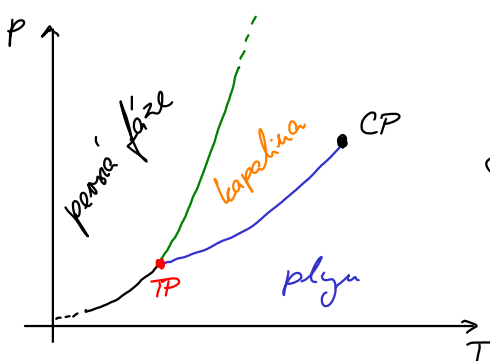
•  $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{CC} = \frac{\Delta h}{T \Delta \nu} = \frac{\Delta S}{\Delta \nu} > 0$ , pokud fáze s větší entropií odpovídá větší objemu (vzjímá se např. led - voda)

• CC kapalina - plyn končí pro vysoké teploty kritickým bodem (CP)

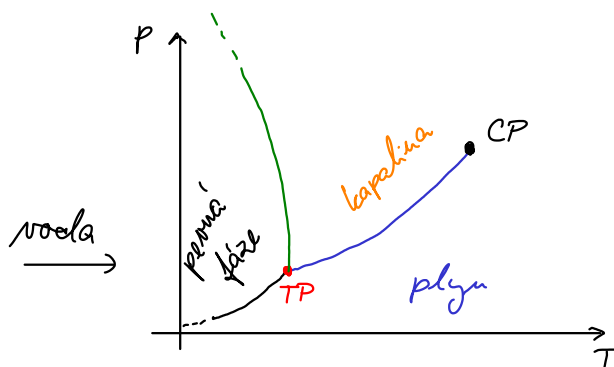
• u nižších teplot končí trojným bodem (TP)

$$\mu_g(T, p) = \mu_l(T, p) = \mu_s(T, p)$$

$\Rightarrow$  dvě rovnice pro T, p  $\Rightarrow$  řešením je opravdu bod



typická látka



- Pozn:
- mezi kapalnou a plynnou fází lze přejít bez fázového přechodu (po trajektorii, která obchází kritický bod CP)
  - ⇒ v jistém smyslu se jedná o jedinou teplotou fází
  - v blízkosti CP řada veličin diverguje ( $\kappa_T, \dots$ )
    - viz kritické jevy a kritické exponenty (Callen kap. 10, Paggion kap. 7.6, 8.5)

## Gibbsovo pravidlo fází

- fázová rovnováha v multi-komponentních systémech
- mějme  $k$  chemických komponent a  $\pi$  fází ve vzájemné rovnováze

$$\Rightarrow G = \sum_{\gamma=1}^{\pi} \sum_{j=1}^k \mu_j^{\gamma} dN_j^{\gamma}$$

$$\Rightarrow \sum_{\gamma} dN_j^{\gamma} = 0 \quad j = 1, \dots, k \quad \dots \text{ vazby na počet molů chem. komponent (předp., že neprobíhají chemické reakce)}$$

$$\bullet dG = 0 = \sum_{\gamma} \sum_j \mu_j^{\gamma} dN_j^{\gamma}$$

→  $dN_j^{\gamma}$  nejsou nezávislé ⇒ přidáme vazby prostřednictvím Lag. multiplikačních  $\lambda_j$ :

$$dG + \sum_j \lambda_j \sum_{\gamma} dN_j^{\gamma} = \sum_{\gamma} \sum_j (\mu_j^{\gamma} + \lambda_j) dN_j^{\gamma} = 0 \Rightarrow \boxed{\mu_j^{\gamma} = -\lambda_j \quad j=1, \dots, k; \gamma=1, \dots, \pi}$$

- $\lambda_j = -\mu_j^1 \Rightarrow$  dostáváme  $k(\pi-1)$  rovnic popisujících vzájemnou rovnováhu  $\pi$  fází v  $k$ -komponentním systému

• počet TD stupňů volnosti:  $G^{\gamma} = G^{\gamma}(T, p, N_1^{\gamma}, \dots, N_k^{\gamma})$

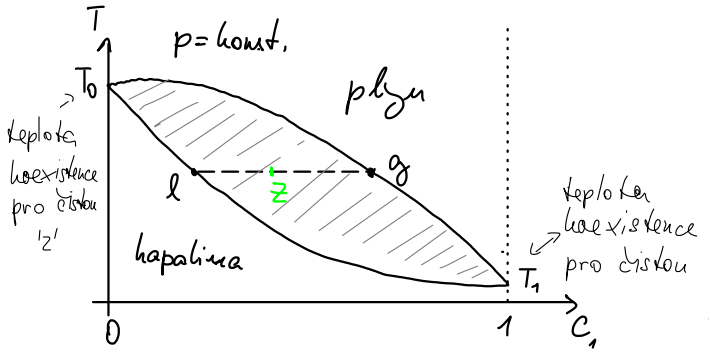
• ovšem  $\sum_j N_j^{\gamma} = N^{\gamma}$ ,  $\gamma = 1, \dots, \pi$  je počet částic ve fázi  $\gamma$

⇒ volné parametry jsou koncentrace  $c_j^{\gamma} = \frac{N_j^{\gamma}}{N^{\gamma}}$   
 s podmínkami  $\sum_j c_j^{\gamma} = 1 \Rightarrow \pi(k-1)$  koncentrací je nezávislých

$$\Rightarrow f = 2 + \pi(k-1) - k(\pi-1) \Rightarrow \boxed{f = 2 + k - \pi} \quad \begin{array}{l} \text{Tip} \\ \# \text{ TD stupňů volnosti} \\ \Rightarrow \text{dimenze nadplochy} \\ \text{koexistence} \end{array}$$

- Pr:
- $k=1, \bar{u}=2 \Rightarrow f=1$  - celková koexistence
  - $k=1, \bar{u}=3 \Rightarrow f=0$  - trojný bod
  - $k=1, \bar{u}=1 \Rightarrow f=2$  - 1-komp. systém v plynné fázi
  - $k=2, \bar{u}=1 \Rightarrow f=3$  -  $T, p$ , koncentrace 1 složky

Fázová rovnováha v dvou-složkovém systému



- $k=2, \bar{u}=2 \Rightarrow f=2$  ... plocha koexistence  $\mu_1(T, p, c_1) = \mu_2(T, p, c_1)$
- $c_1$  ... koncentrace první složky ve fázi  $\beta$
- pro  $p$  pevné, plyn je stabilní pro vysoké  $T$  a kapalina pro nízké  $T$

- tedy vyžadovaná plocha odpovídá ploché části stabilní izotermy - stav  $Z$  odpovídá "směsi" stavů  $l$  a  $g$   
 = koexistence fází, přičemž rovnovážná koncentrace  $c_1$  je v každé fázi jiná! (tak jako předtím mol. objem, ...)

Cv: 1, vysvětlete na základě obrázku, proč během vypařování klesá koncentrace složky '1' v kapalině

2) Callen 9.7-1, 2 (str. 252)

Nechť horní křivka v obrázku je popsána funkcí

$$T = T_0 - (T_0 - T_1) c_1^2$$

a dolní funkcí

$$T = T_0 - (T_0 - T_1) c_1 (2 - c_1)$$

Kapalina se nachází hluboko pod teplotou varu a koncentrace je na počátku  $c_1 = c_2 = 1/2$ .

- Směs uvedeme za konst. tlaku  $k$  varu. Jaké bude koncentrace  $c_1$  v páře ve chvíli, kdy směs právě začne varit?
- Je-li  $(-\frac{dN}{N}) > 0$  úbytek látky v kapalném skupenství, ukážete že  $dc_1 = -[(2c_1 - c_1^2)^{1/2} - c_1](-\frac{dN}{N})$  je změna koncentrace '1' v kap.