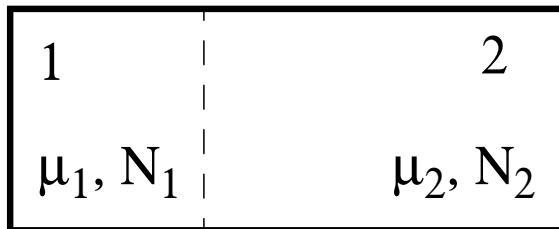


18. Fasjämvikt

Om ett makroskopiskt system består av flere homogena skilda komponenter, som är i termisk jämvikt med varandra, kallas dessa komponenter faser.

18.0.1. Tvåfasjämvikt

Jämvikt mellan två faser kräver att temperaturerna och tryckena i de båda faserna är lika (vilket visats tidigare under denna kurs): för två faser 1 och 2 är



$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2. \quad (1)$$

I ett sådant isotermiskt-isobariskt system antar Gibbs potential sitt minimum i jämvikt. För ett system av två faser blir då

$$G = N_1 g_1(T, P) + N_2 g_2(T, P) \quad (2)$$

med

$$N = N_1 + N_2 = \text{konstant.} \quad (3)$$

Kravet att G minimeras förutsätter att variationen $\delta G = 0$ för T, P konstant:

$$\delta G = \delta N_1 g_1(T, P) + \delta N_2 g_2(T, P) = 0. \quad (4)$$

Då

$$N = N_1 + N_2 = \text{konstant} \quad (5)$$

följer att

$$\delta N_1 = -\delta N_2, \quad (6)$$

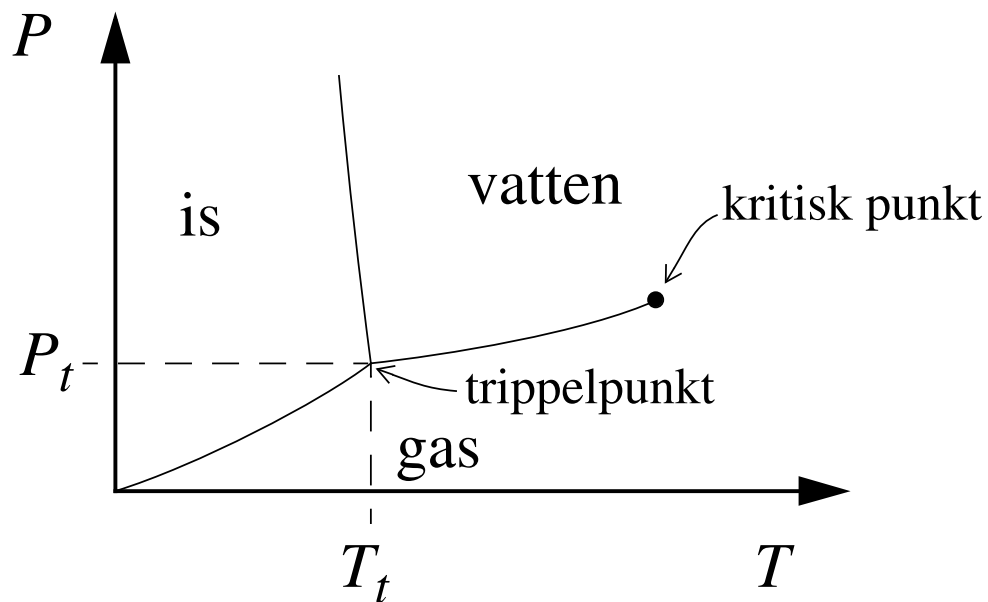
så att

$$0 = \delta N_1 \{g_1(T, P) - g_2(T, P)\}. \quad (7)$$

Då δN_1 representerar en godtycklig variation följer att

$$\boxed{g_1(T, P) = g_2(T, P)} \quad (8)$$

Denna ekvation definierar en kurva i T, P -planet. Om systemet har flera faser skiljs de alla åt av en kurva, t.ex. på följande sätt:



18.0.2. Trefasjämvikt

Om vi skulle upprepa härledningen ovan för tre faser skulle vi få att trefasjämvikt innebär

$$\boxed{g_1(T, P) = g_2(T, P) = g_3(T, P)} \quad (9)$$

Denna ekvation beskriver en punkt i ett (P, T) diagram. Tre faser kan vara i jämvikt bara i diskreta

punkter - för vatten är detta den s.k. trippelpunkten vid $T_t = 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ och $P_t = 4.58\text{ mmHg} = 611.73\text{ Pa}$.

Vidare ser vi att ekvation 9 har två ekvationer och två obekanta, och alltså kan ha exakt en lösning. Därmed kan ett (enkomponents-) system ha högst en trippelpunkt och högst tre faser i jämvikt.

Däremot är det nog möjligt att samma ämne har flera olika allotropa former (komponenter), och då kan den ha flera trippelpunkter (se Mandl bild 8.5).

18.1. Clausius-Clapeyron-ekvationen

Betrakta ett steg $(T, P) \rightarrow (T + dT, P + dP)$ längs jämviktskurvan mellan två faser:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P); \quad (10)$$

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP). \quad (11)$$

Om den senare ekvationen utvecklas i en Taylor-serie efter dT och dP , fås

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T dP \quad (12)$$

Denna ekvation kan skrivas om i formen

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P}{\Delta\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T}, \quad (13)$$

där symbolen Δ anger de diskreta skillnaderna mellan Gibbs-potentialens derivator i de två faserna.

Då

$$G = N g(T, P) \quad (14)$$

gäller för konstant N att

$$dG = -SdT + VdP = Ndg, \quad (15)$$

varav följer att

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N}; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N} \quad (16)$$

Av ekvationerna 13 och 16 följer att

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (17)$$

Här är ΔS och ΔV entropin och volymförändringarna vid fasövergången.

Då $dQ = TdS$ kan vi skriva

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{L}{T}, \quad (18)$$

där vi definierat L som den s.k. latent värmen vid fasövergången. Insättning ger

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (19)$$

Denna ekvation, som anger kokpunktens tryckberoende, kallas Clausius-Clayperon-ekvationen.

Då kokning av vatten innebär förändring är det uppenbart att det leder till en entropiökning: $\Delta S > 0 \rightarrow L > 0$. Av detta följer att kokpunktens temperatur sjunker vid minskande tryck

(effekten “omöjligt att koka ris i Colorado-bergen...” – Peter Jungner)

18.1.1. Exempel

Vi vill nu beräkna hur vattnets kokpunkt ändrar med temperaturen.

Clausius-Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T\Delta V}$

Vattnets specifika ångbildningsvärme L_v (vid $T = 373$ K, $P = 1$ atm) $= 2,257 \times 10^6$ J/kg.

För att uppskatta ΔV använder vi

$$\Delta V = V_{\text{gas}} - V_{\text{vätska}} \approx V_{\text{gas}} \text{ ty } V_{\text{vätska}} \ll V_{\text{gas}} \quad (20)$$

Därmed är

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{L_v P}{T N k T} \quad (21)$$

Lösning av denna differentialekvation ger

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{L_v}{Nk} \int_{373\text{K}}^T \frac{dT}{T^2} \implies \frac{1}{T} = -\frac{Nk}{L_v} \ln \frac{P}{P_0} + \frac{1}{373} \quad (22)$$

T.ex. för $P = 2$ bar ger insättning av L_v och $N = N_A \frac{1 \text{ kg}}{18 \text{ g}}$ ger $T = 394.0 \text{ K}$.

Här är en tabell av exempelvärden beräknade med denna ekvation jämfört med experiment:

P (bar)	Beräknat värde ($^{\circ}\text{C}$)	Experiment [CRC] ($^{\circ}\text{C}$)
0.1	44.2	45.82
0.3	68.6	69.11
0.5	81.2	81.34
1.5	111.9	111.38
2.0	120.9	120.24

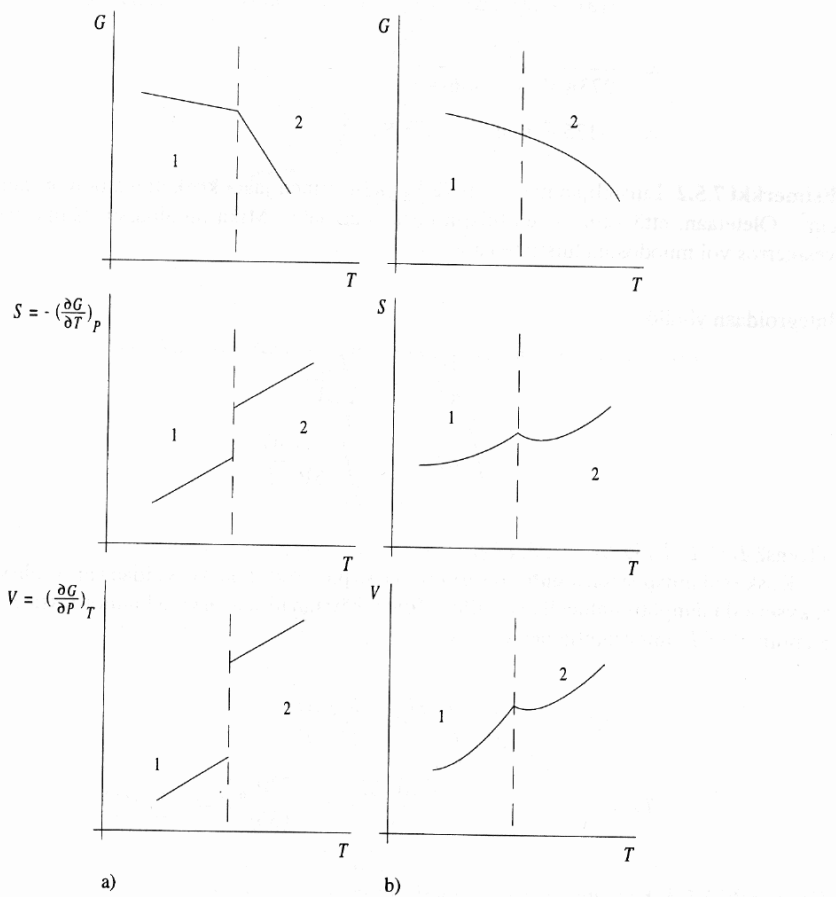
Notera att Mandl ger i kapitel 8.5.2 en grovare approximation som ger mycket sämre resultat!!

18.2. Fastransitioner

Fastransitioner som har ett ändligt latent värme, eller vars Gibbs-potentials derivata är diskontinuerlig, kallas fastransitioner av I ordningen. Sådana fastransitioner för vilka $(\partial g / \partial T)$ är kontinuerlig kallas fastransitioner av II ordningen. Ett exempel på en sådan är transitionen mellan en resistiv och en supraledande fas i en metall.

Typs II transitioner är alltså “mjukare” än typs I.

Skillnaden mellan dessa två typer illustreras i bilden nedan:



Kuva 7.8: Gibbsin funktion G , entropian S ja tilavuuden V käyttäytyminen a) I lajin ja b) II lajin faasimuutoksessa lämpötilan funktiona.

19. Van der Waals tillståndsekvation

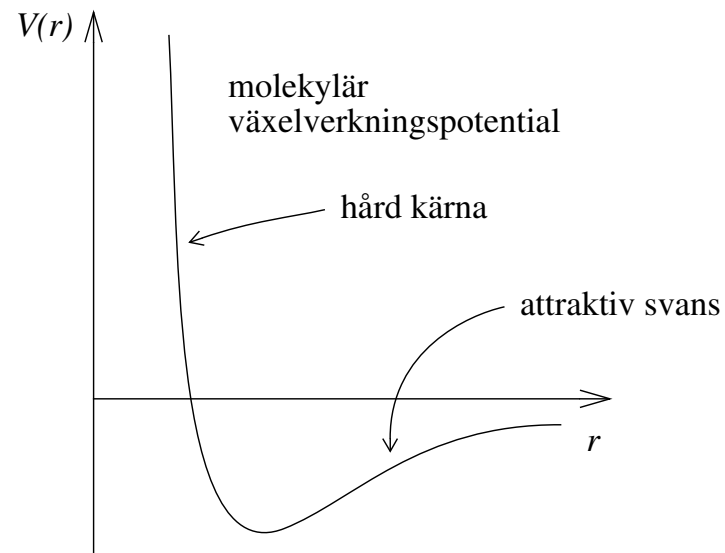
[Mandl kap. 8, Landau-Lifshitz S 84]

Tillståndsekvationen för gaser kan göras mer realistisk med följande fenomenologiska korrektioner till idealgaslagen, som tar i beaktande molekylernas växelverkningar.

Idealgaslagen är

$$PV = Nk_B T. \quad (23)$$

som alltså gäller för icke-växelverkande partiklar som alltså har en växelverkningspotential $V(r) \equiv 0$. Men vi vet att verkliga interatomära potentialer har följande form:



Vi skall nu fundera på hur man kunde ur denna form härleda sig till korrektioner till idealgaslagen. Vi har väsentligen två huvuddrag i potentialen: en hård kärna och en attraktiv svans, och vill beakta dessa på något sätt.

Pga. molekylnas hårda kärnor är den effektiva tillgängliga volymen per molekyl mindre än V . Detta kan beaktas genom att ersätta V med $V - V_c$ i idealgaslagen. Parametern V_c är proportionell

mot antalet molekyler $\times$ den uteslutna volymen per molekyl:

$$V_c \sim Nb. \quad (24)$$

Den attraktiva långdistansväxelverkan mellan molekylerna minskar gasens effektiva tryck, vilket kan beaktas genom att ersätta P med $P + P_c$ i idealgaslagen.

Korrektionstermen P_c är då proportionell mot antalet molekyllpar:

$$P_c \sim \frac{1}{2}N(N - 1) \sim \frac{N^2}{2}. \quad (25)$$

Konventionellt skrivs

$$P_c \sim \frac{N^2}{V^2}a, \quad (26)$$

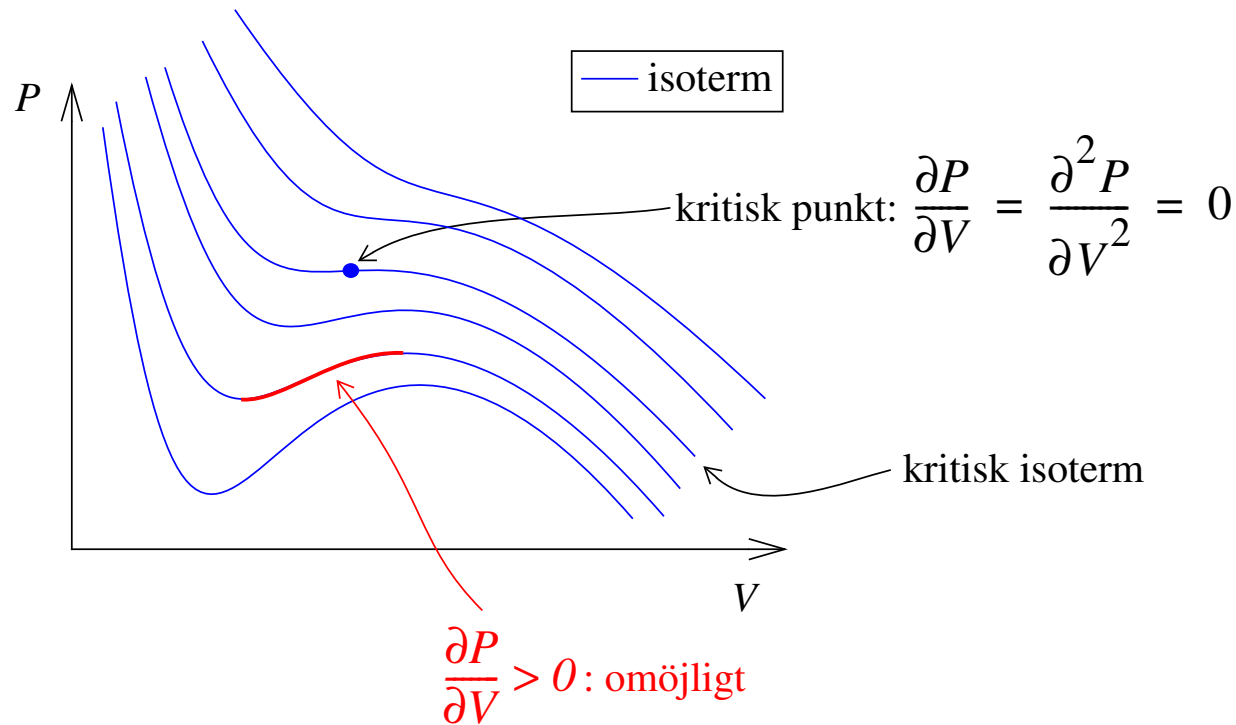
där a är en konstant.

Den på detta sätt modifierade tillståndsekvationen blir

$$(P + \frac{N^2}{V^2}a)(V - Nb) = Nk_B T. \quad (27)$$

Den kallas Van der Waals tillståndsekvation. För små tätheter övergår Van der Waals ekvation i idealgaslagen.

Dessa kurvor är av följande form:



Van der Waals-lagen har en kritisk isoterm, som svarar mot den kritiska punkten. Denna isoterm kännetecknas av att den har en inflexionspunkt. Den kritiska punkten bestäms av att

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3} = 0, \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2Nk_B T}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} = 0. \quad (29)$$

Lösning av dessa ekvationer ger den kritiska punkterns koordinater som

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bk_B}, \quad V_c = 3Nb, \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (30)$$

Om dessa är experimentellt kända, kan parameterna a och b bestämmas!

Den fysikaliska innebörden av den kritiska punkten är att vid temperaturer och tryck högre än den kan man inte åtskilja mellan gas och vätska. Det latenta värmets för fastransitionen blir noll, och genom att fara omkring den kritiska punkten kan man kontinuerligt övergå från vätska till gas. För övrigt är materialets beteende komplicerat kring den kritiska punkten och fluktationerna kring jämvikt stora.

För vatten är $T_c = 374^\circ\text{C}$ och $P_c = 22.06\text{ MPa}$.

Van der Waals-lagen kan skrivas i en helt allmän form, genom att utnyttja dimensionslösa variabler:

$$T' = \frac{T}{T_c}, \quad P' = \frac{P}{P_c}; \quad V' = \frac{V}{V_c}. \quad (31)$$

Uttryckt med dimensionslösa variabler blir Van der Waals-lagen

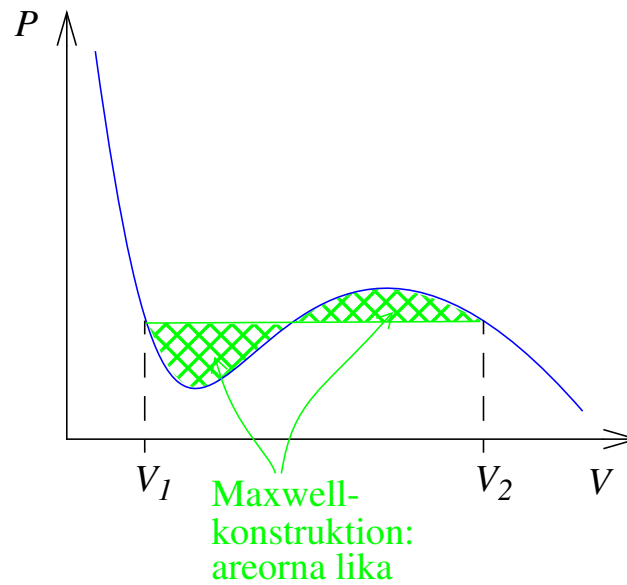
$$(P' + \frac{3}{V'^2})(3V' - 1) = 8T'. \quad (32)$$

Eftersom denna lag inte har några ämnesparametrar gäller den för alla gaser! Sådana tillstånd i olika system som har lika värden av P' , V' , T' kallas korresponderande tillstånd. Den allmänna versionen av Van der Waals-lagen kallas därför också lagen för korresponderande tillstånd.

För temperaturer under den kritiska temperaturen har Van der Waals lagens isotermer två extrema, ett minimum och ett maximum. Den del av en sådan isoterm som ligger mellan de två extremalpunkterna beskriver inte ett jämviktstillstånd, ty i detta område vore gasens kompressibilitet negativ:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \leq 0. \quad (33)$$

I detta område bör Van der Waals-isotermen därför ersättas med en horisontell rät linje, som beskriver jämvikt mellan vätska och gas.



Linjen bör dras så att den fria energin vid dess ändpunkt är oberoende av om den beräknas längs isothermen eller längs den räta linjen. Eller med andra ord bör de två areorna ritade i bilden ovan vara lika.

Längs en isoterm är ju $dT = 0$ så $dF = -SdT - PdV = -PdV$. Alltså:

$$F(V_2) = - \int_{\text{kurva}} PdV = - \int_{\text{rätlinje}} PdV \quad (34)$$

$$F(V_2)_{\text{kurva}} = F(V_1) - \int_{\text{kurva}} P dV \quad (35)$$

$$F(V_2)_{\text{rätlinje}} = F(V_1) - (V_2 - V_1)P; \quad (36)$$

Linjen bör då dragas så att

$$(V_2 - V_1)P = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (\text{kurva}). \quad (37)$$

Detta innebär att ytorna ovan och under kurvan bör vara lika stora!

Den rätta linjen representerar jämviktstillståndet!

Allt detta sammanfattas i följande bild:

