פיזיקה תרמית - תרגול 13

מעברי פאזה וקו-קיום

מה מאפיין מעבר פאזה? באופן פשטני, אנו יכולים לומר שבמעבר פאזה קיים גודל אקסטנסיבי שקופץ מערך אחד לאחר. למשל, באידוי, צפיפות המים משתנה באופן לא רציף. בקומה, גם האנטרופיה יכולה להשתנות באופן לא רציף. אלו הם בדיוק הנגזרות של פוטנציאל גיבס, שמתאים לתאר בדיוק מערכות המקיימות מעברי פאזה (שימו לב שמבין G, F, H, U רק ל- G יש את התכונה שהנגזרות שלה לפי 2 המשתנים הטבעיים, שתיהן גדלים אקסטנסיביים).

מעבר פאזה שיש בו קפיצה של נגזרת ראשונה של פוטנציאל תרמודינאמי נקרא מעבר פאזה מסדר ראשון. למשל, קפיצה ב- $V=\frac{\partial G}{\partial P}\Big|_{T,N}$ או קפיצה ב- $S=-\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{P,N}$.

מעברי הפאזה "הקלאסיים" (מוצק-נוזל, נוזל-גז) הם תמיד מעברים מסדר ראשון.

יש בטבע גם מעברים מסדרים גבוהים יותר, שבהם הנגזרת הראשונה של G רציפה, אך אי-הרציפות מופיעה בנגזרת גבוהה יותר. סדר הפאזה הוא סדר הנגזרת של G שבו מופיעה אי-הרציפות.

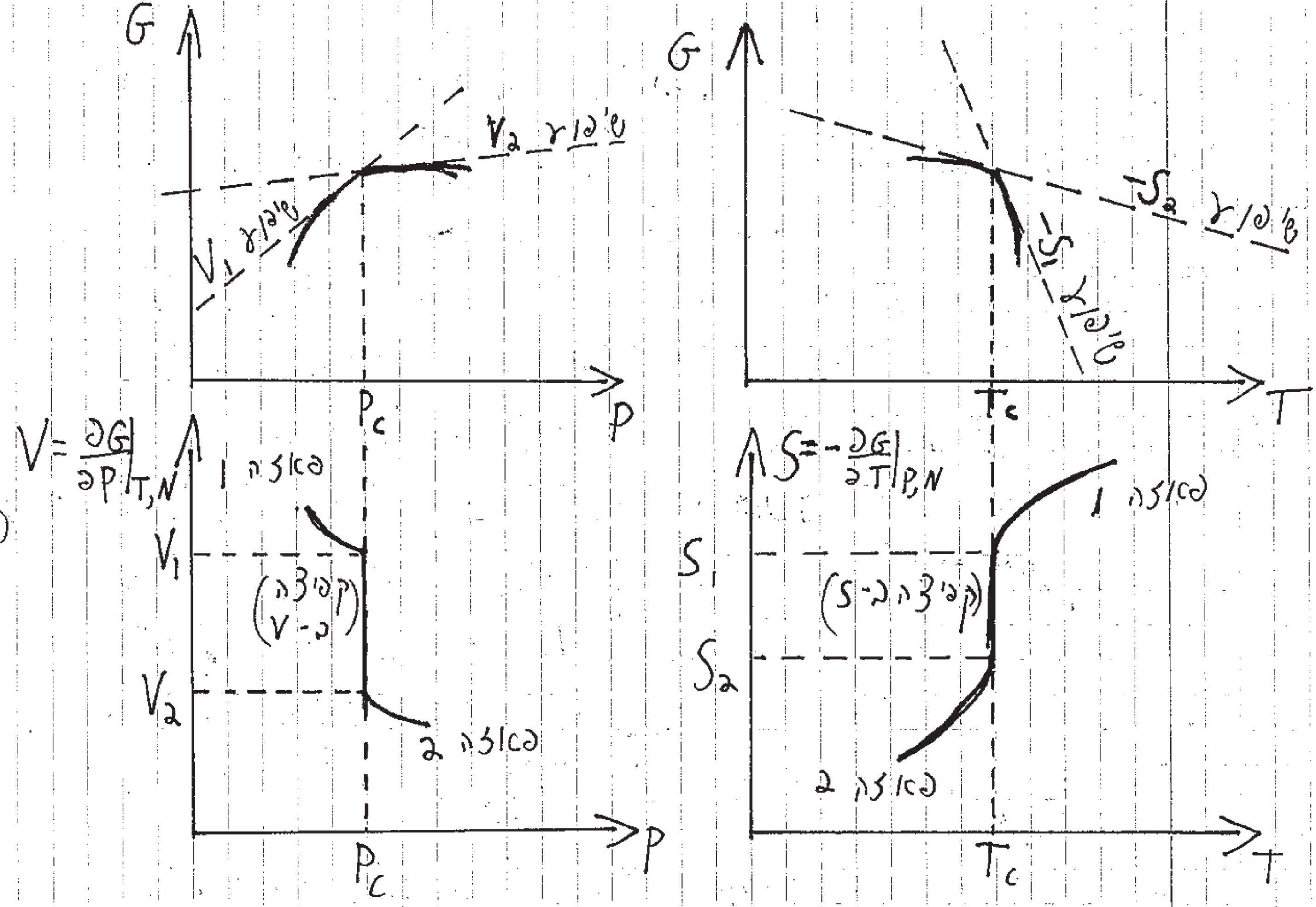
דוגמא ידועה: השינוי מנוזל רגיל ל"סופר-נוזל" (super-fluid) בהליום הוא מעבר פאזה מסדר שני!

נדון במול חומר שיש לו 2 צורות אפשריות. לכל צורה יש את פוטנציאל גיבס המתאים לה (הפוטנציאל הכימי שלה).

פוטנציאל גיבס הכולל הוא: $G = n_1 g_1 + n_2 g_2$ $(g_i \equiv \mu_i)$

כדי למצוא את מצב שיווי המשקל, נדרוש שפוטנציאל גיבס

יימצאו במינימום. מקל לצייר באופן סכימטי את פוטנציאל גיבס כפונקציה של הטמפרטורה בלחץ נתון, או לחילופין כפונקציה של הלחץ עבור טמפרטורה נתונה.



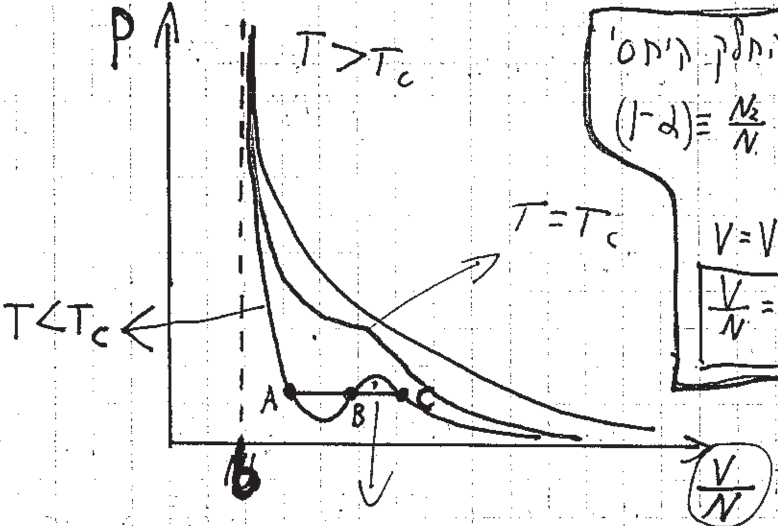
בפועל, המערכת תמיד תמצא על הענף הנמוך יותר באנרגיה (ומכיוון ש- $G=N\cdot\mu$, על הענף הנמוך יותר בפוטנציאל הכימי)
מעל טמפרטורה מסויימת כל החומר יהיה בצורה גזית ומתחת לטמפרטורה זו כל החומר יהיה בצורה נוזלית (כל זה בלחץ נתון). קיימת נקודה בה 2 הפאזות נמצאות במצב של קו-קיום. למשל, עבור מים בלחץ של $P = 1\,atm$, בטמפ' $T=100^\circ C$ (ציור 13). נרצה למצוא את אופי העקומות הללו

מתקיים: $\Delta G = g_1\Delta n_1 + g_2\Delta n_2 = (g_1 - g_2)\Delta n_1$, כלומר במינימום

$$\boxed{\mu_1 = \mu_2} \Longleftarrow g_1 = g_2 \Longleftarrow \Delta G = 0$$

שוויון הפוטנציאלים הכימיים

למשל, במישור PV ראינו איך נראות האיזותרמות עבור גז ואן-דר ואלס, ושיש טמפרטורה קריטית T_c כך שעבור $T>T_c$ הגז תמיד יציב, בכל לחץ ובכל נפח, ולא נקבל מעבר פאזה. עבור $T<T_c$ קיים אזור לא יציב ונקבל שם מעבר פאזה:



בפועל, נסמן $\alpha\equiv\frac{N_1}{N}$ החלק היחסי של החלקיקים בפאזה 1, וב- $(1-\alpha)\equiv\frac{N_2}{N}$ את שבר החלקיקים בפאזה 2.
כאשר $V=V_1$, $\alpha=1$ כאשר $V=V_2$ ו- $\alpha=0$ ובין לבין

$$\boxed{\frac{V}{N}=\alpha\cdot\frac{V_1}{N_1}+(1-\alpha)\frac{V_2}{N_2}}$$

נקבל אינטנסיבי'

בלחץ נתון, יש למערכת 3 פתרונות אפשריים עבור הנפח V. (כזכור, גם הטמפרטורה נתונה).

איך המערכת תדע באיזה נפח לבחור?
בפועל, המערכת תעבור מהנקודה A לנקודה C בלחץ קבוע.
הלחץ ייקבע לפי הדרישה לשוויון פוטנציאלים כימיים:

גיבס דוהם:

$$N d\mu - V dP + S dT = 0$$

$$\Downarrow$$

בטמפרטורה קבועה:

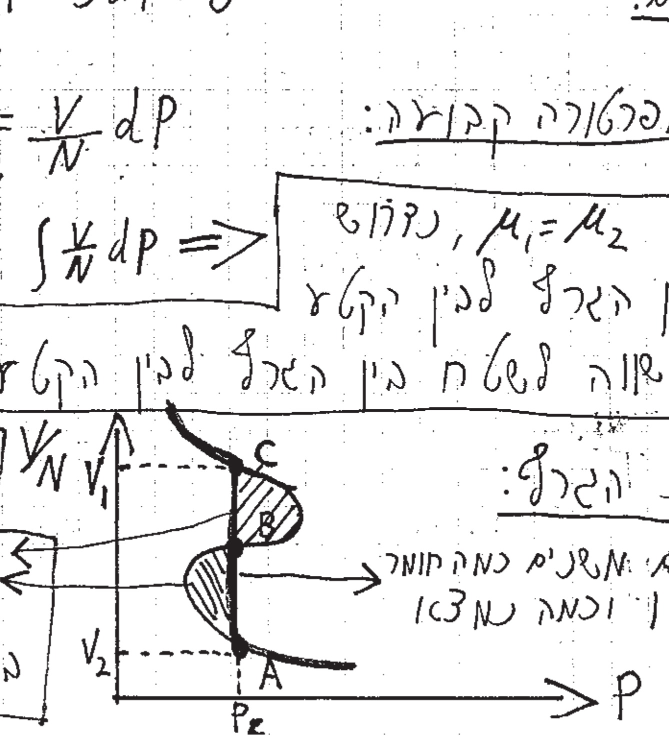
$$d\mu=\frac{V}{N}dP$$

$$\Downarrow$$

$$\mu=\int\frac{V}{N}dP \Rightarrow$$

כדי לקבל $\mu_1=\mu_2$, נדרוש שהשטח בין הגרף לבין הקטע AB יהיה שווה לשטח בין הגרף לבין הקטע BC

נהפוך את הגרף:

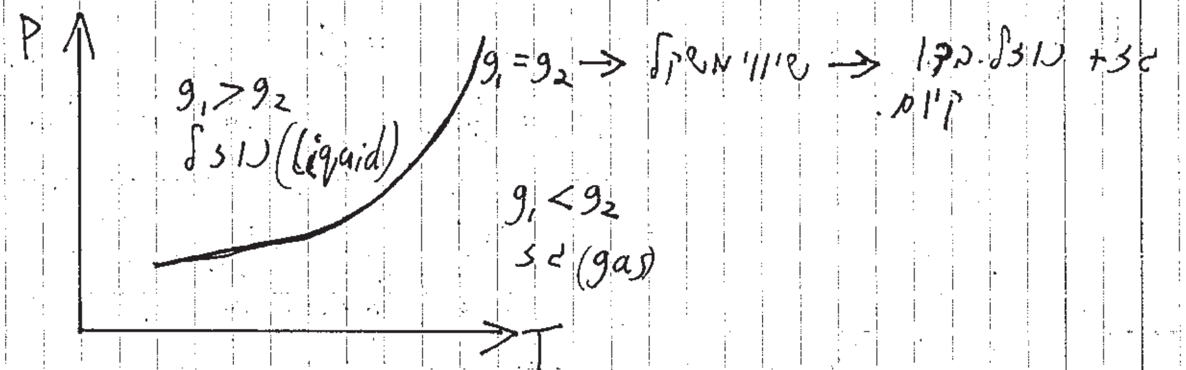


בניית מקסוול

שיוויון שטחים גורר שיוויון פוטנציאלים כימיים בשתי הפאזות.

כאן אנו בעצם משנים כמה חומר נמצא בפאזה 1 וכמה נמצא בפאזה 2.

נרצה גם לצייר את הגרף במישור P-T. נוכל להעריך את שני הפוטנציאלים הכימיים ולהשוות בכל נקודה את הפוטנציאלים ולהסיק באיזה פאזה יימצא החומר. נקבל עקומה שלאורכה יש שיוויון פוטנציאלים. מצדה האחד, כל החומר יימצא בפאזה אחת ומצידה השני, כל החומר בפאזה השנייה.



נבחר 2 נקודות קרובות זו לזו על העקומה. מאחר ובשתי הנקודות יש שיוויון בין הפוטנציאלים הכימיים, השינוי בכל אחד מהפוטנציאלים הכימיים בין 2 הנקודות זהה. לכן נסיק:

<u>לאורך עקומת שיווי המשקל:</u>

$$\Delta g_1 = \Delta g_2$$
$$\Downarrow$$
$$\Delta \mu_1 = \Delta \mu_2$$
$$\Downarrow \quad \leftarrow \text{גיבס דוהם}$$
$$-S_1 \Delta T + V_1 \Delta P = -S_2 \Delta T + V_2 \Delta P$$

<u>גדלים מולריים</u>

$$V = \frac{V}{N} \qquad S = \frac{S}{N}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \longrightarrow \boxed{\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{עקומת שיווי משקל}} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}}$$

זהו השיפוע של עקומת הדו-קיום. קיבלנו שבמעבר ממצב אחד למצב אחר יש שינוי באנטרופיה, כלומר <u>יש צריכת חום.</u>

זהו <u>החום הכמוס (למול)</u>. נסמן: $S_2 - S_1 = \frac{L_{1\to 2}}{T}$

ונקבל את משוואת קלאוזיוס-קלפיירון:

$$\boxed{\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{ש"מ}} = \frac{L_{1\to 2}}{T(V_2 - V_1)}}$$

מהו החום הזה?

כשאנו מאדים מים אנו מפרידים בין מולקולות הקשורות בקשרי ואן-דר-וואלס. במקום שהאנרגיה שאנו משקיעים תלך להעלאת הטמפרטורה היא הולכת להתרת קשרים אלה. כלומר נכנס חום למערכת, והטמפרטורה לא עולה. זהו החום הכמוס!

במעבר בין נוזל למוצק, לא תמיד השיפוע $\frac{dT}{dP}$ חיובי (למשל, במים השיפוע שלילי, ומים מתפשטים כשהם הופכים לקרח, מה שמכונה "האנומליה של המים") במעבר נוזל-גז, השיפוע תמיד חיובי.

<u>קונצנזוס</u>: נתון חום כמוס לאידוי מים $\sim 540\ \frac{cal}{gr}$.

נתון כי המסה המולארית של מים היא $M_w = 18\frac{gr}{mol}$.

המסה המולארית של אויר היא: $M_a = 29\frac{gr}{mol}$

בקירוב של <u>אטמוס פרה אדיאבטית</u>, באיזה גובה מעל פני הים תהיה טמפרטורת הרתיחה של המים $90^\circ c$?

<u>פתרון</u>:

ראינו בעבר (תרגול 8) שעבור אטמוספרה אדיאבטית:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{m\cdot g\ P}{k_B T} = -\frac{(N_a\cdot m)\cdot gP}{(N_a\ k_B)T} = -\frac{M_{air}\cdot g\cdot P}{RT}$$

מסה פר חלקיק   מסה פר מול

<u>מקלאוזיוס קלפירון</u>:
$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{l\to g}}{T(V_g - V_l)}$$

<u>נחלק את 2 המשוואות ונקבל</u>:
$$\frac{dT}{dz} = \frac{dP}{dz}\Big/\frac{dP}{dT} = -\frac{T(V_g-V_l)}{L_{l\to g}}\cdot\frac{gPM_{air}}{RT}$$

$$\boxed{\left.\frac{dT}{dz}\right|_{\text{מש"ו}} = -\frac{(V_g-V_l)}{L_{l\to g}}\cdot\frac{gPM_{air}}{RT}}$$

נניח (בדיוק) שהנפח המולארי של אדי מים גדול בהרבה מהנפח
המולארי של מים נוזליים $V_g \gg V_l$

כמו כן, נניח שאדי המים הם גז אידיאלי: $P\cdot V_g = RT$

כך נקבל:

$$\left.\frac{dT}{dz}\right|_{\text{נ״ש}} = -\frac{g M_{air}}{L_{l\to g}}\cdot T$$

$$\Downarrow$$

$$T(z) = T(0)\, e^{-\frac{M_{air} g}{L}\cdot z}$$

כידוע, בגובה $z=0$, בלחץ של $P_0 = 1atm$, טמפ' הרתיחה היא $T_0 = 100^\circ C$

לכן:

$$\boxed{T(z) \simeq 373\, e^{-\frac{M_{air} g}{L}\cdot z}}$$

החום הכמוס ניתן ביחידות של קלורי לגרם ונרצה להמיר את
זה ליחידות של ג'אול למול. כידוע $1_{calorie} \simeq 4.18 J$

ולכן: $L_{l\to g} \simeq 2260 \frac{J}{gr}$

כדי לקבל את החום הכמוס למול נכפיל במסה המולארית של המים:

$$L_{l\to g}\,(\text{פר מול}) \simeq 18\cdot 2260 \simeq 4.07\times 10^{4} \frac{J}{mol}$$

$$\boxed{L_{l\to g} \simeq 4.07\times 10^{11} \frac{erg}{mol}}$$

נציב את כל הגדלים ונקבל
שטמפ' הרתיחה

$T = 90^\circ C = 363^\circ K$

$\boxed{Z \simeq 3890\, m}$ באושר

עוד שאלה האנומליה של המים אומרת שבטווח טמפרטורות שבין 4-0 מעלות צלזיוס, מים מתפשטים כשהם מגיעים לנקודת הקיפאון. כלומר

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{ש"מ}} = \frac{L_{s\to l}}{T(V_l-V_s)} < 0 \Leftarrow V_s > V_l$$

לכן, ככל שנדחוס את המים (נעלה את הלחץ עליו), נוריד את נקודת הקיפאון.

איזה לחץ יש להפעיל על מים כדי להוריד את נקודת הקיפאון במעלה אחת (צלזיוס)? נתון כי הנפחים המולריים של מים וקרח הם: $V_l \simeq 1.0013\,\frac{cm^3}{gr}$ $V_s \simeq 1.0907\,\frac{cm^3}{gr}$. החום הכמוס שנצבר מקרח למים $L_{s\to l} \simeq 80\,\frac{cal}{gr}$.

פתרון נציב בקלאוזיוס קלפיירון ונקבל:

$$dT = \frac{T(V_l-V_s)\cdot dP}{L_{s\to l}} = \frac{-0.0894\,cm^3/gr}{(80\cdot 4.18\times10^7)\frac{erg}{gr}}\cdot 273\,°K\,dP = \frac{-dP}{1.37\times10^8\,\frac{erg}{cm^3}}$$

$$\Downarrow$$

$$dT = \frac{-dP}{137\times10^6\,\frac{erg}{cm^3\cdot°K}} = \frac{-dP}{137\times10^5\,\frac{J}{m^3\cdot°K}} = \frac{-dP}{137\times10^5\,\frac{Pa}{°K}} \simeq \frac{-dP}{137\,\frac{atm}{°K}}$$

ולכן יש להפעיל לחץ של 137 אטמוספרות כדי להוריד את טמפ' הקיפאון במעלה אחת.

דוגמא: נתונה בוכנה המכילה n מולים של מים הנמצאים
בשתי פאזות: אדים ונוזל. הפאזות נמצאות בש"מ זו עם
זו, בטמפ' $T_0 = 373K$ ולחץ $P_0 = 1atm$. נתון החום הכמוס
של מול אחד של מים למעבר פאזה גז-נוזל: $L \approx 40.68 \frac{kJ}{mol}$

א) מצמידים את הבוכנה לאמבט חום בטמפרטורה $T_0 + dT$
כאשר $dT \ll T_0$ מייצג שינוי אינפיניטסימלי בטמפרטורה.
באיזה שיעור עלינו לשנות את הלחץ על מנת שהפאזות
תישארנה בשיווי משקל זו עם זו? הניחו שנפח האדים גדול
בהרבה מנפח המים.

ב) הניחו כי אדי המים מתנהגים כגז אידיאלי. בהנחה
שמחממים את הבוכנה ובו זמנית משנים את הלחץ כפי
שתיארתם בסעיף הקודם, כתבו ביטוי דיפרנציאלי לשינוי
בנפח האדים כתלות בטמפרטורה בתהליך זה.

ג) קבלו כעת ביטוי מפורש לנפח האדים כתלות בטמפרטורה.

ד) מהו קיבול החום בתהליך זה?

ה) באיזה טמפרטורה (ולחץ) נקבל קיבול חום שלילי?

פתרון:

א) נתון כי המים נמצאות בש"מ בין הפאזות ב- T_0, P_0. אם
נשנה את הטמפרטורה, עלינו לשנות את הלחץ כך שנמשיך לאורך
עקומת שיווי המשקל, המקיימת את משוואת קלאוזיוס קלפיירון:

$$\boxed{\frac{dP}{dT}} = \frac{L}{T(V_g - V_l)} \approx \frac{L}{T \cdot V_g} = \frac{n \cdot L}{T(nV_g)} = \boxed{\frac{n \cdot L}{T \cdot V}}$$

נזניח את נפח הנוזל

ב) בתהליך הנתון, גם הטמפ' וגם הלחץ משתנים, ונרצה למצוא
את

$$\left.\frac{dV}{dT}\right|_{\text{ש"מ}}$$

$$\left.\frac{dV}{dT}\right|_{eq} = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P + \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T \cdot \left.\frac{dP}{dT}\right|_{eq} = \frac{nR}{P} - \frac{nRT}{P^2}\cdot\frac{nL}{TV} =$$

$V=\frac{nRT}{P}$ גז אידיאלי

$$= \frac{V}{T} - \frac{V^2}{T^2}\cdot\frac{L}{RV} = \boxed{V\left(\frac{1}{T}-\frac{L}{RT^2}\right) = \left.\frac{dV}{dT}\right|_{eq}}$$

(ג)

$$\frac{dv}{V} = \left(\frac{1}{T}-\frac{L}{RT^2}\right)dT$$

$$\Downarrow$$

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right) \quad , \quad V_{(T=T_0)} = V_0$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{V = V_0\cdot\left(\frac{T}{T_0}\right)\cdot \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]}$$

(ד) כדי לקבל את קיבול החום בתהליך הנתון, נרצה לחשב את הביטוי $T\frac{\partial S}{\partial T}$ כשהנגזרת היא לאורך עקומת שיווי המשקל:

$$C_{eq} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{eq} = T\left[\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P + \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_T}_{=-\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P \text{ (קשר מקסוול)}} \cdot \left.\frac{dP}{dT}\right|_{eq}\right] = C_P - T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P\cdot\left.\frac{dP}{dT}\right|_{eq} =$$

$$= C_P - \frac{nRT}{P}\cdot\frac{nL}{TV} = n\left[c_p - \frac{L}{T}\right] = n\,c_{eq}$$

קיבול חום מולרי (לפי מול)

קיבול החום (המולארי) בלחץ קבוע של אדי־מים בטמפ' של $\sim 370°K$ הוא $C_p \simeq 1.89\ \frac{J}{gr\cdot°K}$ והמסה המולארית של מים היא $M_w \simeq 18\ \frac{gr}{mol}$

$$\Rightarrow \boxed{C_{eq} \simeq} (18\cdot 1.89)\ \frac{J}{°K\cdot mol} - \frac{4.086\times10^4}{T}\ J/mol \simeq \boxed{34\ \frac{J}{°K\cdot mol} - \frac{4.086\times10^4}{T}\ J/mol}$$

(ה) שימו לב שעבור $T > 1,200°K$ $\quad C_{eq} > 0$

ואילו עבור $T < 1,200°K$ $\quad C_{eq} < 0$