

## 15. Stan równowagi pomiędzy fazami; równanie Clausiusa – Clapeyrona.

$$p, T - \text{const} \quad \Rightarrow \quad G = \min$$

Oznaczamy przez  $N_1$  liczbę cząsteczek substancji znajdujących się w fazie 1, a przez  $N_2$  liczbę cząsteczek substancji znajdujących się w postaci odpowiadającej fazie 2.

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}$$

Czy w stanie równowagi scharakteryzowanym określoną temperaturą  $T$  i ciśnieniem  $p$  będzie istnieć tylko faza 1, czy tylko faza 2, czy też będą mogły istnieć obie fazy równocześnie?

Ponieważ utrzymujemy stałe wartości temperatury  $T$  i ciśnienia  $p$ , więc na te pytania można odpowiedzieć badając całkowitą energię swobodną  $G$  układu.

$$G = \bar{E} - TS + pV = \min$$

$G = G_1 + G_2$ , gdzie  $G_1$  jest energią swobodną fazy 1, a  $G_2$  jest energią swobodną fazy 2.

W zadanej temperaturze i ciśnieniu średnia energia, entropia i objętość poszczególnych faz układu są proporcjonalne do dostępnej przestrzeni fazowej:

$$G_1 = N_1 g_1 \text{ i } G_2 = N_2 g_2$$

$g_i(T, p) \equiv$  **energia swobodna liczona na cząsteczkę  $i$ -tej fazy w określonej temperaturze  $T$  i przy ciśnieniu  $p$ .**

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2$$

Jeżeli obie fazy współistnieją w stanie równowagi, wartości  $N_1$  i  $N_2$  muszą być takie, by  $G$  było minimalne. Więc  $G$  musi pozostać stałe dla nieskończenie małych zmian  $N_1$  i  $N_2$ , a więc

$$dG = g_1 dN_1 + g_2 dN_2 = 0$$

$$dN_2 = -dN_1$$

$$\underbrace{(g_1 - g_2)}_{=0} dN_1 = 0$$

**Dla współistnienia dwóch faz w stanie równowagi**  $g_1 = g_2$ .

Jeżeli  $T$  i  $P$  są takie, że  $g_1 < g_2$ , to  $G$  ma minimalną wartość, o ile wszystkie cząsteczki substancji znajdują się w fazie 1, tak że  $G = Ng_1$ . Wtedy w stanie równowagi może istnieć tylko faza 1.

Jeżeli  $T$  i  $P$  są takie, że  $g_1 > g_2$ , to  $G$  ma wartość min., gdy wszystkie cząsteczki substancji są w fazie 2, tak że  $G = Ng_2$ . Wtedy tylko faza 2 może istnieć w stanie równowagi.

Natomiast, jeżeli  $T$  i  $P$  mają takie wartości, że  $g_1 = g_2$ , dowolna liczba  $N_1$  cząstek fazy 1 może współistnieć w stanie równowagi z  $N_2$  cząsteczkami.

Miejsce geometryczne punktów odpowiadających takim wartościom  $T$  i  $P$ , dla których  $g_1 = g_2$ , przedstawia *krzywa równowagi faz*, wzdłuż której obie fazy mogą współistnieć w stanie równowagi.

## Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$g_1 = g_2 \quad \Rightarrow \quad dg_1 = dg_2$$

$$dG = -SdT + Vdp \qquad dg_1 = \frac{dG_1}{N_1}$$

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dp \qquad dg_2 = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \qquad (s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta S^{mol}}{\Delta V^{mol}}$$

Zauważmy, że jeżeli mamy do czynienia z jakąś ilością substancji, złożoną np. z  $N$  cząstek, to zmianę entropii i objętości związaną z transformacją fazy można obliczyć jako:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Ponieważ przy zmianie stanu skupienia zachodzi także zmiana entropii, więc musi nastąpić pochłanianie ciepła. To utajone ciepło przemiany fazowej  $L_{12}$  określamy jako ciepło pochłonięte w przypadku, gdy określona ilość fazy 1 przechodzi w fazę 2, o ile obie fazy

współistnieją w stanie równowagi. Ponieważ proces zachodzi w stanie w temperaturze  $T$ , to równanie Clausiusa - Clapeyrona może być napisane w postaci

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V}$$

Na przykład: dla danej przemiany mierząc zależność temperatury przemiany od ciśnienia możemy określić ciepło przemiany