

PHYS-A0120 Termodynamiikka syksy 2022

Emppu Salonen

Viikko 6: faasimuutokset

maanantai 28.11. ja keskiviikko 30.11.

Aiheita tällä viikolla

- 6.1.1 Kemiallinen potentiaali (jatkoa)
- 6.1.2 Faasimuutoksista
- 6.1.3 pVT -kuvaaja
- 6.1.4 Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö
- 6.2.1 pV - ja pT -kuvaajat (faasidiagrammi)

6.1.1 Kemiallinen potentiaali

Kemiallinen potentiaali μ

Aiemmin määrittelimme kemiallisen potentiaalin $\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V}$

Ja entropian $S(U, V, n)$ kokonaisdifferentiaalın avulla voitiin 1. pääsääntö kirjoittaa lajennetussa muodossa

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

Tästä voidaan suoraan kirjoittaa $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$

Ja toisaalta Gibbsin ja Helmholtzin funktioiden differentiaalien avulla

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}$$

1. pääsääntö vielä kertaalleen

Yleistäen kaikille mahdollisille työn muodoille ja eri hiukkasten vaihdolle, voidaan nyt 1. pääsääntö kirjoittaa kaikkein yleisimmässä muodossaan:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i f_i d\chi_i + \sum_j \mu_j dn_j$$

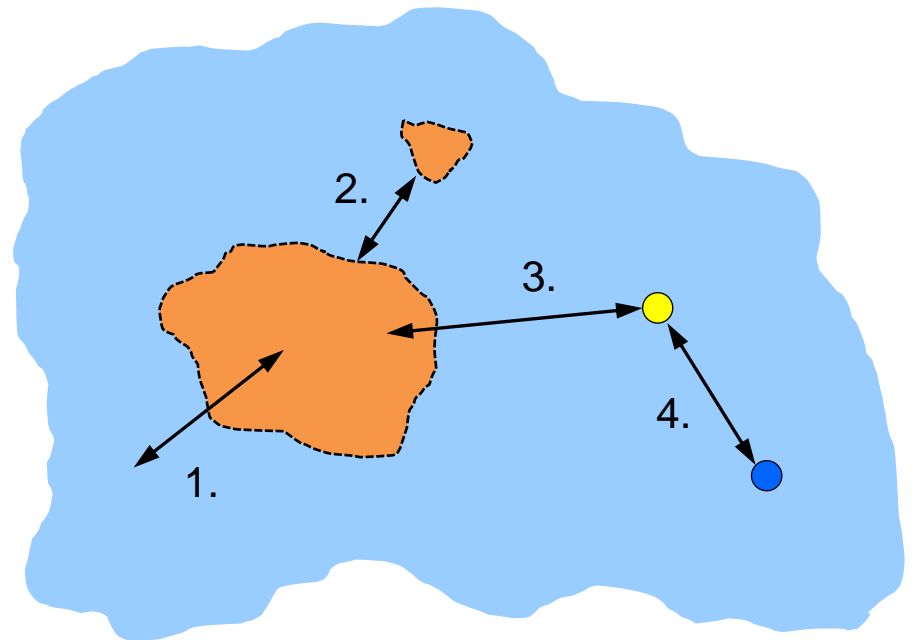
Kaikki muut työn laadut kuin tilavuuden muutostyö

Kaikkien mahdollisten hiukkastyypin j vaihto ympäristön kanssa

Missä kemiallista potentiaalia käytetään?

1. Faasimuutokset
 2. Aggregoituminen ("klimppiintyminen")
 3. Jakautuminen faasien välillä
 4. Kemialliset reaktiot
- ... ja monia muita

Kemiallinen potentiaali liittyy yleisesti ottaen kaikkiin prosesseihin, joissa hiukkaset (atomit, molekyylit, nanoklusterit jne.) muuttuvat toisiksi – kemiallisesti tai fysikaalisesti – tai joissa hiukkasten paikallinen ympäristö muuttuu (diffuusio, kulkeutuminen eri faasiin, faasimuutokset).



Ekstensiiviset ja intensiiviset suureet

Tarkastellaan termodynaamisia suureita sen suhteen miten ne muuttuvat jos systeemin kokoa skaalataan, mutta systeemi on paikallisesti edelleen muuttumattomassa tilassa.

Tilansuureita, jotka eivät muutu tässä skaalauksessa, kutsutaan **intensiiviseksi**. Tällaisia ovat mm. lämpötila, paine, kemiallinen potentiaali ja tiheys.

Tilansuureita, jotka puolestaan muuttuvat skaalauksessa, kutsutaan **ekstensiiviseksi**. Näitä ovat mm. tilavuus, ainemäärä, sisäenergia, entropia, entalpia, F ja G .

Tarkastellaan sitten erityisesti Gibbsin funktion $G(p, T, n)$ ekstensiivisyyttä. Gibbsin funktion kolmesta luonnollisesta muuttujasta kaksi ovat intensiivisiä (p ja T), kun taas ainemäärä on ekstensiivinen.

Gibbsin funktion ekstensiivisyys ja μ

Muodollisesti Gibbsin funktion ekstensiivisyys voidaan kirjoittaa (jossa λ on jokin systeemin koon skaalaustekijä)

$$G(p, T, \lambda n) = \lambda G(p, T, n)$$

Toisaalta aiemmin totesimme kemiallisen potentiaalin kuvaavan Gibbsin funktion muutosta, kun paine ja lämpötila pidetään vakioina:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$

Fun fact: valveutunut matemaatikko kutsuisi Gibbsin funktiota (ja kaikkia muita termodynamiikan ekstensiivisiä funktioita) tämän ehdon valossa 1. asteen homogeeniseksi funktioksi.

Yleisesti kemiallinen potentiaali on tilan**funktio**. Tällöin voisimme olettaa, että systeemin vaihtaessa hiukkasia ympäristön kanssa, Gibbsin funktion arvon muutos eli kemiallinen potentiaali vaihtelee hieman ainemäärän funktiona.

Gibbsin funktion ekstensiivisyys ja μ

Näin ei kuitenkaan ole! Jotta ekstensiivisyyden ehto toteutuisi aina (kts. edellinen sivu), on oltava, että juuri vakiopaineessa ja –lämpötilassa Gibbsin funktion arvon täytyy aina muuttua jollain tietyllä samalla arvolla $\mu(p, T)$!

Tällöin Gibbsin funktio voidaan kirjoittaa potollisen yksinkertaisessa muodossa

$$G = \mu n$$

Huom: Tämä nimenomainen muoto pätee vain yhden hiukkastyypin systeemille!

Hyödynnämme tätä tulosta pian faasimuutosten tarkastelussa.

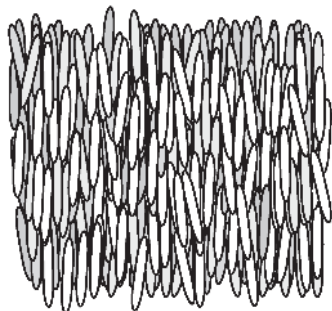
6.1.2 Faasimuutoksista

*Osaat selittää ja matemaattisesti ilmaista,
mitkä ovat yleiset ehdot faasitasapainolle.*

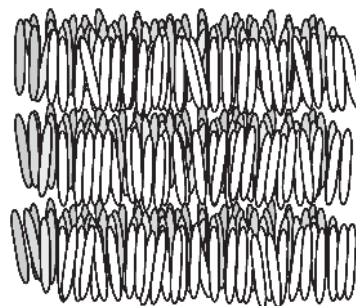
Faasi

Yleisesti ottaen faasi on homogeeninen systeemi (ts. keskimäärin samat fysikaaliset ominaisuudet jokaisessa tilavuusalkiossa), jota rajaa jonkinlainen pinta, jonka yli kuljettaessa fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat epäjatkovasti.

Esimerkiksi eri olomuotojen (kiinteä, neste, kaasu) välillä molaarinen ominaistilavuus, V/n , on yksi fysikaalinen ominaisuus, joka muuttuu kuljettaessa faasista toiseen.



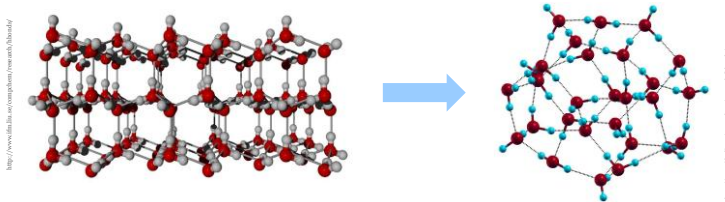
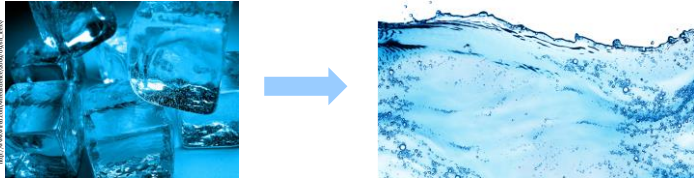
Nematic



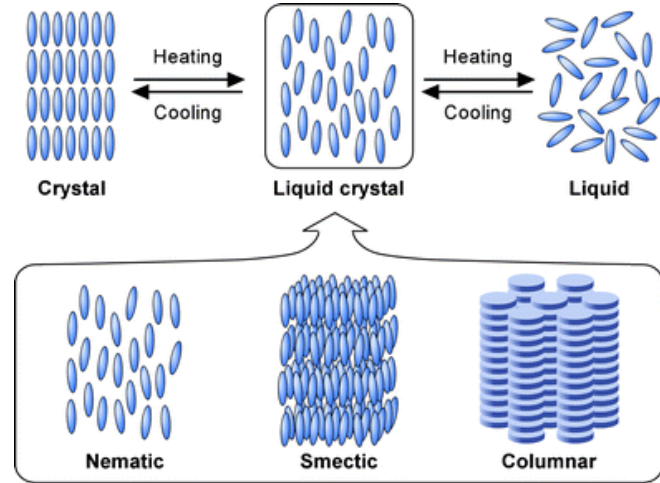
Smectic

Nestekiteiden tapauksessa molekyyläärinen järjestys (ja tätä kautta monet makroskooppiset ominaisuudet) muuttuvat faasista toiseen.

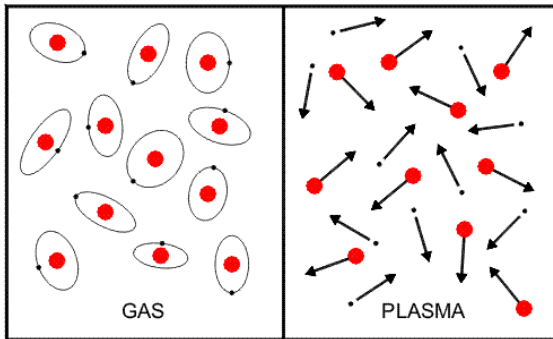
Esimerkkejä faasimuutoksista



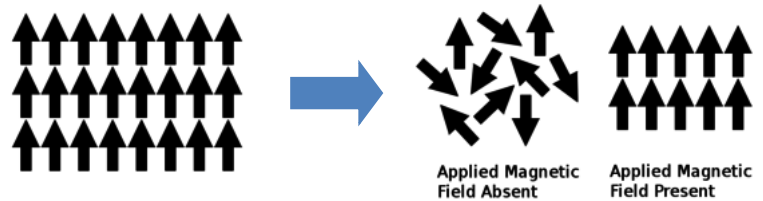
olomuodon muutokset



nestekidefaasien muodostuminen (symmetriarikko)

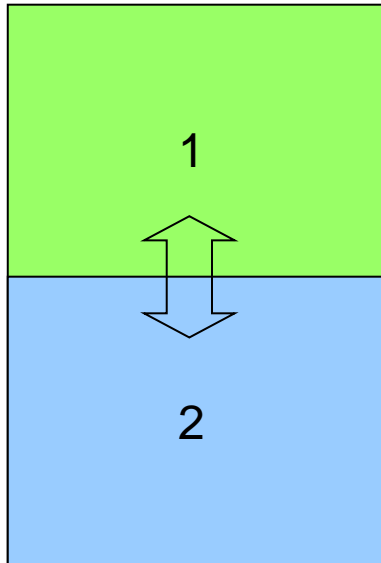


kaasun ionisoituminen plasmaksi



ferromagneettinen → paramagneettinen

Faasitasapaino



*Yksinkertainen tapaus:
systeemi, joka koostuu
kahdesta eri faasista 1 ja 2.
Tasapainossa systeemin
Gibbsin funktion arvo on
minimissään.*

$$dG_{\text{tot}} = \sum_{i=1,2} -S_i dT_i + p_i dV_i + \mu_i dn_i$$

Faasimuutokselle pisteessä (p, T) :

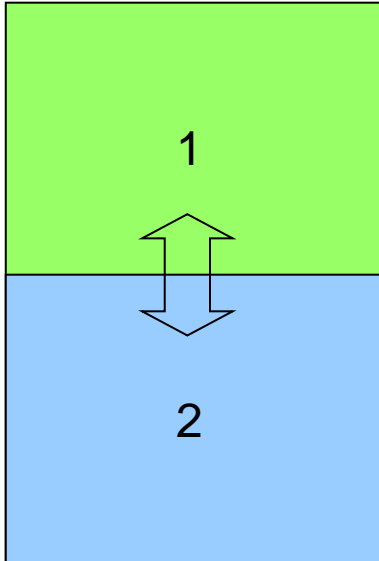
$$T_1 = T_2 ; dT_1 = dT_2 = 0$$

$$p_1 = p_2 ; dp_1 = dp_2 = 0$$

$$\Rightarrow dG_{\text{tot}} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

*Tasapainoehdot on jälleen suoraviivaista yleistää
useamman faasin tai systeemin eri osien välille.*

Faasitasapaino



Tasapainotilassa $dG_{\text{tot}} = 0$

Ja ainemäärän pysyessä vakiona $dn_2 = -dn_1$

$$\Rightarrow dG_{\text{tot}} = (\mu_1 - \mu_2)dn_1 = 0$$

Koska yllä olevan ehdon pitää toteutua kaikilla dn_1 ,
tasapainoehto on siis

$$\mu_1 = \mu_2$$

Jos esim. $\mu_1 < \mu_2$, niin hiukkasten siirtäminen faasista 2 faasiin 1 laskisi Gibbsin funktion arvoa. Tällöin systeemin termodynaaminen tasapainotila olisi sellainen, jossa kaikki hiukkaset ovat faasissa 1. **Yleisesti: spontaanissa muutoksessa hiukkaset virtaavat pienemmän kemiallisen potentiaalin suuntaan.**

Faasimuutosten klassinen luokittelu

Paul Ehrenfest (1933): luokitellaan faasimuutokset sen mukaan minkä asteen termodynaamisen potentiaalin (Gibbs, Helmholtz) derivaatoissa esiintyy epäjatkuvuuksia.

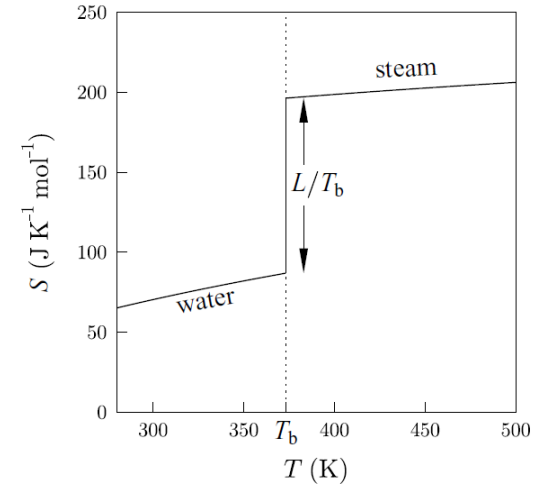
1. kertaluvun faasimuutos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu$$

↑
Tämän derivaatan pitää aina olla jatkuva faasimuutoksessa! (tasapainoehto)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V$$



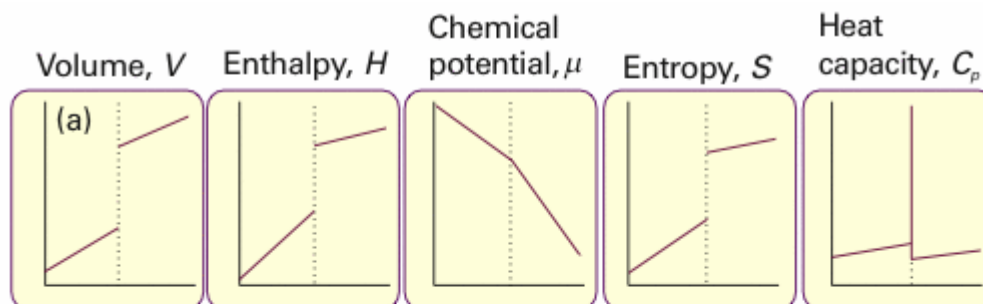
Epäjatkuvuus entropiassa tarkoittaa, että faasimuutokseen liittyy latentti lämpö!

Faasimuutosten klassinen luokittelu

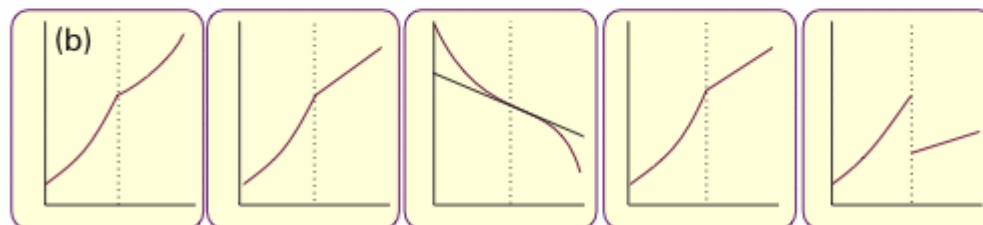
Jatkuvassa faasimuutoksessa
 (tai: 2. kertaluvun faasimuutoksissa)
 epäjatkuvuus on vasta 1. astetta
 yleisissä derivaatoissa

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,n} \quad \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} \right]_{T,n}$$

1. asteen faasimuutokset



Jatkuvat faasimuutokset



Moderni luokittelu

Ehrenfestin menetelmä antaa hyvän lähtökohdan luokittelulle, mutta (kompleksisten systeemien) faasimuutosten tutkimuksen edistyessä se on osoittautunut riittämättömäksi.

Moderni luokittelu jakaa faasimuutokset hyvin yksinkertaisella tavalla kahteen ryhmään:

- 1. asteen faasimuutoksiin liittyy latentti lämpö (ts. epäjatkuvuus entropiassa)
- Muussa tapauksessa faasimuutosta kutsutaan *jatkuvaksi*



Aalto University
School of Science

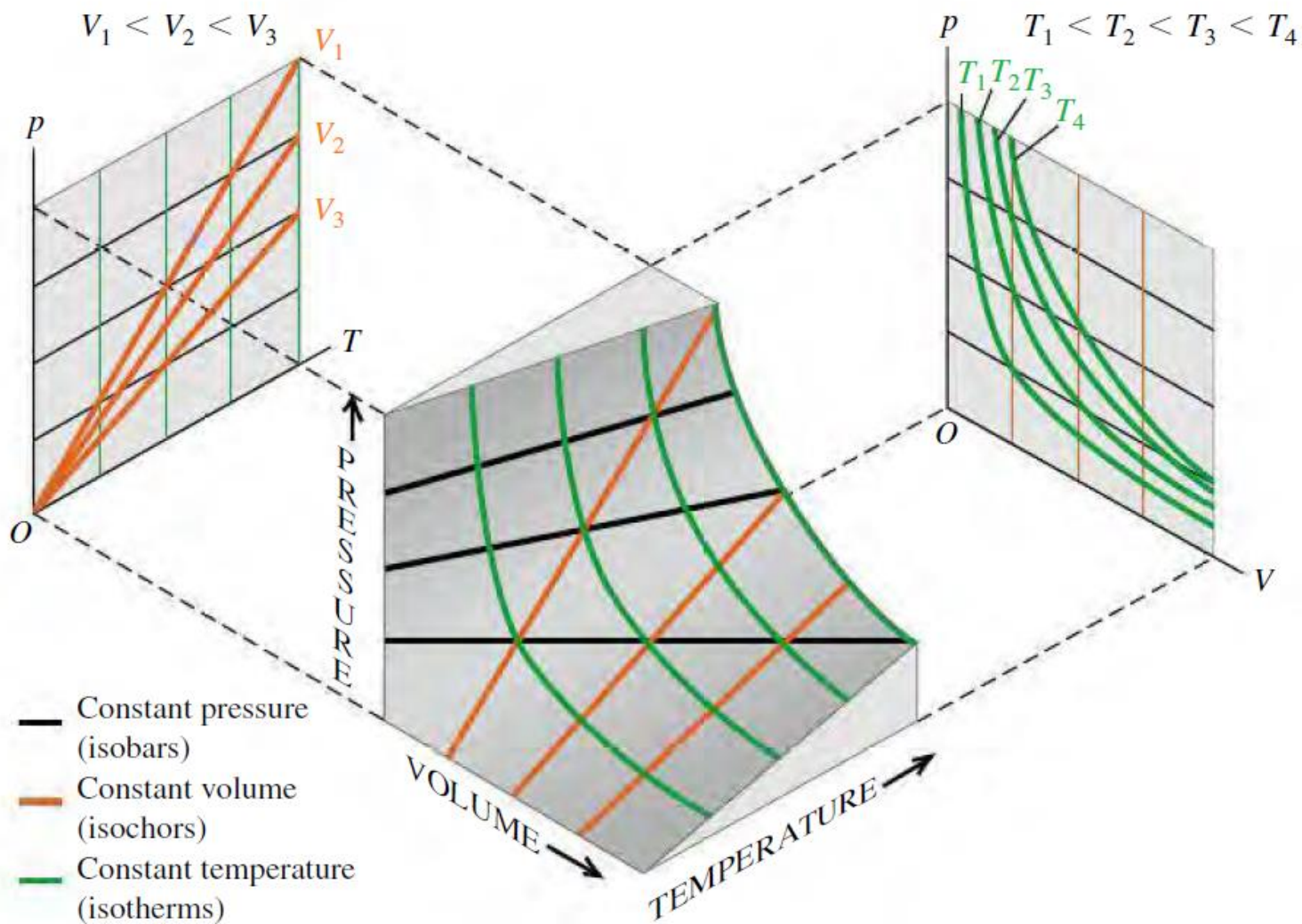
6.1.3 pVT -kuvaajat

Osaat tulkita pVT -faasikuvaajia yleisellä tasolla (faasialueet, koeksistenssialueet, kolmoispiste, kriittinen piste).

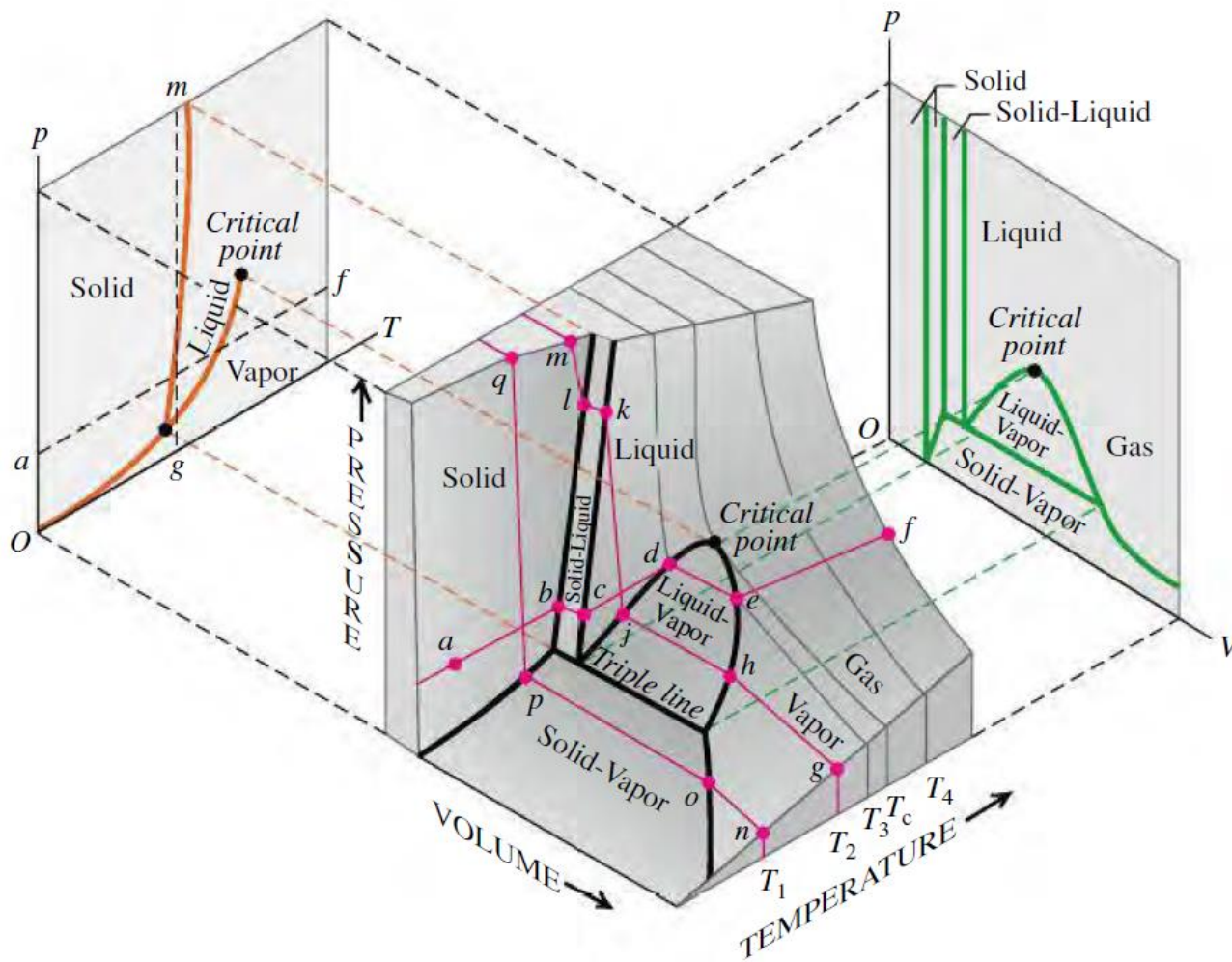


Aalto University
School of Science

pVT -kuvaaja: ideaalikaasu



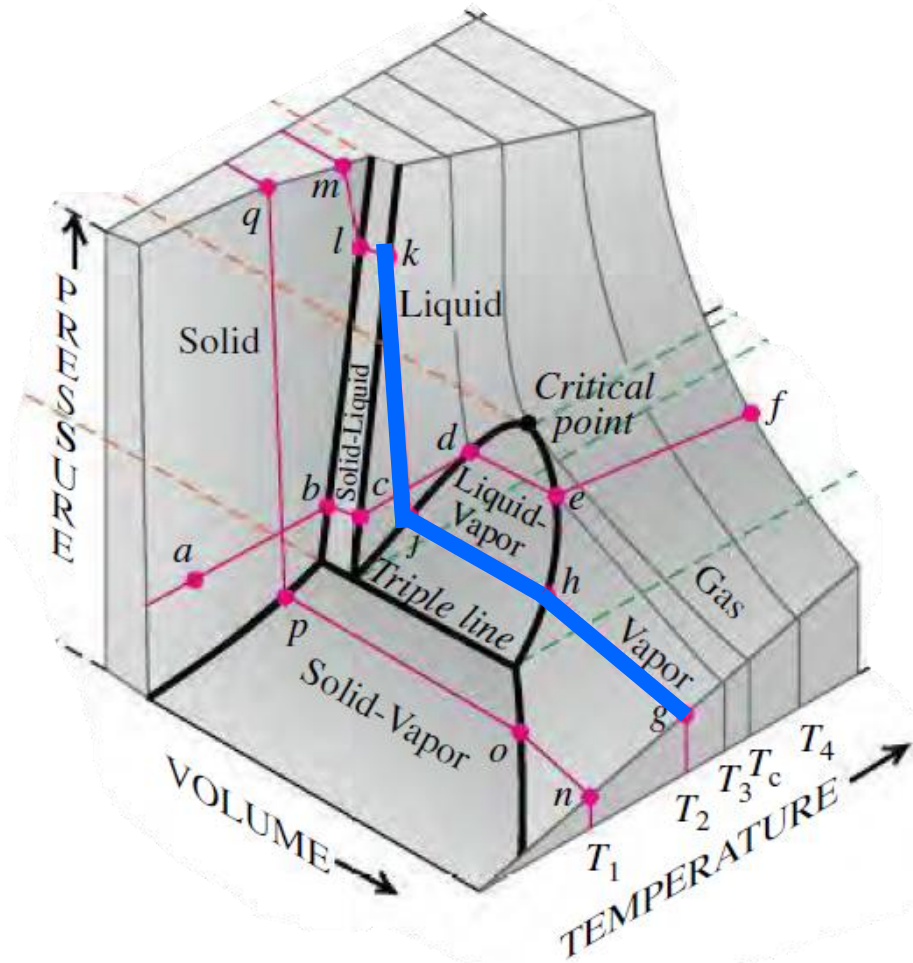
pVT -kuvaaja: yksinkertainen aine



Tietyllä ainemäärällä pVT -pinta on tilanyhtälön esitys; jokainen pinnan piste on systeemin mahdollinen termodynaaminen tila.

pVT -pinnan voi myös mieltää eri olomuotojen Gibbsin funktion pintojen alimmaksi "verhopinnaksi". Kussakin pisteessä alhaisimman Gibbsin funktion arvon omaava olomuoto on termodynaamisesti stabiilein.

pVT -kuvaaja



Huomaa, että tässä tarkastelussa kaikki olomuodon muutokset saadaan aikaan systeemiä puristamalla tai laajentamalla.

Tarkastellaan aineen puristamista tiettyä isotermiä pitkin (**ghjk**).

Pisteessä **g** höyry on systeemin termodynaamisesti stabiilein olomuoto. Höyryn sanotaan olevan *alikylläistä*.

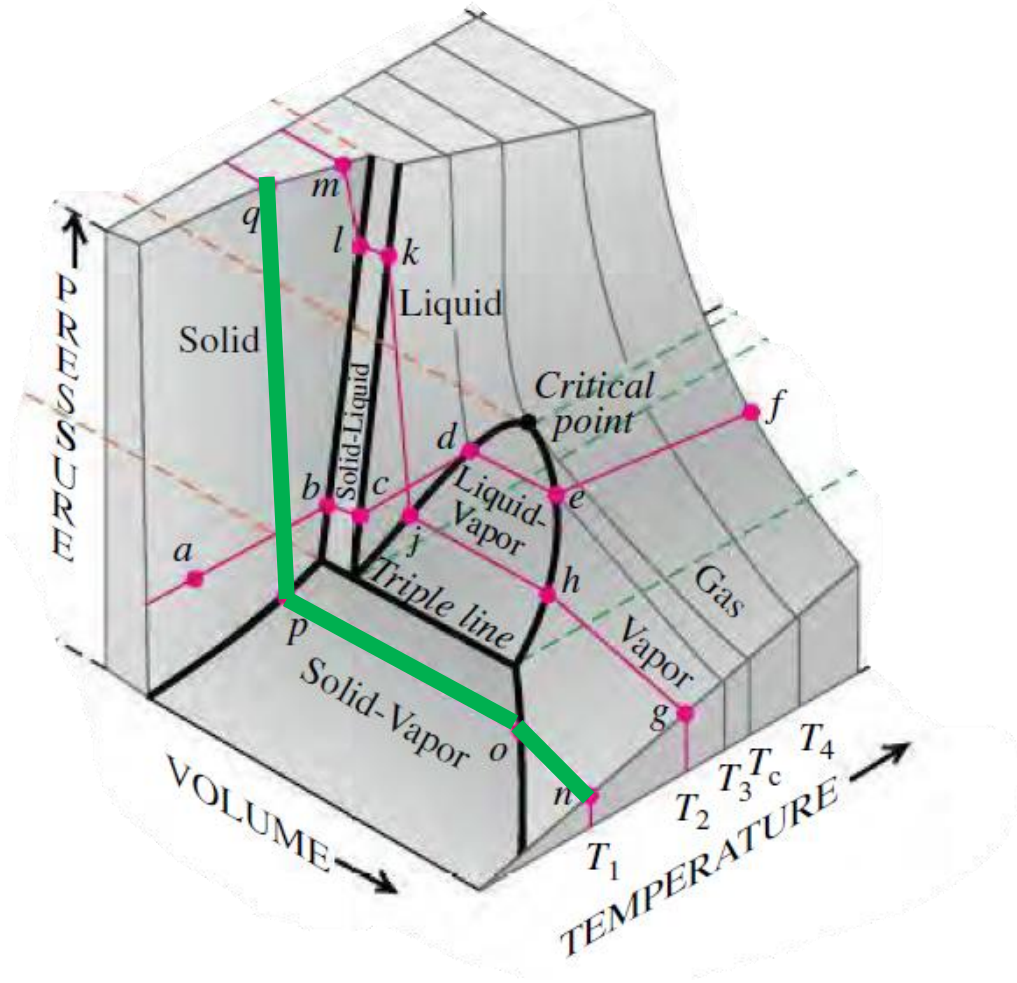
Pisteessä **h** höyry ja neste ovat termodynaamisessa tasapainossa. Höyryn sanotaan olevan kylläistä ja koko välillä **hj koeksistenssialueella** höyryn paine on vakio, *höyrynpaine* (tai pidemmin: *kylläisen höyryn paine*).

Puristettaessa systeemiä lisää, osa höyrystä alkaa tiivistyä (kondensoitua) nesteeksi. Systeemin paine ja lämpötila pysyvät vakioina, mutta kokonaistilavuus pienenee.

Lopulta pisteessä **j** saavutetaan raja, jonka alapuolella neste on höyryä stabiilimpi olomuoto. Systeemin puristaminen edelleen vaatii nyt todella suuren paineen nesteen erittäin huonon kokoonpuristuvuuden vuoksi.

Pisteessä **k** saavutetaan sulamispiste, jossa nyt kiinteä ja nestemäinen olomuoto ovat vuorostaan tasapainossa.

pVT -kuvaaja

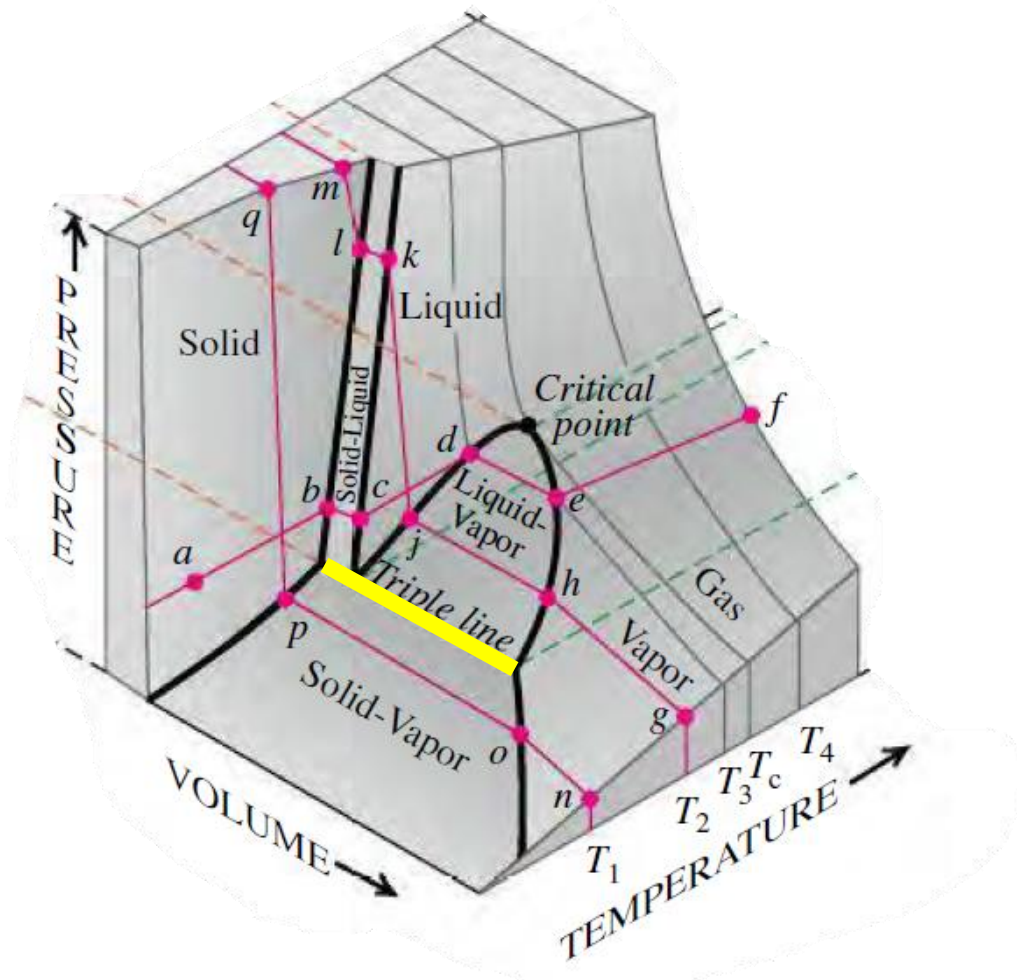


Kyllin alhaisilla lämpötiloilla on mahdollista, että alunperin höyrynä olevan systeemin (n) puristaminen johtaa termodynaamiseen tasapainoon höyryn ja kiintään olomuodon välillä (op). Tällöin siis nestemäisen olomuodon Gibbsin funktion arvo on kumpaakin muuta olomuotoa suurempi.

Välillä op koeksistenssialueella tapahtuu *härmistyminen* (engl. *deposition*), höyryn muuttuminen suoraan kiinteäksi kulkematta nestemäisen olomuodon kautta.

Vastakkaiseen suuntaan koeksistenssialuetta kuljettaessa puhutaan *sublimaatiosta*. Ilmiö on kaikille tuttu kiinteän hiilidioksidin ('kuivajää') muuttumisesta suoraan höyryksi huoneenlämmössä.

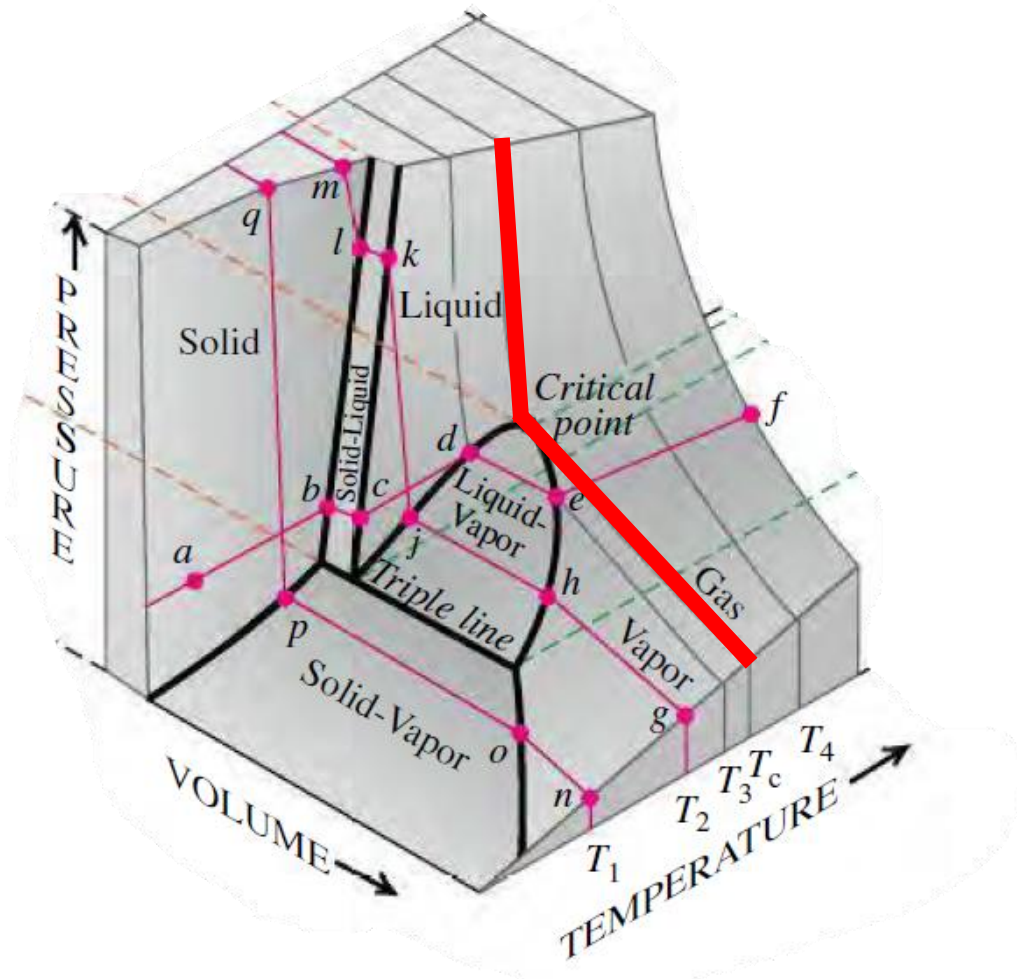
pVT -kuvaaja



Kahden edellä käsitellyn koeksistenssialueen välistä löytyy **kolmoisviiva**, tiettyä painetta ja lämpötilaa vastaava koeksistenssialue, jossa kaikki kolme olomuotoa ovat keskenään termodynaamisessa tasapainossa.

Aiemmin kurssilla puhuimme kelvinasteikon vanhan mittausstandardin vertailupisteestä, puhtaan veden kolmoispisteestä. Tällä tarkoitettiin juuri veden kolmoisviivan paineen ja lämpötilan arvoja – kolmoisviivan projektio myöhemmin käsiteltävään pT -kuvaajan kun nimittäin on piste.

pVT-kuvaaja



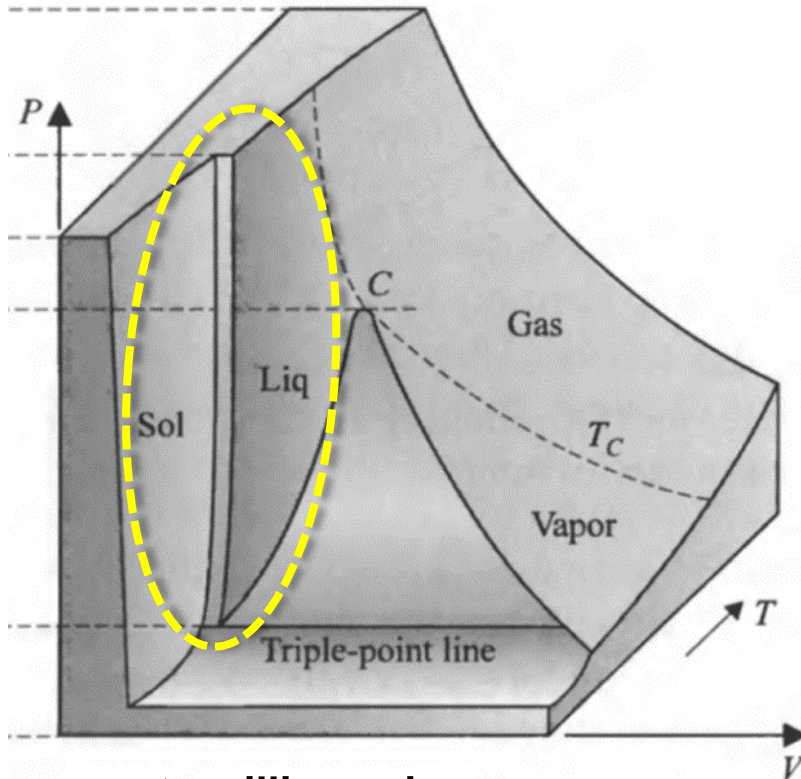
Kierroksemme päättää **kriittisen pisteen** huomioiminen. Kuvaajasta huomataan, että korkeammilla lämpötiloilla höyryn ja nesteen koeksistenssialue kapenee tilavuuden suhteen. Tämä siis tarkoittaa sitä, että puhtaan höyryn ja nesteen ominaistilavuudet lähenevät toisiaan lämpötilan noustessa.

Lopulta saavutetaan **kriittinen lämpötila**, jossa edellä mainittujen olomuotojen ominaistilavuudet ovat samat. Tämän lämpötilan yläpuolella neste ja höyry ovat keskenään tunnistamattomia – systeemin ominaisuudet muuttuvat ilman epäjatkuvuuksia eri paineen ja tilavuuden arvoilla.

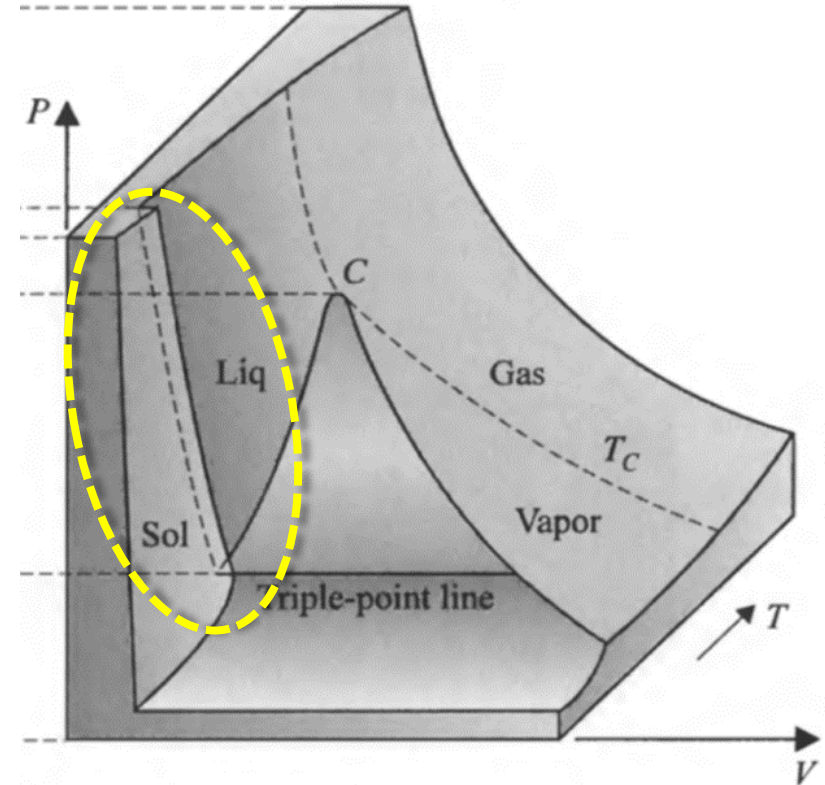
Huom! Termodynamiikan kielessä termi 'kaasu' (gas) on usein varattu kuvaamaan höyryä, jonka lämpötila on yli kriittisen lämpötilan.

(Ei siitä kuitenkaan kukaan sinua oikeasti sakota, jos käytät termiä kaasu myös alhaisemman lämpötilan höyryille...)

pVT -kuvaaja



tyypillinen aine

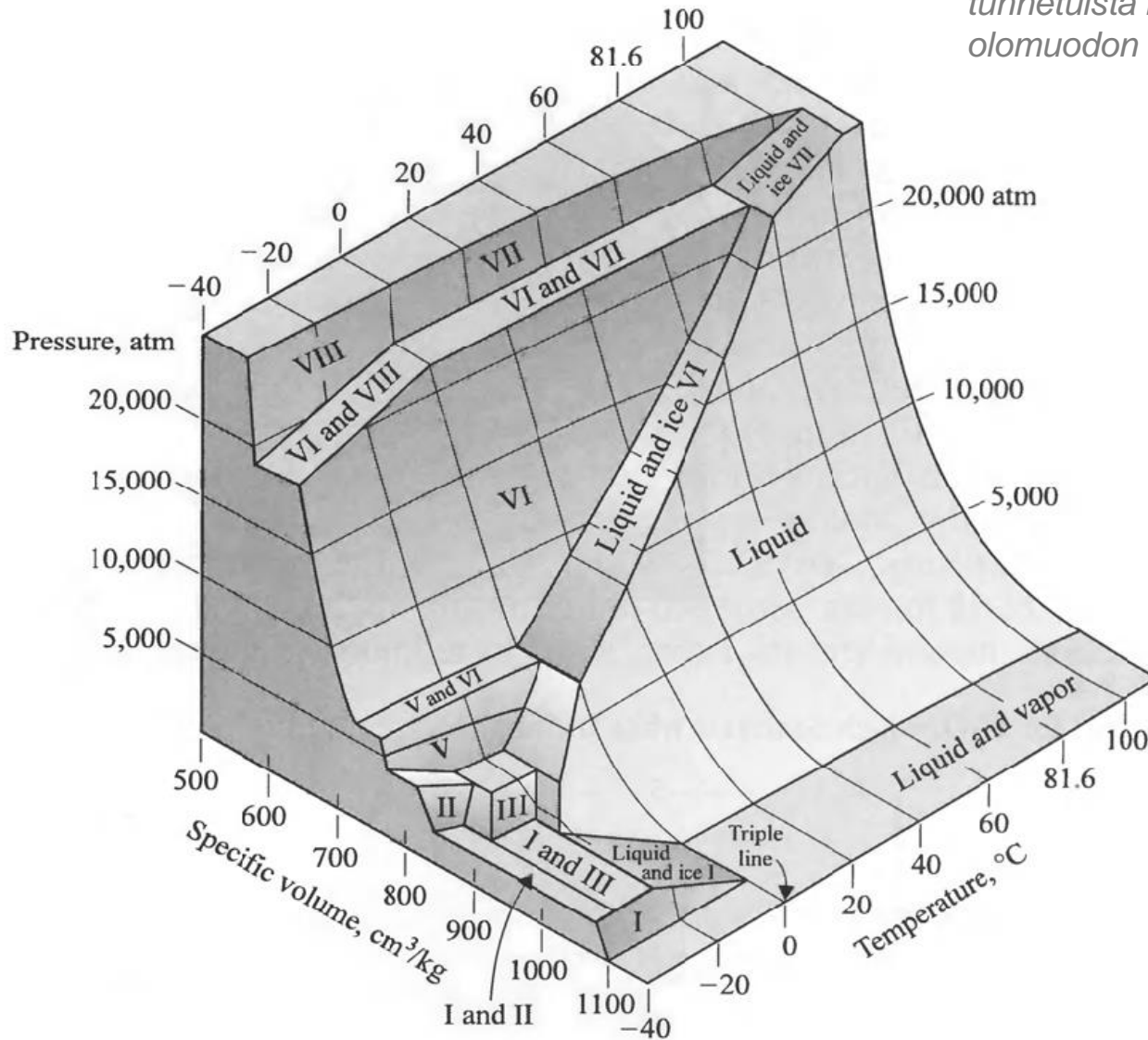


vesi

Tyypillisesti aine laajenee sulaessaan. Vesi puolestaan laajenee jäätyessään, johtuen sen muodostamista vetysidoksista. (Pro tip: selvittäessä syytä veden siihen-ja-siihen anomaaliseen ominaisuuteen, hyvä ensimmäinen arvaus on '3D vetysidosrakenne').

Veden pVT -kuvaaja

Huom! Tässä vain osa veden tunnetuista kiinteän olomuodon faaseista (I – VIII).



6.1.4 Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö

Osaat johtaa Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälön ja soveltaa sitä pT -faasirajojen määrittämiseksi.

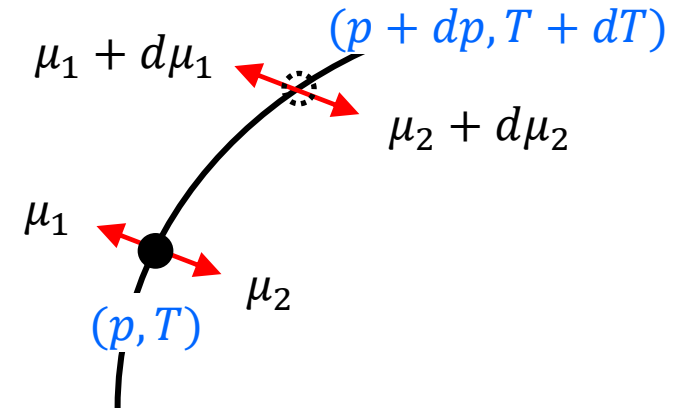
Faasien koeksistenssiraja

Tarkastellaan ainetta kahden faasin koeksistenssirajalla eli pT -käyrällä, jonka jokaisessa pisteessä faasit ovat termodynaamisessa tasapainossa keskenään. Tuttuna esimerkkinä tästä olomuotoihin liittyvät sulamis- ja höyrystymiskäyrät.

Kemiallisen tasapainon ehdon mukaan aineen kemiallisen potentiaalin arvot kummankin faasin suhteen ovat koeksistenssikäyrällä samat, $\mu_1 = \mu_2$.

Liikutaan sitten pieni matka $(p, T) \rightarrow (p + dp, T + dT)$ koeksistenssikäyrää pitkin. Nyt jotta kemiallisen tasapainon ehto olisi edelleen voimassa, tulee olla $d\mu_1 = d\mu_2$.

Haluamme nyt selvittää miten kemiallinen potentiaali μ yleisesti riippuu systeemin paineesta ja lämpötilasta.



Gibbsin ja Duhemin yhtälö

Yleisesti Gibbsin funktion differentiaali (yhden hiukkastyypin tapauksessa)

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

Toisaalta G :n ekstensiivisyyden perusteella johdetun muodon, $G = \mu n$, mukaisesti

$$dG = d(\mu n) = \mu dn + n d\mu$$

Gibbsin funktion differentiaalien täytyy olla samat, joten saamme yhtälön

$$n d\mu = -SdT + Vdp$$

Ja jakamalla puolittain ainemäärällä saamme nk. **Gibbsin ja Duhemin yhtälön**

$$d\mu = -s dT + v dp$$

Jossa molaariset ominaisarvot

$$s = \frac{S}{n} \quad v = \frac{V}{n}$$

Gibbsin funktion ekstensiivisyydestä seuraa siis, että intensiiviset suureet μ, p, T eivät olet toisistaan riippumattomia!

(Sama tulos voidaan myös johtaa esim. sisäenergian ekstensiivisyyden avulla.)

Takaisin koeksistenssirajalle

Palataan sitten faasien väliseen tasapainoehtoon koeksistenssirajalla. Nyt Gibbsin ja Duhemin yhtälön mukaisesti voimme kirjoittaa aineen kemiallisen potentiaalin muutoksille faasissa 1 ja 2

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

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

Tasapainoehdosta $d\mu_1 = d\mu_2$ seuraa siten suoraan

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

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

Ja lopulta saamme paineen ja lämpötilan muutosten välille yhtälön

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex}} = \frac{(s_2 - s_1)}{(v_2 - v_1)} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

Tässä alaindeksi 'koex' on muistuttamassa meille, että johtamamme yhtälö on voimassa vain faasikoeksistenssirajalla!

Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö

Koska faasimuutokseen liittyvä entropian muutos tapahtuu isotermisesti ja prosessi on palautuva, voimme kirjoittaa yhtälön entropian muutoksen ja faasimuutokseen liittyvän latentin lämmön välille yhtälön

$$T\Delta S = L$$

Sijoittamalla tämä lopulta edellisellä sivulla johdettuun yhtälöön, saamme lopulta **Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälön**

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex}} = \frac{\ell}{T\Delta v} = \frac{L}{T\Delta V}$$

$$L = n\ell$$

$$T\Delta s = \ell$$

$$\Delta V = n\Delta v$$

Yhtälön soveltamisessa harjoituksissa valitse tehtävään sopiva muoto: joko suoraan systeemiin viittavat L , ΔV tai vaihtoehtoisesti molaariset tai massakohtaiset ominaisarvot.

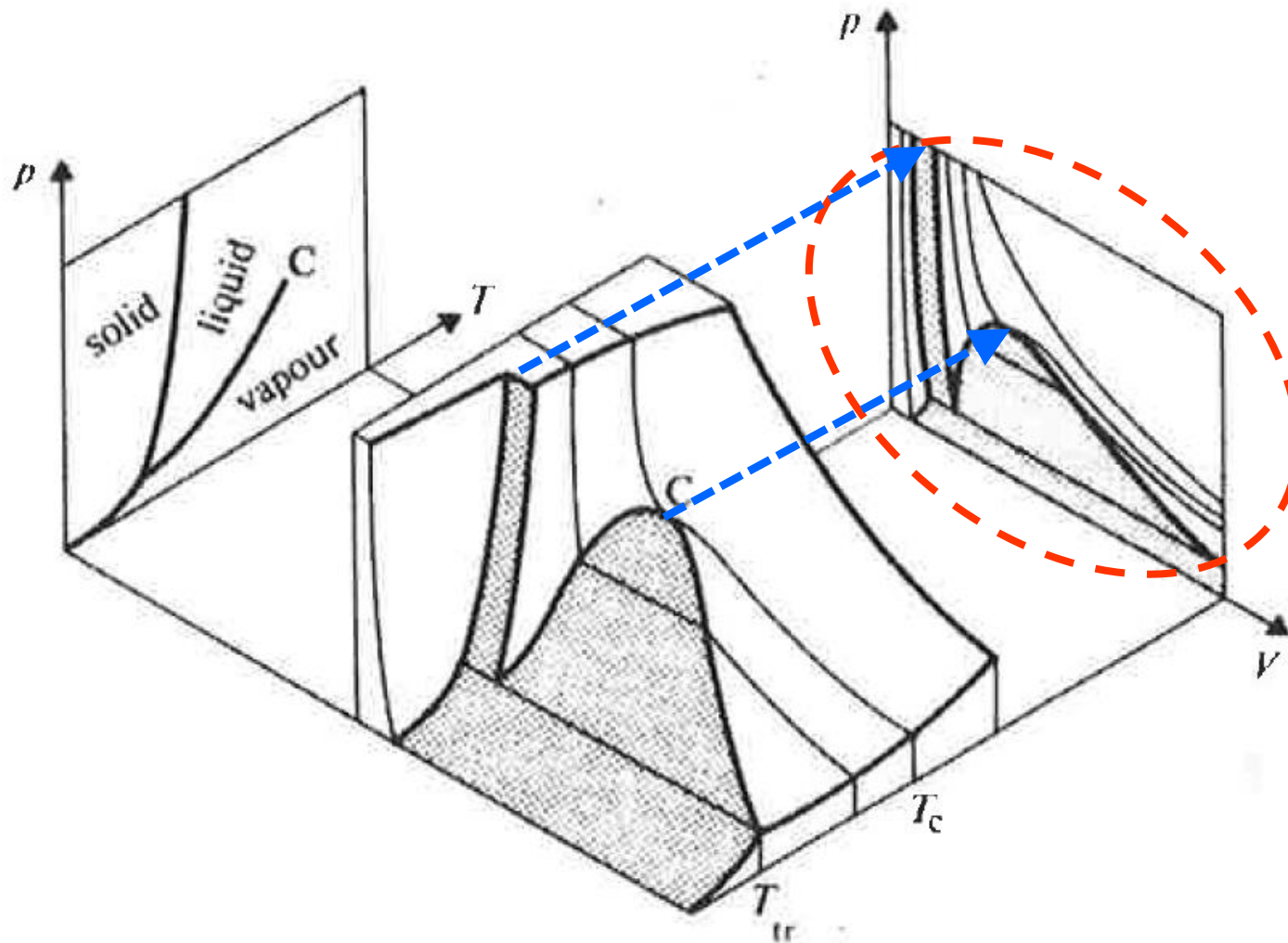


Aalto University
School of Science

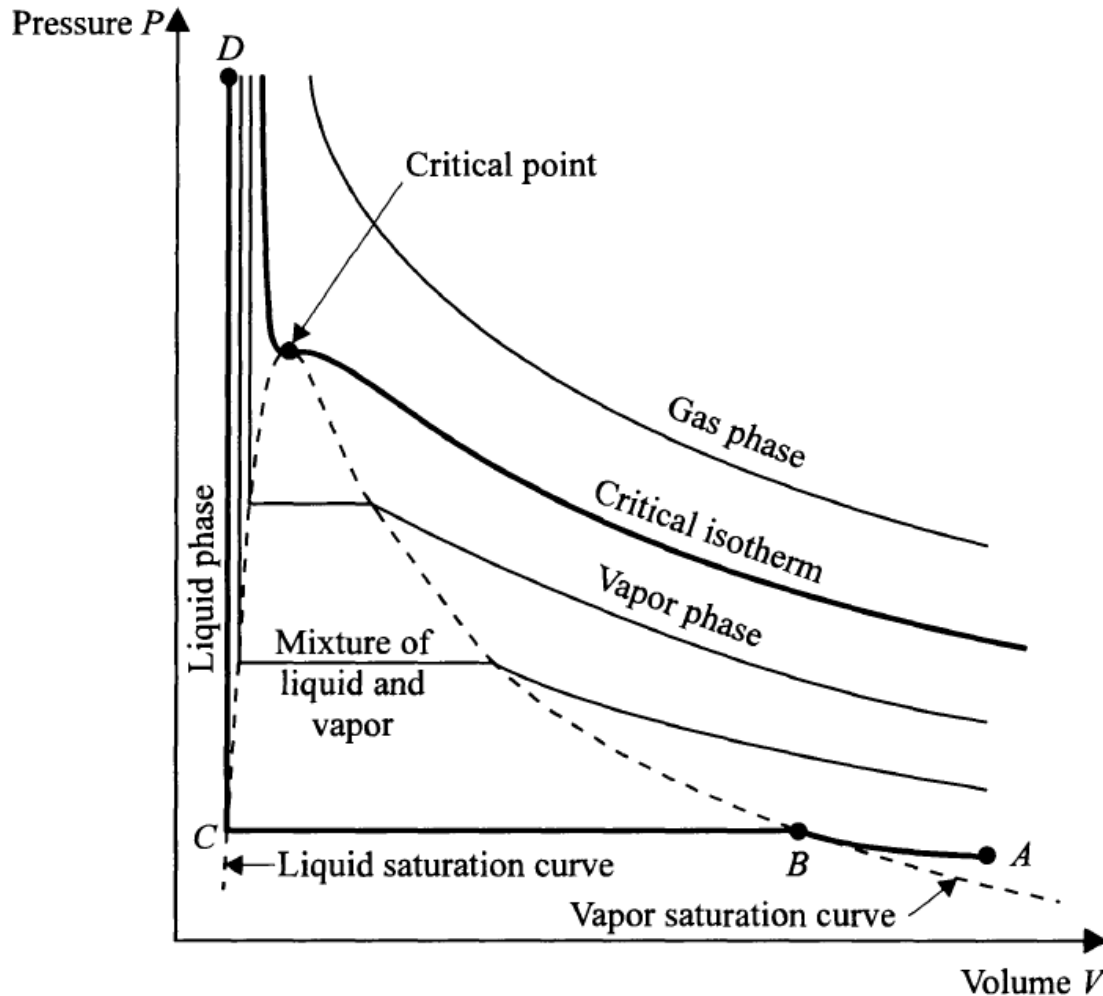
6.2.1 pV - ja pT -kuvaajat

Osaat tulkita pV - ja pT -faasikuvaajia yleisellä tasolla (faasialueet, koeksistenssialueet, kolmoispiste, kriittinen piste).

$pVT \rightarrow pV$



pV -kuvaaja



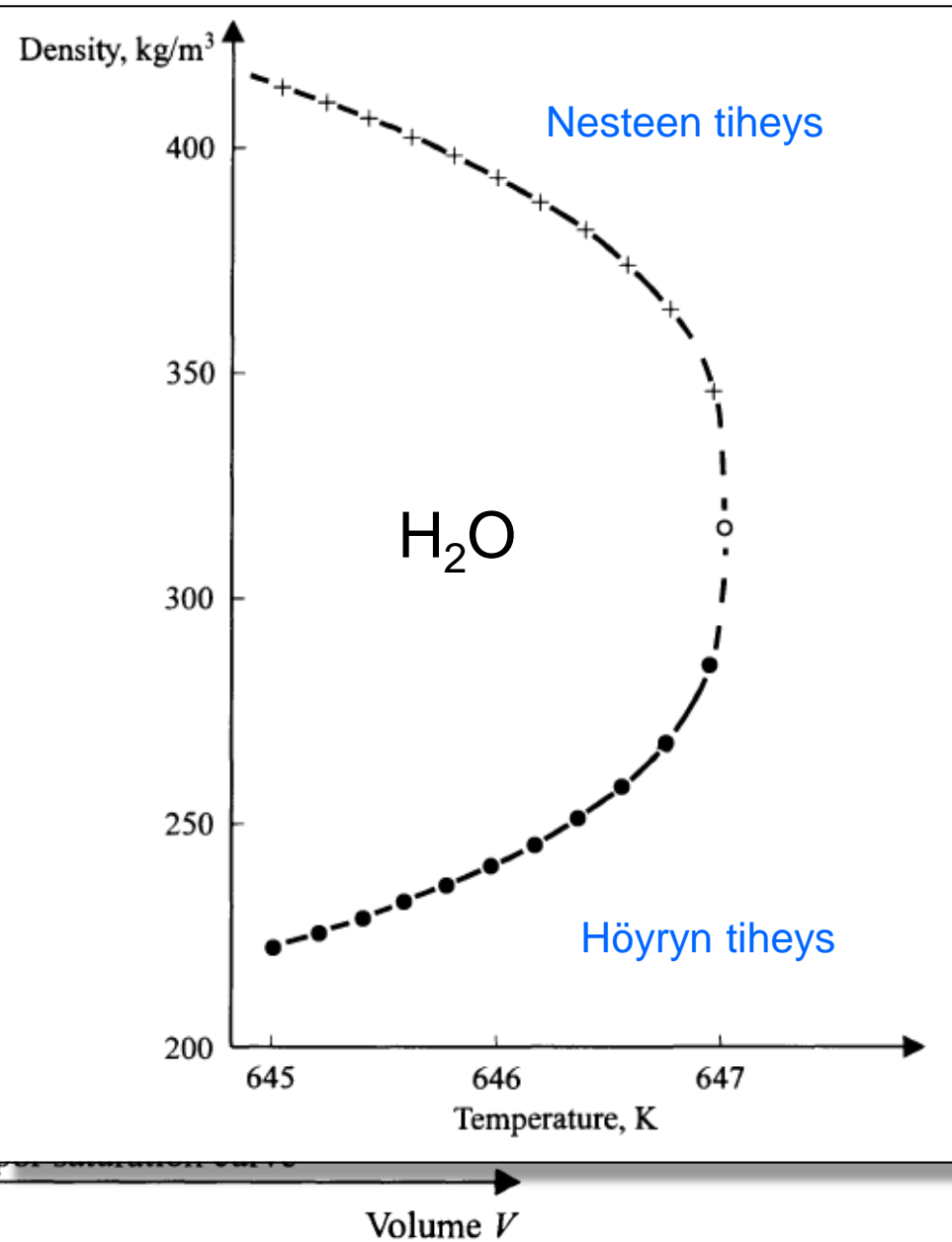
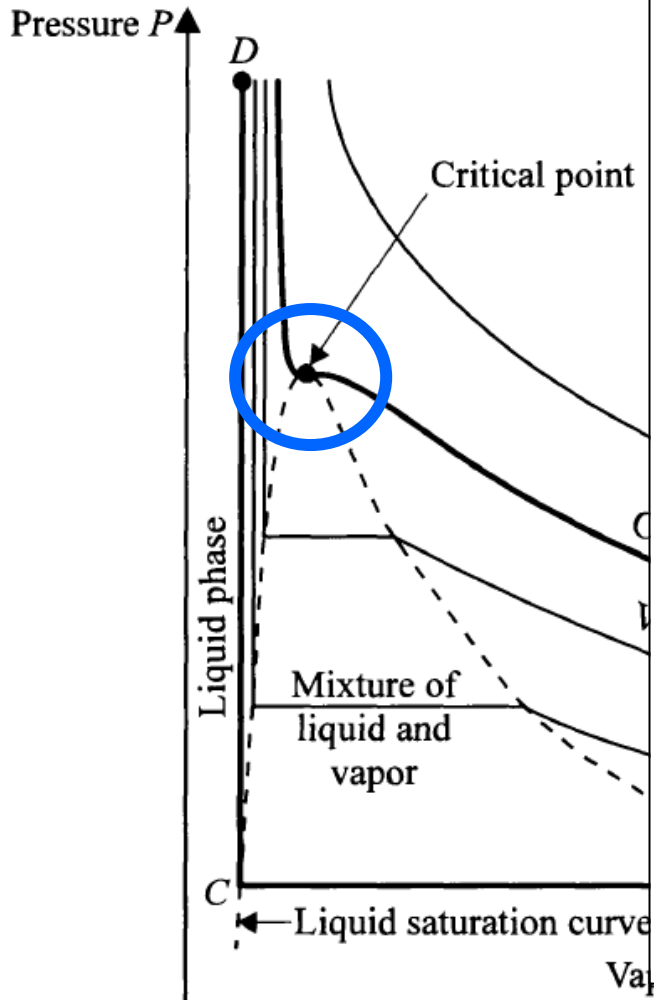
Kuvassa esitetty systeemin faasikäyttäytymistä eri isotermeillä.

Saturaatiokäyrät (vapor/liquid saturation curve) rajaavat alueen, jonka sisällä höyry ja neste ovat termodynaamisessa tasapainossa keskenään (vrt. pVT -kuvaajan koeksistenssialueet). Systeemin tilavuus tässä alueessa heijastaa höyryn ja nesteen suhteellista määrää systeemissä.

Höyryn saturaatiokäyrällä systeemin tilavuus vastaa höyryn ominaistilavuutta, kun taas nesteen saturaatiokäyrällä tilavuus vastaa nesteen ominaistilavuutta.

Korkeammilla paineen arvoilla nesteen ja höyryn ominaistilavuudet lähenevät toisiaan ja ero faasien välillä häviää täysin kriittisessä pisteessä. Huomaa kuinka isotermit kriittisen pisteen yläpuolella alkavat muistuttaa ideaalikaasun isotermejä.

pV -kuvaaja



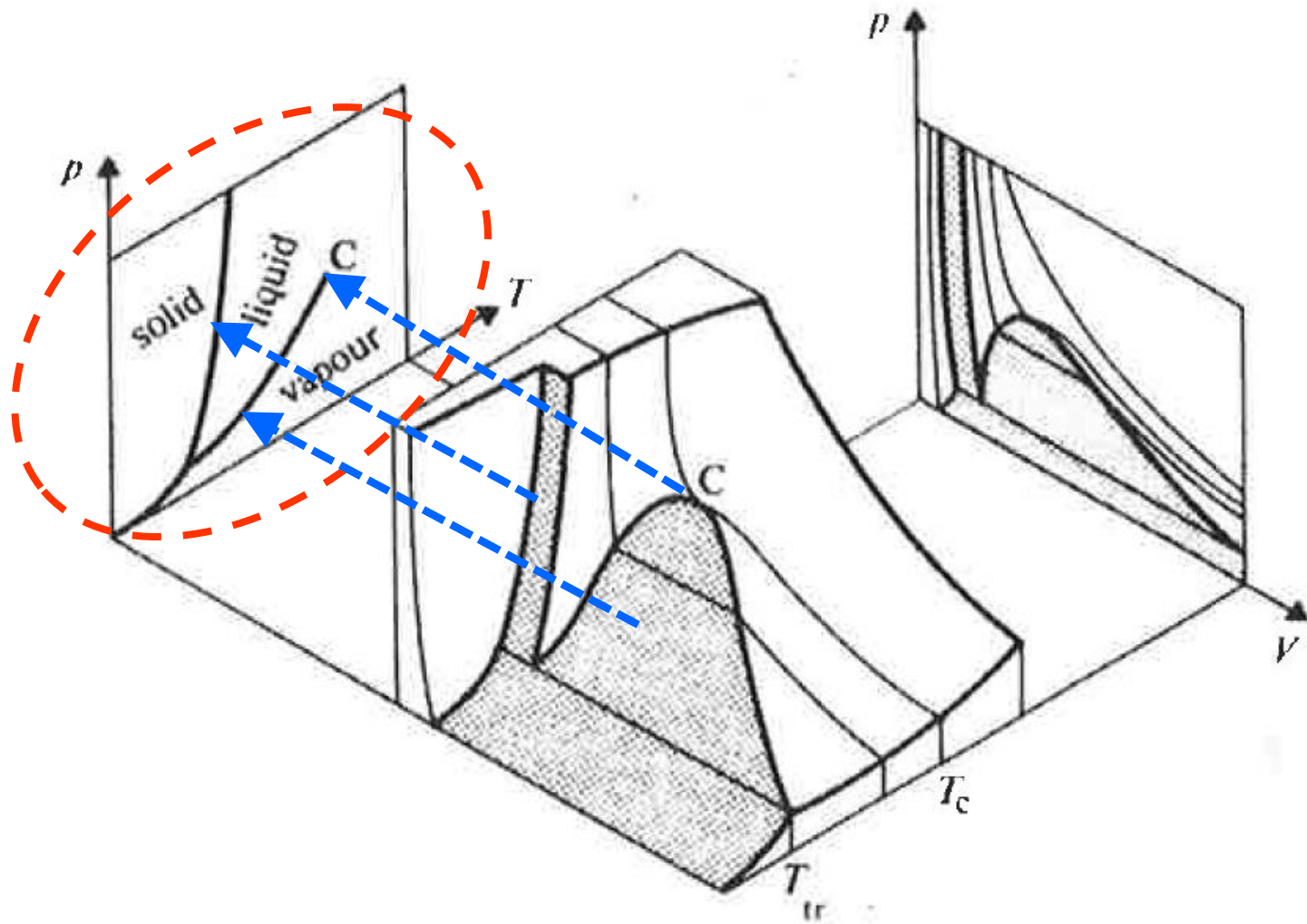
Kriittisen lämpötilan ja paineen arvoja

Critical data

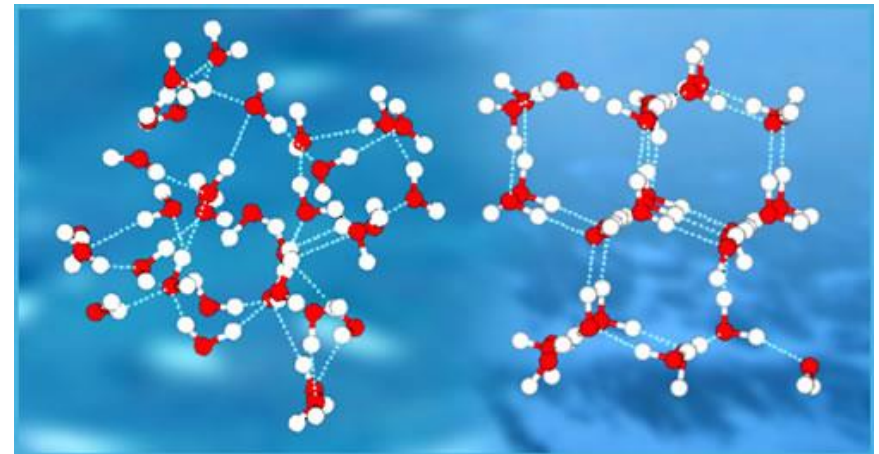
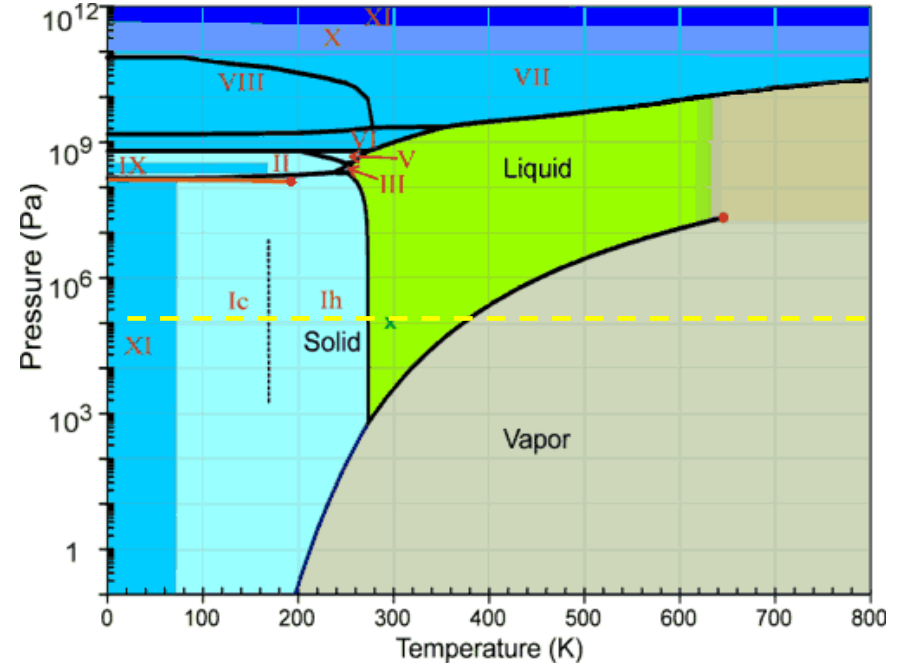
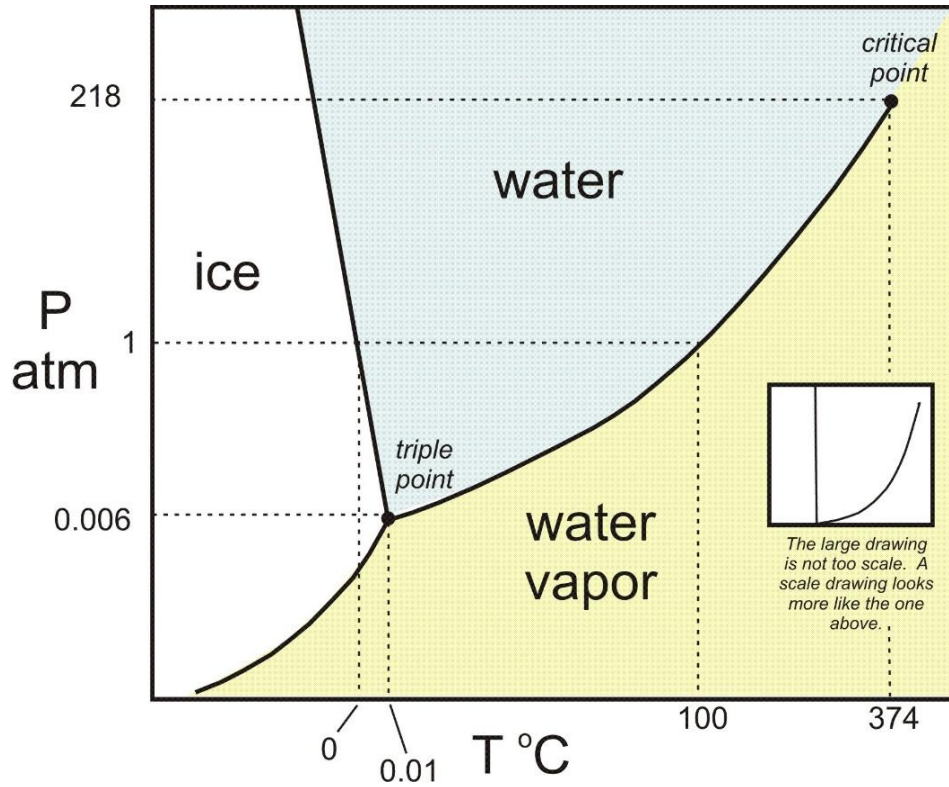
Substance	Temperature, K	Pressure, MPa	Density, kg/m ³
Helium-3	3.324	0.115	41.3
Helium-4	5.195	0.2275	69.64
Hydrogen (normal)	32.98	1.293	31.1
Nitrogen	126.20	3.390	313
Oxygen	154.58	5.043	436
Ammonia	405.5	11.35	236.4
Carbon dioxide	304.14	7.375	467.3
Water	647.067	22.0460	322.778

6.2.2 *pT*-kuvaajat

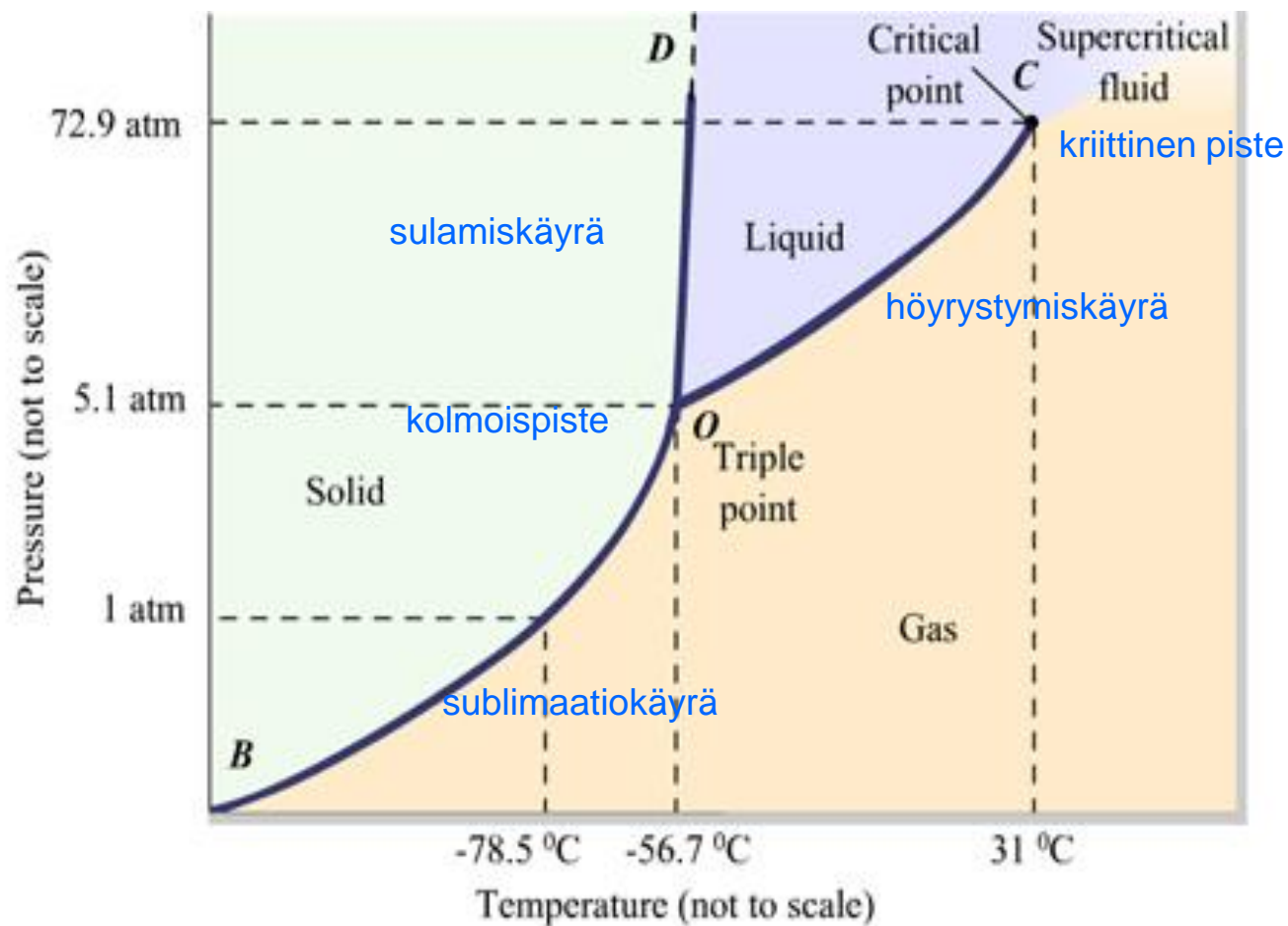
$pVT \rightarrow pT$



Veden pT -faasisidiagrammi



pT -diagrammi (CO_2)



Neste/kiinteä-kaasu -faasitransitio

Tehdään lopuksi yksinkertaistettu Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälön tarkastelu.



$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex}} = \frac{L}{T\Delta V} \quad \Delta V = V_g - V_\ell \approx V_g$$

$$V_g = \frac{nRT}{p}$$

$$\Rightarrow p = C \exp\left(-\frac{\ell}{RT}\right)$$

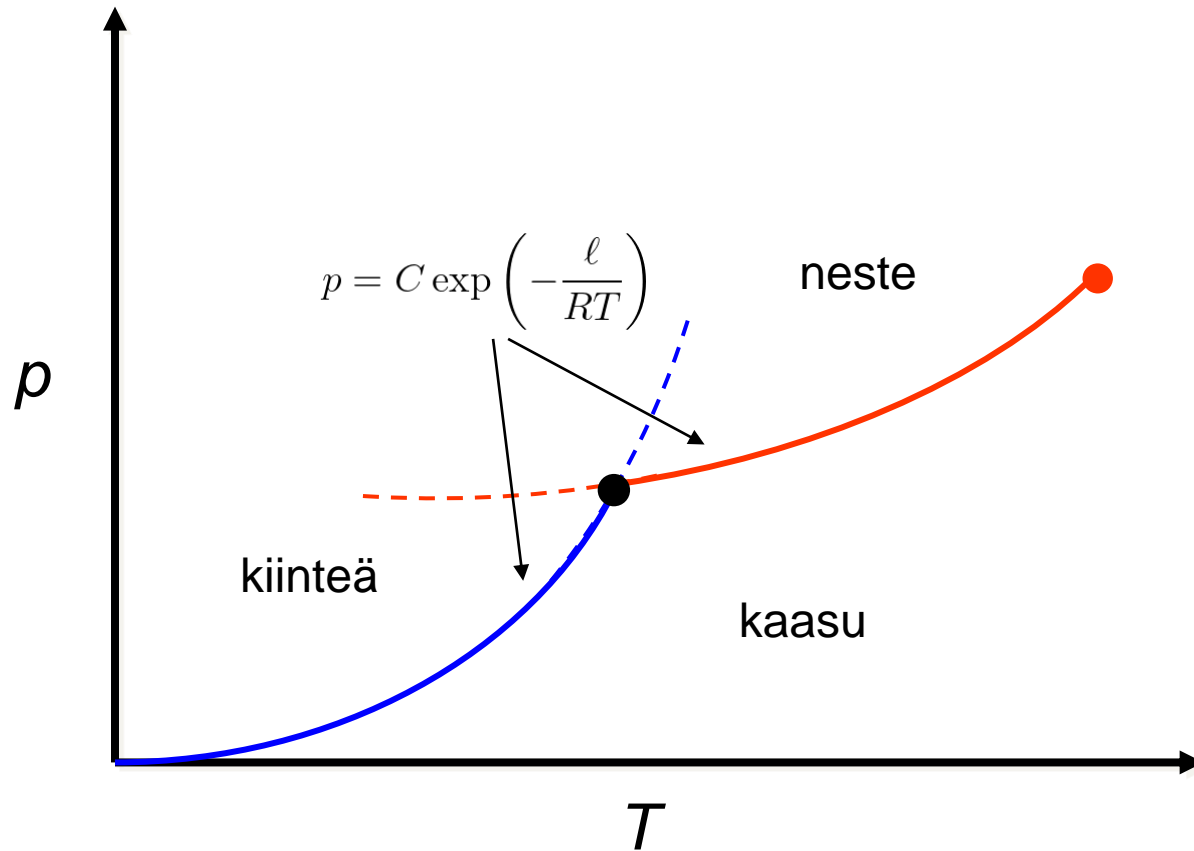
*Kts. laskuharjoitus 6;
 ℓ = molaarinen latentti
lämpö (J/mol)*



Tässä on oletettu, että latentti lämpö on lämpötilasta riippumaton, mikä ei tarkalleen ottaen pidä paikkaansa. Tehty approksimaatio on sitä parempi, mitä pienemmällä pT-alueella tarkastelua tehdään.

Tarkoitus tässä on toki vain saada näppituntuma faasitransitorajan käyttäytymiseen paineen ja lämpötilan funktiona.

Yksinkertaiselle aineelle



Kolmoispiste ja kriittinen piste antavat lähtökohdan paineen ja lämpötilan välisen relaation kuvaajalle (= faasitransitorajat kiinteä-höyry ja neste-höyry). Höyrystymiskäyrä kasvaa heikommin, koska siihen liittyvä latentti lämpö on pienempi.

Kiinteä-neste -faasitransitio



Tässä jälleen oletettu, että latentti lämpö L ei riipu lämpötilasta; korjaustermi voidaan tarvittaessa muotoilla todellisen (heikon) lineaarisen lämpötilariippuvuuden kautta.

Kts. laskuharjoitus 6.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex}} = \frac{L}{T\Delta V}$$

Erotellaan paine ja lämpötila... $dp = \frac{L}{\Delta V} \frac{dT}{T}$

... ja integroidaan puolittain

$$\Rightarrow p = p_0 + \frac{L}{\Delta V} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Tyypillisesti tässä ΔV on pieni, joten käyrän kulmakertoimen voi odottaa olevan (absoluuttiselta arvoltaan) suuri.

Yksinkertaiselle aineelle

