1. Klasifikace fázových přechodů

Z podmínek rovnováhy heterogenního systému plyne, že v rovnovážném stavu jsou teplota, tlak a chemické potenciály jednotlivých komponent stejné v celém systému. Má-li se zachovat rovnováha, pak při spojité změně p a T se musí spojitě měnit také chemické potenciály.

Tyto podmínky ale nekladou žádné požadavky na změny derivací chemického (či Gibbsova) potenciálu podle stavových proměnných p a T. Na rozhraní dvou fází se mohou derivace skokem měnit. Fázové přechody klasifikujeme právě podle nespojitostí těchto derivací .

1.1. Fázové přechody prvního druhu.

Fázový přechod nazveme *prvního druhu* tehdy, jsou-li v bodě přechodu nespojité první derivace Gibbsova potenciálu (existuje-li zde konečný skok). Protože

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

mění se při fázovém přechodu prvního druhu nespojitě entropie a objem. Změny S a V jsou tedy určeny při fázovém přechodu 1) $\to$ 2) jako

$$\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(G^{(2)} - G^{(1)}\right)_p$$
$$\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\partial}{\partial p}\left(G^{(2)} - G^{(1)}\right)_T$$

Při fázových přechodech prvního druhu se tedy vylučuje / pohlcuje jisté množství tepla, tzv. *latentní teplo*:

$$\Delta Q = T\Delta S \neq 0$$

Protože se při přechodu vylučuje (pohlcuje) určité množství tepla je tepelná kapacita nekonečná. Mezi tyto přechody patří například tání, vypařování, sublimace a podobně.

Nyní se podívejme blíže na fázové přechody v jednokomponentových systémech. Vezměme rovnovážnou rovnici

$$\mu^{(1)}(p,T) = \mu^{(2)}(p,T)$$

a zderivujme ji podél křivky fázové rovnováhy podle teploty (a nezapomeňme, že $p = p(T)$). Tedy

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}$$

protože diferenciál chemického potenciálu je

$$d\mu^{(i)} = -s^{(i)}dT + v^{(i)}dp$$

kde $s^{(i)}$ a $v^{(i)}$ jsou molární (specifická) entropie a objem i-té fáze, plyne z definice diferenciálu[1], že

$$s^{(i)} = -\left(\frac{\partial \mu^{(i)}}{\partial T}\right)_p \qquad v^{(i)} = \left(\frac{\partial \mu^{(i)}}{\partial p}\right)_T$$

a potom můžeme psát, že

[1] Jinak lze také odvodit $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{G}{N}}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} = v$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}$$

Poněvadž teplota i tlak jsou v obou fázích stejné, veličina

$$\ell_{12} = \int_{(1)}^{(2)} T ds = T(s^{(2)} - s^{(1)})$$

představuje latentní molární teplo fázového přechodu. Dosadíme-li, dostáváme tzv. *Clausiovu-Clapeyronovu rovnici*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T\Delta v}$$

kde $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$. Tato rovnice určuje změnu tlaku podél křivky fázové rovnováhy jednokomponentového systému (tj. určuje sklon křivky). Přepíšeme-li ji do tvaru

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{\ell_{12}}$$

dostaneme závislost teploty fázové rovnováhy na tlaku (např. změnu bodu varu anebo tání s tlakem).

PŘÍKLAD. Určete tlak nasycených par nad kapalinou v závislosti na teplotě. Považujte páry za ideální plyn.

Předpokládejme, že objem plynu je výrazně větší než objem stejného množství kapaliny a tedy $v^{(2)} \gg v^{(1)}$, při označení plynu jako fáze (2). Vezměme tedy Clausiovu-Clapeyronovu rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T\Delta v}$$

předpokládejme, že L_{12} nezávisí na teplotě a dosaďme do ní za objem $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)} \approx V^{(2)}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{Tv^{(2)}} = \frac{L_{12}}{TV^{(2)}}$$

Páry jsou IP a tedy $pv^{(2)} = RT$, tedy $TV = \frac{nRT^2}{p}$, a bereme-li jeden mol plynu, pak

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{12}p}{RT^2}$$

kde l_{12} je molární latentní teplo. Provedeme separaci proměnných

$$\frac{dp}{p} = \frac{l_{12}}{R}\frac{dT}{T^2}$$

zintegrujeme

$$\ln p = -\frac{l_{12}}{RT} + konst$$

a upravíme

$$p = Ce^{-\frac{l_{12}}{RT}}$$

Vidíme, že za těchto předpokladů je křivka tlaku nasycených par kapaliny exponenciála.

1.2. **Fázové přechody druhého druhu.** Fázový přechod nazveme *druhého druhu* tehdy, jsou-li v bodě přechodu spojité první derivace Gibbsova potenciálu, ale nejsou spojité derivace druhé (existuje-li zde konečný skok). Při těchto fázových změnách se tedy mění spojitě entropie i objem, existují zde ale diskontinuity tepelné kapacity C_p, izobarické roztažnosti β_p a izotermické stlačitelnosti ε_T:

$$\Delta C_p = -T\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = +T\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta\beta_p = \frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right) = \frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta\varepsilon_T = -\frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

kde v značí molární (specifický) objem jednotlivých fází. Protože entropie se zde mění spojitě, nedochází k vylučování tepla a také nejsou žádné objemové změny. Protože stavové veličiny jsou při fázovém přechodu druhého druhu stejné, obě fáze v bodě přechodu splývají.

Mezi fázové přechody druhého druhu patří například přechod z normálního do supravodivého stavu za nepřítomnosti vnějšího magnetického pole, přechod feromagnetické fáze v paramagnetickou, přechod režimů emise světla v krystalech laserů, či slitiny s tvarovou pamětí.

Podívejme se nyní, co se stane s Clausius-Clapeyronovou rovnicí jednokomponentového systému při fázovém přechodu druhého druhu. Jukneme-li na derivaci

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p}{-\Delta\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T}$$

vidíme, že se jedná o výraz typu $\frac{0}{0}$. Použijeme tedy l'Hospitalovo pravidlo a definice na začátku kapitolky a dostáváme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p}{-\Delta\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}\right)} \quad \overbrace{=}^{\text{rozšířeno n}} \quad \frac{\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p}{-\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right)} = \frac{\frac{\Delta C_p}{T}}{\Delta\beta_p V}$$

Druhou rovnici dostaneme stejně, pouze 2. derivaci provedeme podle p

$$\frac{dp}{dT} \quad = \quad \frac{\Delta\beta_p}{\Delta\varepsilon_T} \quad = \quad \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\beta_p}$$

1.3. **Ehrenfestovy rovnice.** Z předchozích rovnic vyjádříme ΔC_p a následně dosadíme z druhé rovnice za $\Delta\beta_p$:

$$\Delta C_p = \Delta\beta_p VT\frac{dp}{dT} = VT\left(\frac{dp}{dT}\right)^2\Delta\varepsilon_T$$

a druhou rovnice získáme přímo

$$\Delta\beta_p = \frac{dp}{dT}\Delta\varepsilon_T$$

Tyto vztahy nazýváme *Ehrenfestovy rovnice.*

1.4. **Fázové přechody vyšších druhů.** Obecně lze definovat i fázové přechody vyšších řádů, při kterých by byly spojité jak první, tak i druhé derivace a nespojitosti by se objevovaly od třetích výše, nicméně doposud nebyly pozorovány. Detekce takových diskontinuit experimentálně je mimořádně obtížná.