

Fizyka statystyczna

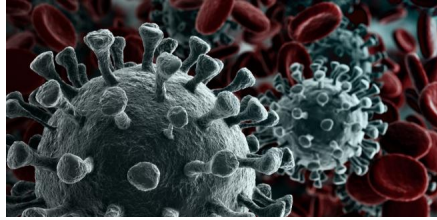
Zastosowania równania stanu

Fenomenologia przejść fazowych

P. F. Góra

<http://th-www.if.uj.edu.pl/zfs/gora/>

2020



**Z powodu zagrożenia epidemicznego, ten wykład będzie
jedynie udostępniany on-line**

Wykład ten zawiera sporo przykładów. Część *powinni* już Państwo znać, część być może pojawi się niezależnie na ćwiczeniach. Proszę wszystkie te przykłady przeliczyć, nie zadowalać się jedynie ich przeczytaniem.

Zastosowania równania stanu

Jak powiedziano na poprzednim wykładzie, w klasycznej termodynamice wykorzystujemy formalizm matematyczny tego działu fizyki do wyliczania różnych interesujących wielkości fizycznych. W tym celu musimy jednak poznać co najmniej jeden potencjał termodynamiczny, ten zaś wyliczamy z (fenomenologicznego) równania stanu.

Zobaczmy na kilku przykładach jak to się robi.

Przykład 1

Przypuśćmy, że pewien układ, dla którego możliwa jest jedynie praca objętościowa, opisany jest równaniem stanu

$$P = f(V) T, \quad (1)$$

gdzie P jest ciśnieniem, T temperaturą, V objętością, a $f(\cdot)$ dowolną odpowiednio gładką funkcją. Z Pierwszej Zasady Termodynamiki otrzymujemy

$$dU = dQ + dW \quad (2)$$

$$dQ = dU - dW \quad (3)$$

a po skorzystaniu z Drugiej Zasady Termodynamiki,

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T}dW = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T}PdV = \frac{1}{T}dU + f(V)dV, \quad (4)$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że praca jest objętościowa oraz z równania stanu (1).

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (5)$$

więc po wstawieniu do (4),

$$dS = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + f(V) \right) dV. \quad (6)$$

Pochodne mieszane członów po prawej stronie (6) muszą być sobie równe:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + f(V) \right) \quad (7)$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} f(V)}_{=0}, \quad (8)$$

co jest możliwe jedynie, gdy

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0. \quad (9)$$

Energia wewnętrzna dowolnego układu spełniającego równanie stanu postaci (1) nie zależy od objętości. Zauważmy, że gaz doskonały jest takim układem.

Przykład 2 — adiabata gazu doskonałego

Równanie stanu gazu doskonałego* (równanie Clapeyrona) ma postać

$$PV = nRT, \quad (10)$$

gdzie $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ jest stałą, n — liczbą moli gazu, pozostałe wielkości — jak poprzednio. Widać, że równanie to łatwo przekształcić do postaci (1), skąd wnosimy, że *energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od objętości*, a zatem

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T}_{=0} dV = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT = nc_v dT, \quad (11)$$

gdzie c_v jest ciepłem właściwym przy stałej objętości.

***Gaz doskonały**: gaz, którego cząsteczki oddziałują ze sobą tylko w zderzeniach binarnych.

Rozpatrzmy teraz proces adiabatyczny, dla którego $dQ = 0$. Pierwsza Zasada Termodynamiki $dQ = dU - dW$ przybiera dla takiego procesu postać

$$nc_v dT + P dV = 0. \quad (12)$$

Z równania (10) otrzymujemy

$$P dV + V dP = nR dT. \quad (13)$$

Eliminując z tych dwu równań dT , po prostych przekształceniach otrzymujemy

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0, \quad (14)$$

gdzie $\kappa = (1 + R/c_v) = (c_v + R)/c_v = c_p/c_v$. Całkując to równanie, otrzymujemy równanie adiabaty gazu doskonałego, zwane niekiedy równaniem Poissona:

$$PV^\kappa = \text{const}. \quad (15)$$

Przykład 3 — energia wewnętrzna gazu doskonałego

W procesie adiabatycznym dla gazu doskonałego

$$0 = dQ = dU + P dV \rightarrow dU = -P dV = -P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\text{ad}} dT. \quad (16)$$

Dzieląc równanie (13) stronami przez PV dostajemy

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{nR dT}{PV} = \frac{nR dT}{nRT} = \frac{dT}{T}. \quad (17)$$

Łącząc to równanie z (14), możemy wyliczyć dV/dT , równe w tym wypadku $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\text{ad}}$:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\text{ad}} = \frac{1}{1 - \kappa} \frac{V}{T}, \quad (18)$$

a łącząc to wyrażenie z (16) dostajemy

$$dU = -P \cdot \frac{1}{1 - \kappa} \frac{V}{T} dT = \frac{1}{\kappa - 1} \frac{PV}{T} dT = \frac{nR}{\kappa - 1} dT. \quad (19)$$

Ostatecznie widzimy, że energia wewnętrzna gazu doskonałego jest równa

$$U = \frac{nR}{\kappa - 1} T + \text{const} = n c_v T + \text{const}, \quad (20)$$

co właściwie można otrzymać bezpośrednio z wyrażenia (11) ☺.

Korzystając ze znajomości ciepła właściwego jednoatomowego gazu doskonałego, możemy powyższe równanie przepisać jako

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (21)$$

gdzie N jest liczbą cząstek a k_B jest stałą Boltzmann. Współczynnik $3/2$ oznacza ekwipartycję energii.

Przykład 4 — entropia gazu doskonałego

Dla gazu doskonałego zachodzi (patrz równania (4), (6) wyżej)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + f(V) \right) dV \\ &= nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie skorzystaliśmy z tego, co ustaliliśmy w poprzednich przykładach. Całkując równanie (22) otrzymujemy

$$S = n \left(c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right), \quad (23)$$

gdzie wielkości T_0, V_0 są stałymi całkowania i odnoszą się do jakiegoś umownego “stanu referencyjnego”. Wyrażenie (23) w zasadzie określa zmianę entropii w stosunku do tego stanu referencyjnego.

Zauważmy, że wzór (23) jawnie pokazuje ekstensywny charakter entropii.

Dla jednoatomowego gazu doskonałego wyrażenie (23) przybiera postać

$$S = Nk_B \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right). \quad (24)$$

Przykład 5 — swobodna ekspansja do próżni

Co się dzieje, gdy gaz doskonały adiabatycznie (bez wymiany ciepła) rozprężą się do próżni, na przykład w wyniku raptownego usunięcia przegrody oddzielającej gaz od pustej części zbiornika? Jest to z pewnością proces nierównowagowy, nie umiemy określić chwilowych wartości entropii gazu, ponieważ jednak entropia jest funkcją stanu, możemy policzyć zmianę entropii na drodze kwazistatycznej, a więc skorzystać ze wzoru (23) zakładając, że stan początkowy i końcowy są równowagowe.

Rozprężanie *do próżni* oznacza, że gaz nie wykonuje pracy. Rozprężanie *swobodne* oznacza, że praca nie jest wykonywana nad gazem. Rozprężanie adiabatyczne oznacza, że nie ma przekazu ciepła. Z pierwszej Zasady Termodynamiki wynika, że energia wewnętrzna gazu nie ulega wobec tego

zmianie, a w tej sytuacji, zgodnie z (20), nie zmienia się temperatura gazu. Zmiana entropii jest zatem dana przez

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_k}{V_i} = Nk_B \ln \frac{V_k}{V_i}, \quad (25)$$

gdzie $V_{k,i}$ są końcową i początkową objętością gazu. Ponieważ $V_k > V_i$, $\Delta S > 0$. Proces jest nieodwracalny, **choć zachodzi bez wymiany ciepła**.

Przykład 6 — energia swobodna gazu doskonałego

Stosujemy transformację Legendre'a:

$$F = U - TS \quad (26)$$

$$dF = dU - S dT - T dS$$

$$= nc_v dT - n(c_v \ln T + R \ln V + S_0)dT - Tc_v dT - \underbrace{\frac{nRT}{V}}_P dV . \quad (27)$$

Całkujemy (27) po dT :

$$dF = -n(c_v \ln T + R \ln V + S_0)dT - nRT \frac{dV}{V} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} F &= -nc_v \left(\int \ln T dT \right) - nR \ln V T - nS_0 T + \varphi(V) \\ &= -nc_v (T \ln T - T) - nR \ln V T - nS_0 T + \varphi(V). \end{aligned} \quad (29)$$

Całkujemy (27) po dV :

$$F = -nRT \ln V + \psi(T). \quad (30)$$

Widzimy, że

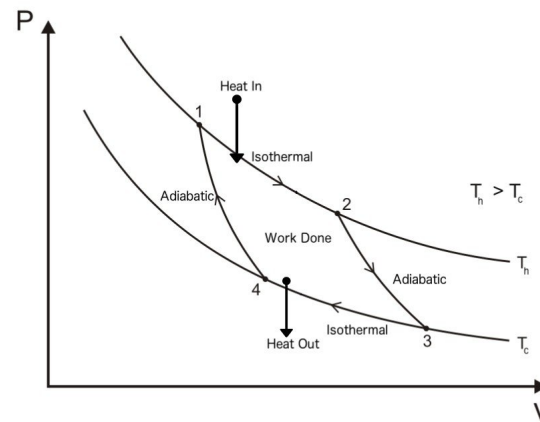
$$\psi(T) = -n(c_v T (\ln T - 1) + S_0 T + \text{const}). \quad (31)$$

Po uporządkowaniu wyrazów, dla jednoatomowego gazu doskonałego do-

stajemy

$$F = -Nk_B T \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right) + Nk_B T \ln N - Nk_B T. \quad (32)$$

Cykl Carnota



W silniku Carnota *jakieś* medium robocze podlega procesowi cyklicznemu: na odcinku 1–2 izotermicznie rozpręża się w temperaturze T_h , pobierając wtedy ciepło Q_h ; na odcinku 2–3 rozpręża się adiabatycznie, nie pobierając ani nie oddając ciepła; na odcinku 3–4 spręża się izotermicznie w temperaturze T_c ($T_c < T_h$), oddając ciepło Q_c ; na odcinku 4–1 spręża się

adiabaticznie, nie pobierając ani nie oddając ciepła. Zgodnie z Pierwszą Zasadą Termodynamiki, całkowita praca wykonana w cyklu 1–2–3–4–1 wynosi

$$W = Q_h - Q_c. \quad (33)$$

Odcinek 1–2 odpowiada kontaktowi silnika ze zbiornikiem ciepła–grzejnikiem o nieskończonej pojemności cieplnej, odcinek 3–4 odpowiada kontaktowi ze zbiornikiem ciepła–chłodnicą, również o nieskończonej pojemności cieplnej. Jeśli $W < 0$ (nad silnikiem wykonujemy pracę), silnik działa jak chłodziarka.

Sprawność (stosunek wykonanej pracy do pobranego ciepła) silnika Carnota wynosi

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}. \quad (34)$$

Twierdzenie Carnota

Twierdzenie: Przy dwóch danych temperaturach zbiorników cieplnych, nie istnieje silnik o wydajności większej, niż silnik Carnota.

Dowód: Oznaczmy przez C silnik Carnota, przez X jakiś inny silnik, pracujący pomiędzy tymi samymi temperaturami. Podobnie jak (33) dla C możemy dla X napisać

$$W' = Q'_h - Q'_c. \quad (35)$$

Niech

$$\frac{Q_h}{Q'_h} = \frac{N'}{N}, \quad (36)$$

gdzie N, N' są (odpowiednio dużymi) liczbami całkowitymi. Uruchommy silnik C na N cykli w *przeciwnym* (1–4–3–2–1) kierunku, a silnik X na N' cykli w normalnym kierunku. Wówczas

$$Q_{h,\text{całk}} = N'Q'_h - NQ_h = 0 \quad (37)$$

$$Q_{c,\text{całk}} = N'Q'_c - NQ_c \quad (38)$$

$$W_{\text{całk}} = N'W' - NW = Q_{h,\text{całk}} - Q_{c,\text{całk}} = -Q_{c,\text{całk}} \quad (39)$$

Gdyby $W_{\text{całk}} > 0$, byłoby to sprzeczne z Drugą Zasadą Termodynamiki w sformułowaniu Kelvina, a zatem musi zachodzić

$$W_{\text{całk}} \leq 0 \Rightarrow Q_{c,\text{całk}} \geq 0. \quad (40)$$

Zatem

$$N'Q'_c - NQ_c \geq 0 \quad (41)$$

$$Q_h Q'_c - Q'_h Q_C \geq 0 \quad (42)$$

$$\frac{Q_c}{Q_h} \leq \frac{Q'_c}{Q'_h} \quad (43)$$

$$1 - \frac{Q_c}{Q_h} \geq 1 - \frac{Q'_c}{Q'_h}. \quad (44)$$

Równoważność silników Carnota

Nierówność (44) stwierdza, że sprawność dowolnego silnika X nie może być większa, niż sprawność silnika Carnota pracującego pomiędzy takimi samymi temperaturami.

$$\eta_C \geq \eta_X \quad (45a)$$

Ale skoro silnik X jest “dowolny”, **sam może być silnikiem Carnota**. Prowadząc rozumowanie jak poprzednio, ale zamieniając C i X rolami, dojdziemy do wniosku, że

$$\eta_X \geq \eta_C \quad (45b)$$

Nierówności (45) mogą być jednocześnie spełnione jedynie, gdy

$$\eta_C = \eta_X \quad (46)$$

Wszystkie silniki Carnota, niezależnie od ich czynników roboczych, pracujące pomiędzy tymi samymi temperaturami, mają takie same sprawności.

Gaz doskonały jako silnik roboczy

Jeśli czynnikiem roboczym silnika Carnota jest gaz doskonały, to na izoterme 1–2 energia wewnętrzna nie ulega zmianie:

$$0 = dU = dQ - pdV \Rightarrow Q_h = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT_h \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (47)$$

Analogicznie (chodzi nam o wartość Q_c — wiemy, że ono jest ujemne, ale to już uwzględniliśmy przez odpowiedni dobór znaków)

$$Q_c = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (48)$$

Skorzystajmy z równań adiabat 2–3 i 1–4:

$$P_2 V_2^\kappa = P_3 V_3^\kappa \quad (49a)$$

$$P_1 V_1^\kappa = P_4 V_4^\kappa \quad (49b)$$

z czego wynika

$$\frac{P_2 V_2^\kappa}{P_1 V_1^\kappa} = \frac{P_3 V_3^\kappa}{P_4 V_4^\kappa}. \quad (49c)$$

Teraz korzystamy z równań izoterm 1–2 i 3–4:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (50a)$$

$$P_3 V_3 = P_4 V_4 \quad (50b)$$

Po wyliczeniu z równań izoterm P_2 , P_4 i wstawieniu ich do (49c), dostajemy

$$\frac{V_3^{\kappa-1}}{V_4^{\kappa-1}} = \frac{V_2^{\kappa-1}}{V_1^{\kappa-1}} \quad (51a)$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (51b)$$

A zatem

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{nRT_c \ln(V_2/V_1)}{nRT_h \ln(V_3/V_4)} = \frac{T_c}{T_h}. \quad (52)$$

Ostatecznie jako wyrażenie na sprawność silnika Carnota, którego czynnikiem roboczym jest gaz doskonały, otrzymujemy

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}. \quad (53)$$

Zwróćmy uwagę, że **silnik Carnota działa na przepływach ciepła**. Gdyby nie było przepływów $T_c = T_h$, sprawność silnika Carnota wynosiłaby zero.

Przykład 7 — gaz fotonów

Rozważmy gaz fotonów[†]. Energia jednostki objętości takiego gazu zależy tylko od temperatury, $u = u(T)$, a równanie stanu ma postać

$$P = \frac{1}{3}u(T). \quad (54)$$

Na tej podstawie wyznaczmy $u(T)$ i gęstość entropii takiego gazu.

Z Pierwszej Zasady Termodynamiki mamy

$$dU = T dS - P dV = \underbrace{\left(T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T - P \right)}_{= \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = u(T)} dV + T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT \quad (55)$$

[†]Zamiast fotonów mogą być ultrarelatywistyczne elektrony, dla których energia spoczynkowa jest zaniedbywalna w porównaniu z kinetyczną.

gdyż $U = u(T) V$. Łącząc uzyskane wyrażenie na $u(T)$ z równaniem stanu (54), dostajemy

$$u(T) = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - \frac{1}{3} u(T) \quad (56)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} \quad (57)$$

$$S = \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} V + \varphi(T), \quad (58)$$

gdzie $\varphi(T)$ jest jakąś, na razie nieznaną, funkcją temperatury (tylko temperatury).

Z drugiej strony,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (59)$$

Po skorzystaniu z (58) i z faktu, że $U = u(T)V$, dostajemy

$$V \frac{du}{dT} = \frac{4}{3}VT \left(\frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{1}{T^2}u(T) \right) + T \frac{d\varphi}{dT} \quad (60)$$

$$V \frac{du}{dT} = \frac{4}{3}V \frac{du}{dT} - \frac{4}{3}V \frac{u(T)}{T} + T \frac{d\varphi}{dT} \quad (61)$$

$$T \frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{3}V \left(4 \frac{u(T)}{T} - \frac{du}{dT} \right) \quad (62)$$

Lewa strona (62) *nie* zależy od V , prawa zależy. Równość w (62) jest możliwa tylko gdy $\varphi = \text{const}$ oraz wyrażenie w nawiasie po prawej znika:

$$-\frac{du}{dT} + 4 \frac{u(T)}{T} = 0 \quad (63)$$

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u(T)}{T} \quad (64)$$

$$u(T) = \sigma T^4 \quad (65)$$

a w konsekwencji

$$s(T) = \frac{4}{3}\sigma T^3 \quad (66)$$

$$P = \frac{1}{3}\sigma T^4 \quad (67)$$

Równanie (65) nazywa się prawem Stefana-Boltzmannna.

Łatwo teraz pokazać, że adiabata ($dQ = 0$) gazu fotonowego ma postać

$$PV^{4/3} = \text{const} \quad (68)$$

Przykład 8 — fotonowy silnik Carnota

Rozważmy silnik Carnota, którego czynnikiem roboczym jest gaz fotonów, opisany powyżej. Dla takiego gazu izoterma $T = \text{const}$ odpowiada $P = \text{const}$, a energia gazu w procesie izotermicznym nie zmienia się. W oznaczeniach jak na stronie 24, mamy

$$Q_h = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{1}{3} \sigma T_h^4 (V_2 - V_1) \quad (69)$$

$$Q_c = \frac{1}{3} \sigma T_c^4 (V_3 - V_4) \quad (70)$$

Po skorzystaniu z równania adiabaty (68) mamy

$$\frac{1}{3}\sigma T_h^4 V_2^{4/3} = \frac{1}{3}\sigma T_c^4 V_3^{4/3} \quad (71a)$$

$$\frac{1}{3}\sigma T_h^4 V_1^{4/3} = \frac{1}{3}\sigma T_c^4 V_4^{4/3} \quad (71b)$$

$$T_h^3 V_2 = T_c^3 V_3 \quad (72a)$$

$$T_h^3 V_1 = T_c^3 V_4 \quad (72b)$$

a zatem

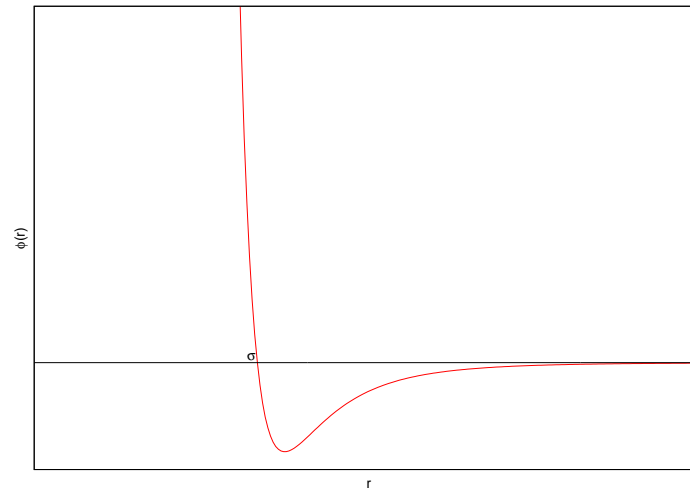
$$T_h^3(V_2 - V_1) = T_c^3(V_3 - V_4), \quad (73)$$

a więc jako sprawność otrzymujemy

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{\frac{1}{3}\sigma T_c \cdot T_c^3(V_3 - V_4)}{\frac{1}{3}\sigma T_h \cdot T_h^3(V_3 - V_4)} \\ &= 1 - \frac{T_c T_c^3(V_3 - V_4)}{T_h T_h^3(V_3 - V_4)} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}.\end{aligned}\quad (74)$$

A zatem sprawność “fotonowego” silnika Carnota jest taka sama, jak sprawność silnika Carnota, którego czynnikiem roboczym jest (klasyczny) gaz doskonały (53). Jest to zgodne z wnioskiem z twierdzenia Carnota, iż wszystkie silniki Carnota, niezależnie od ich czynników roboczych, działające pomiędzy takimi samymi temperaturami, mają taką samą sprawność.

Równanie van der Waalsa



Potencjał Lennarda-Jonesa opisuje efektywne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami płynu odległymi od siebie o r :

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (75)$$

Jak takie oddziaływanie wpływa na energię swobodną płynu i na równanie stanu? Występują **dwa** efekty:

- i. Na *małych* odległościach ($\sim \sigma$ i mniejszych) występuje silne odpychanie. Objętość dostępna cząstkom jest zmniejszona o Nb , gdzie b jest stałą, równą w przybliżeniu $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$.
- ii. Na *dużych* odległościach energia cząsteczki jest zmniejszana o

$$\delta U = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 n(r) \phi(r) dr, \quad (76)$$

gdzie $n(r)$ jest gęstością cząsteczek. Zastępując gęstość przez N/V i pamiętając, że małe odległości są wykluczone, dostajemy

$$\delta U \simeq \frac{N}{V} \int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \phi(r) dr = -2 \frac{N}{V} a, \quad (77)$$

gdzie a jest stałą *dodatnią*. To samo trzeba powtórzyć dla wszystkich N cząstek, a ponieważ każda para będzie liczona dwukrotnie, dla całego układu dostaniemy

$$\Delta U \simeq -\frac{N^2}{V}a. \quad (78)$$

Energia swobodna gazu doskonałego (32) wynosi

$$F = -k_B T N \ln \left\{ (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} V \right\} + k_B T N \ln N - k_B T N. \quad (79)$$

Jeśli dostępną objętość zmniejszymy o Nb , a od całości odejmiemy (formalnie: dodamy) (78), dostaniemy

$$F = -k_B T N \ln \left\{ (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} (V - Nb) \right\} + k_B T N \ln N - k_B T N - N^2 a/V. \quad (80)$$

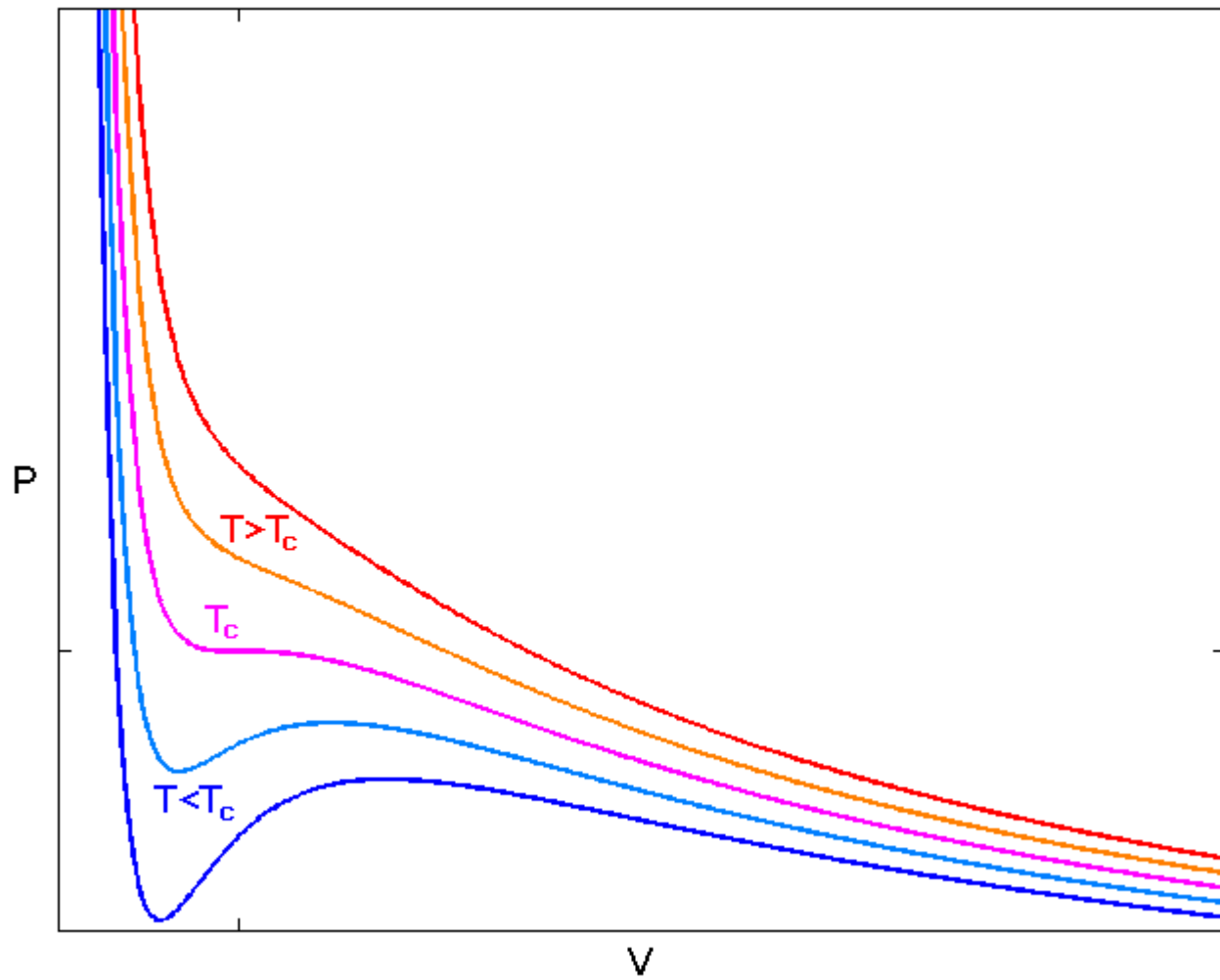
Stąd możemy obliczyć ciśnienie:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (81)$$

Równanie (81) to [równanie stanu van der Waalsa](#).

Izotermy gazu van der Waals

Jeśli wykreślimy izotermy układu opisanego równaniem Van der Waals (81), zobaczymy, że istnieje pewna temperatura T_c (nie mylić z poprzednimi oznaczeniami!), poniżej której izotermy mają niefizyczny przebieg: występuje tam ujemna ściśliwość. Jest to wynik ukrytego założenia, że układ musi być jednorodny. W rzeczywistości nie jest to prawda, występuje współistnienie faz, co oznacza, że w układzie ma miejsce **przejście fazowe**.



Przejście fazowe — transformacja układu termodynamicznego z jednej fazy (stanu materii) do innej, **dokonywane za pomocą przekazu ciepła**.

W wyniku przejścia fazowego pewne charakterystyki układu zmieniają się, często w sposób nieciągły, w wyniku zmian warunków zewnętrznych (temperatury, ciśnienia itp).

Klasyfikacja Ehrenfesta

Klasyfikacja oparta na zmianach energii swobodnej jako funkcji zmiennych termodynamicznych.

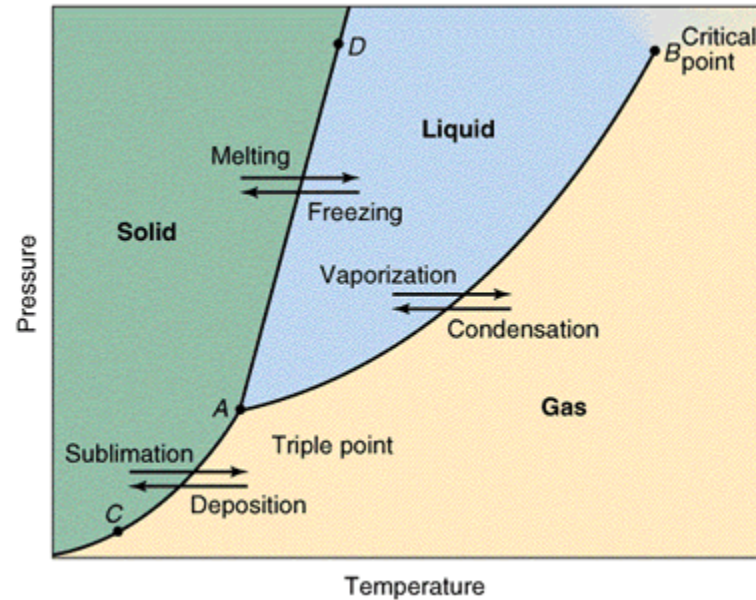
- **Przejście fazowe pierwszego rodzaju** — nieciągłość **pierwszej** pochodnej energii swobodnej jako funkcji jakiejś zmiennej. Na przykład przejścia ciało stałe-ciecz-gaz są przejściami fazowymi pierwszego rodzaju, gdyż w ich wyniku gęstość, będąca pierwszą pochodną energii swobodnej po potencjale chemicznym, zmienia się w sposób nieciągły.
- **Przejście fazowe drugiego rodzaju** — nieciągłość **drugiej** pochodnej energii swobodnej jako funkcji jakiejś zmiennej. Tak na przykład zmienia się podatność magnetyczna (druga pochodna energii swobodnej po polu magnetycznym) w punkcie Curie dla ferromagnetyków.
- W tej klasyfikacji możliwe są przejścia fazowe trzeciego i wyższych rodzajów. Nie obejmuje ona przypadków, gdy któraś pochodna energii swobodnej jest rozbieżna.

Współczesna klasyfikacja przejść fazowych

- **Przejście fazowe pierwszego rodzaju** — istnieje **ciepło przejścia fazowego**, ciepło ukryte. W obszarze przejścia układ pobiera lub absorbuje ciepło, ale jego temperatura pozostaje stała.
- **Przejście fazowe drugiego rodzaju** — nie ma ciepła ukrytego, a podatności i długość korelacji są rozbieżne. Przejścia takie nazywane są także *ciągłymi przejściami fazowymi*.

W tym wykładzie będziemy mówić tylko o przejściach fazowych pierwszego rodzaju. Do przejść fazowych drugiego rodzaju wrócimy później.

Wykres fazowy



Obecność ostrych granic fazowych (krzywych współistnienia) oznacza, że nawet mała zmiana temperatury lub ciśnienia może przeprowadzić substancję z jednej fazy w drugą. Ponieważ stabilne konfiguracje odpowiadają minimum energii swobodnej, krajobraz energii swobodnej musi się

zmieniać przy przekroczeniu krzywej współistnienia. Zmusza to cząsteczki do innego upakowania się, co oznacza zmianę gęstości. Zarazem, aby tego dokonać, układowi trzeba albo dostarczyć energii, albo energię trzeba z układu odebrać; to jest właśnie ciepło ukryte.

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Na krzywej współistnienia potencjały chemiczne w obu fazach muszą być równe:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (82a)$$

To samo musi się dziać po infinitezymalnie małym przesunięciu wzdłuż krzywej współistnienia:

$$\mu_1(p + dp, T + dT) = \mu_2(p + dp, T + dT). \quad (82b)$$

Z warunków całkowalności dla energii swobodnej Gibbsa, przy założeniu, że układ na krzywej współistnienia jest jednorodny, dostajemy

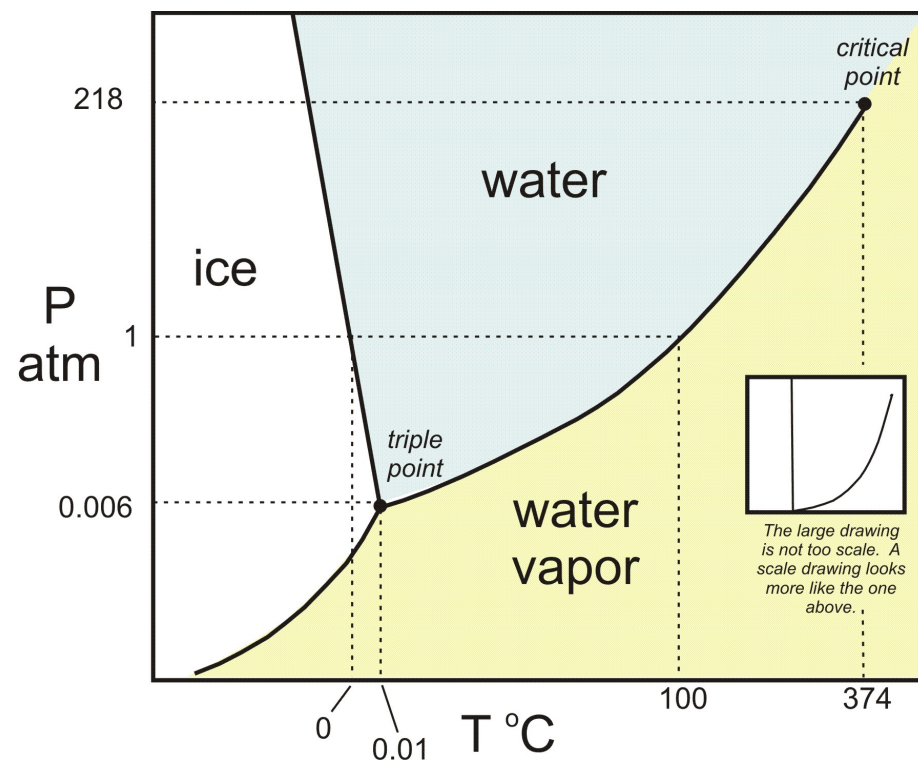
$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -\frac{S}{N} = -s, \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = -\frac{V}{N} = -v. \quad (83)$$

Rozwijając (82b) i biorąc pod uwagę powyższe równanie, dostajemy **równanie Clausiusa-Clapeyrona**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}. \quad (84)$$

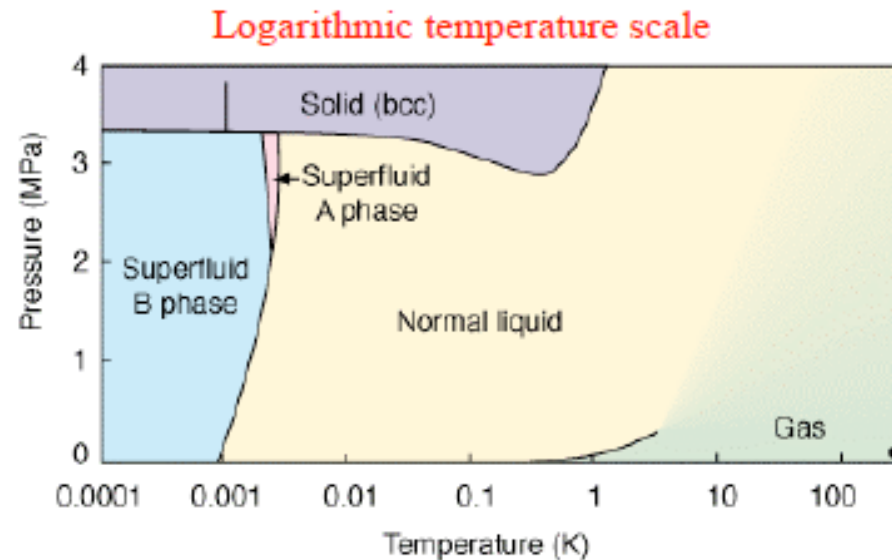
Równanie to określa nachylenie krzywej współistnienia. Dla *większości* substancji nachylenie krzywej współistnienia ciało stałe-ciecz jest dodatnie: Ciecz wymaga więcej entropii, ale też więcej objętości, niż ciało stałe.

Wykres fazowy wody



Woda nie jest normalna: nachylenie krzywej współistnienia lodu i cieczy jest ujemne.
Ciecz wymaga więcej entropii, ale mniej objętości, niż ciało stałe.

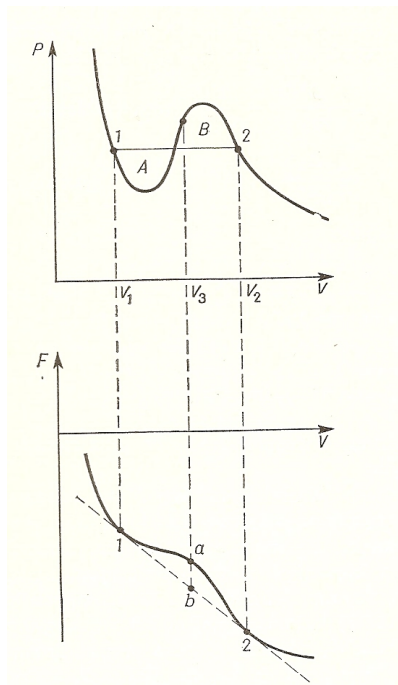
Wykres fazowy ^3He



Dla ^3He w bardzo niskich temperaturach też występuje obszar ujemnego nachylenia krzywej współistnienia cieczy i ciała stałego. W tym wypadku ciecz wymaga więcej objętości, niż ciało stałe, ale ma *mniejszą* entropię. Wynika to z tego, że w bardzo niskich temperaturach ciekły ^3He wykazuje ruchy kolektywne.

Konstrukcja Maxwella

Niefizyczne izotermy Van der Waalsa “poprawia się” rysując poziomy odcinek zastępujący obszar ujemnej ściśliwości. Gdzie, pomiędzy jakimi objętościami, poprowadzić ten odcinek?



W pewnym obszarze izoterma van der Waalsa jest wypukła, czyli $\partial^2 F / \partial V^2 < 0$. Wobec tego można narysować styczną do wykresu $F(V)$, **wspólną** dla objętości V_1 , V_2 ($F(V)$ dwukrotnie zmienia krzywiznę). Wartości energii swobodnej wynoszą w tych punktach, odpowiednio, F_1 i F_2 . Energię swobodną można obliczyć całkując $-p dV$ wzdłuż izotermy, $F = - \int_{\text{izoterma}} p dV$.

Stany 1 i 2 mogą współistnieć, gdyż odpowiadają im takie same wartości p, T . Punkt b , leżący na wspólnej stycznej pomiędzy 1 i 2, odpowiada stanowi, w którym część układu jest w stanie 1, część w stanie 2. Punkt b leży *poniżej* punktu a , odpowiadającego fazie jednorodnej. Zatem na izotermie pomiędzy 1 i 2 układ rozpada się na dwie fazy, przy czym ciśnienie pozostaje stałe. W układzie występuje przejście fazowe pierwszego rodzaju (przy przejściu od 1 do 2 układ oddaje energię, nie wykonuje pracy, a jego temperatura pozostaje stała!).

Punkty 1 i 2 określone są następującymi warunkami: Równe ciśnienia:

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_1 = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_2 \quad (85a)$$

wspólna styczna:

$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_1 \quad (85b)$$

Zatem

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_1 (V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) \quad (85c)$$

Całkując to wyrażenie otrzymujemy

$$p_1(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (85d)$$

Geometrycznie warunek ten oznacza, że pola części A i B są równe (zwróćmy uwagę na prostokąt $V_1-1-2-V_2$). Konstrukcja Maxwella mówi nam, w którym miejscu należy przeprowadzić poziomy odcinek izotermy, odpowiadający koegzystencji faz.

Uzupełnienie: Relacje Gibbsa-Duhema

Przypomnijmy sobie, że energia wewnętrzna jest funkcją jednorodną:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \quad (86)$$

Różniczkując wyrażenie (86) po λ

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + N \frac{\partial U}{\partial N}, \quad (87)$$

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (88)$$

Różniczkując powyższe wyrażenie i porównując z

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad (89)$$

relację Gibbsa-Duhema:

$$S dT - V dP + N d\mu = 0. \quad (90)$$

Uogólnienie relacji Gibbsa-Duhema na układy wieloskładnikowe jest oczywiste i zapisywane zazwyczaj w postaci (I jest liczbą składników)

$$\sum_{i=1}^I N_i d\mu_i = -S dT + V dP . \quad (91)$$

Zmienne intensywne opisujące układ nie są niezależne: jest na nie nałożony więz, wynikający z ekstensywności energii wewnętrznej. Jeśli rozpatrujemy proces przebiegający w stałej temperaturze i w stałym ciśnieniu lub też układ w równowadze, relacja Gibbsa-Duhema przybiera postać

$$\sum_{i=1}^I N_i d\mu_i = 0 , \quad (92)$$

która określa jak potencjały chemiczne mogą się zmieniać aby układ pozostał w równowadze. Ma ona duże znaczenie przy badaniu stabilności układów wieloskładnikowych.