

Fizyka statystyczna

Gaz van der Waalsa

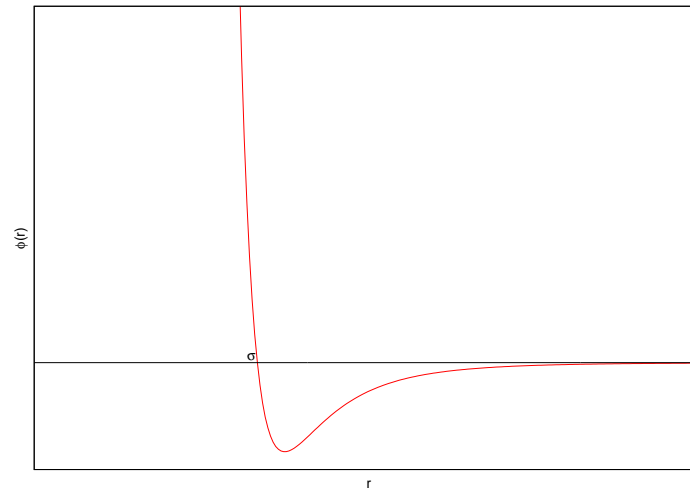
Klasyfikacja przejść fazowych

P. F. Góra

https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel_gora/

2023

Równanie van der Waalsa



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

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

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

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

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

$$\delta U \simeq \frac{N}{V} \int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \phi(r) dr = -2 \frac{N}{V} a, \quad (3)$$

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

$$\Delta U \simeq -\frac{N^2}{V}a. \quad (4)$$

Energia swobodna gazu doskonałego wynosi

$$F = -k_B T N \ln \left\{ (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} V \right\} + k_B T N \ln N - k_B T N. \quad (5)$$

Jeśli dostępną objętość zmniejszymy o Nb , a od całości odejmiemy (formalnie: dodamy) (4), dostaniemy

$$F = -k_B T N \ln \left\{ (mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} (V - Nb) \right\} + k_B T N \ln N - k_B T N - N^2 a/V. \quad (6)$$

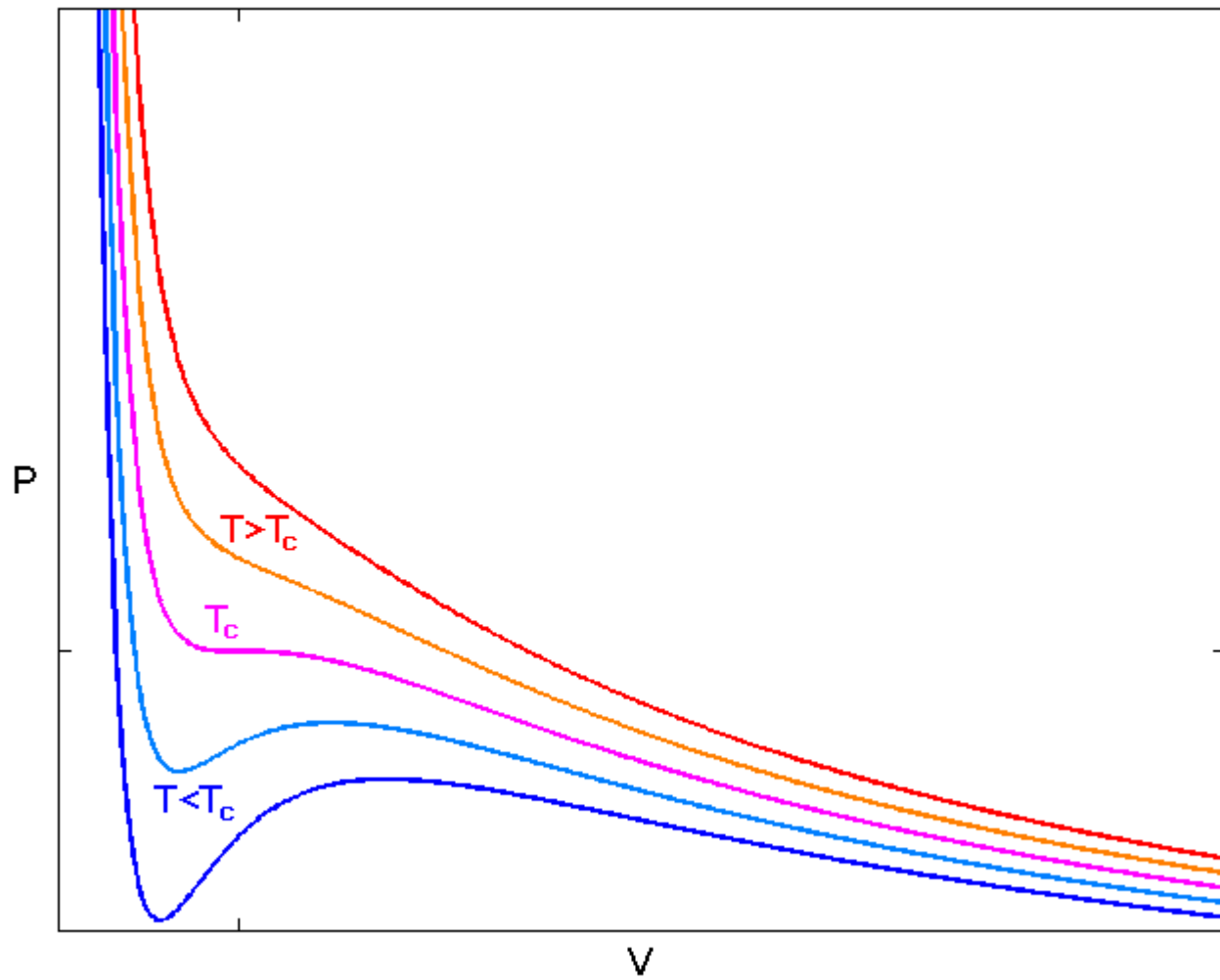
Stąd możemy obliczyć ciśnienie:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (7)$$

Równanie (7) to [równanie stanu van der Waalsa](#).

Izotermy gazu van der Waals

Jeśli wykreślimy izotermy układu opisanego równaniem Van der Waals (7), 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.

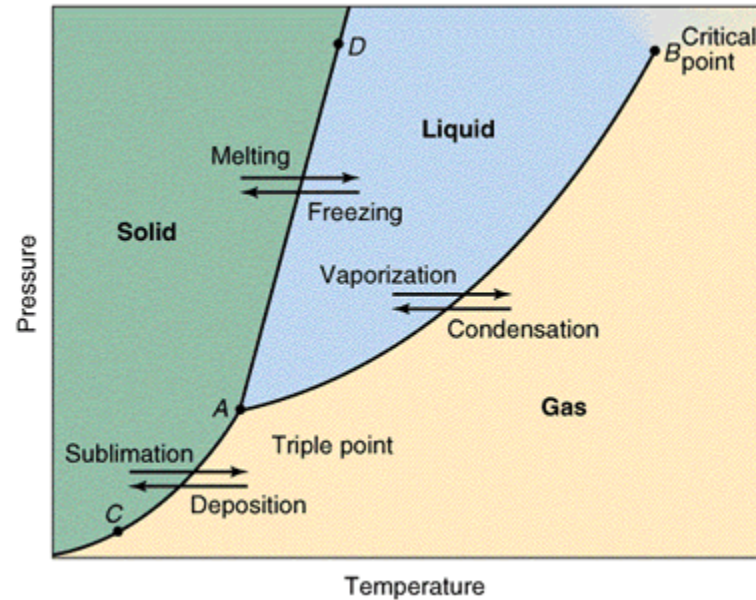
- **Przejście fazowe pierwszego rodzaju** — nieciągłość **pierwszej** pochodnej energii swobodnej jako funkcji jakiejś zmiennej. Na przykład przejścia ciało stałe-ciecz-gaz są przejściami fazowymi pierwszego rodzaju, gdyż w ich wyniku gęstość, będąca pierwszą pochodną energii swobodnej po potencjale 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:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (8a)$$

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

$$\mu_1(p + dp, T + dT) = \mu_2(p + dp, T + dT). \quad (8b)$$

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

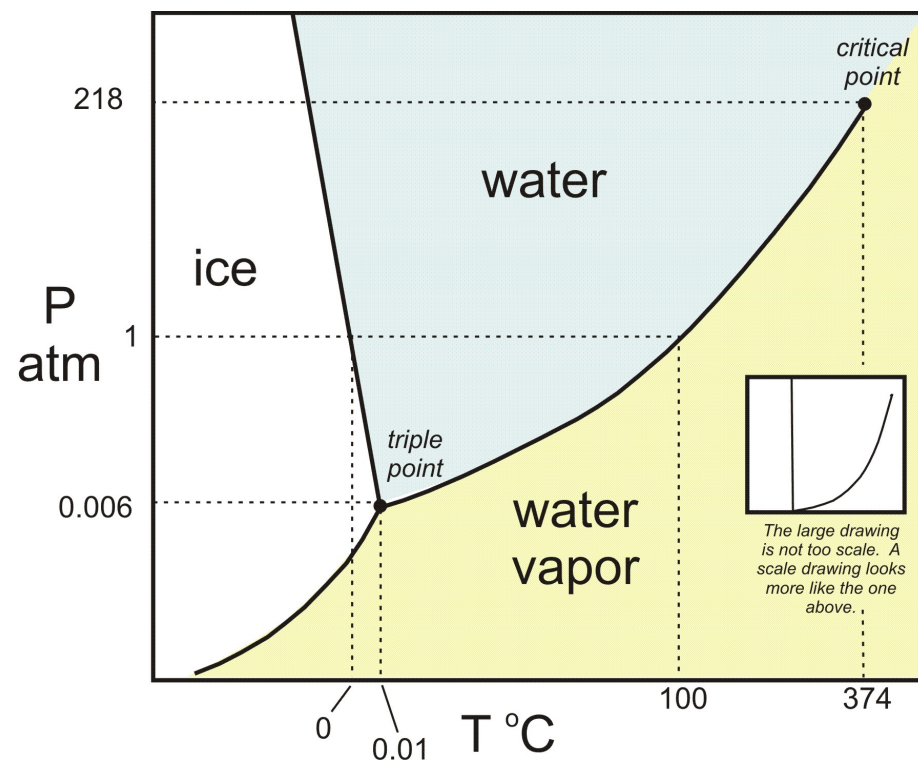
$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -\frac{S}{N} = -s, \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = -\frac{V}{N} = -v. \quad (9)$$

Rozwijając (8b) i biorąc pod uwagę powyższe równanie, dostajemy **równanie Clausiusa-Clapeyrona**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}. \quad (10)$$

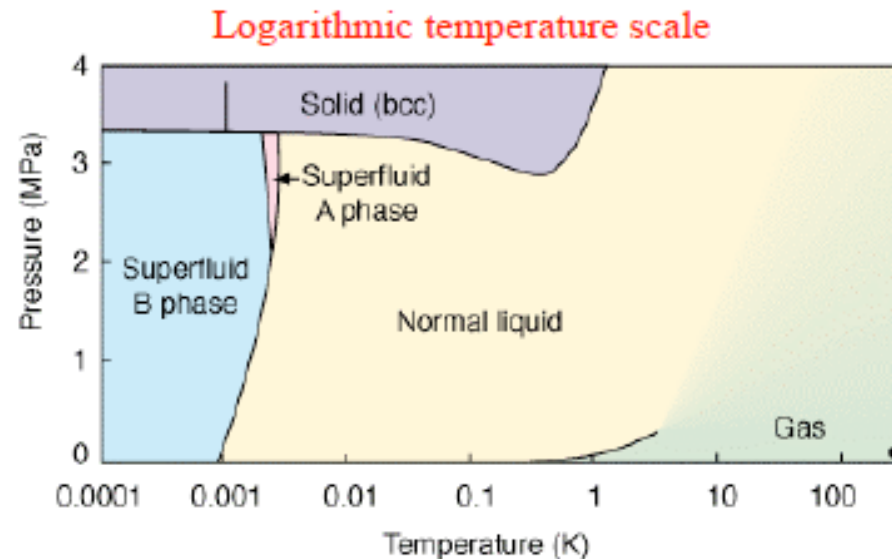
Równanie to określa nachylenie krzywej współistnienia. Dla *większości* substancji nachylenie krzywej współistnienia ciało stałe-ciecz jest dodatnie: Ciecz wymaga więcej entropii, ale też więcej objętości, niż ciało stałe.

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

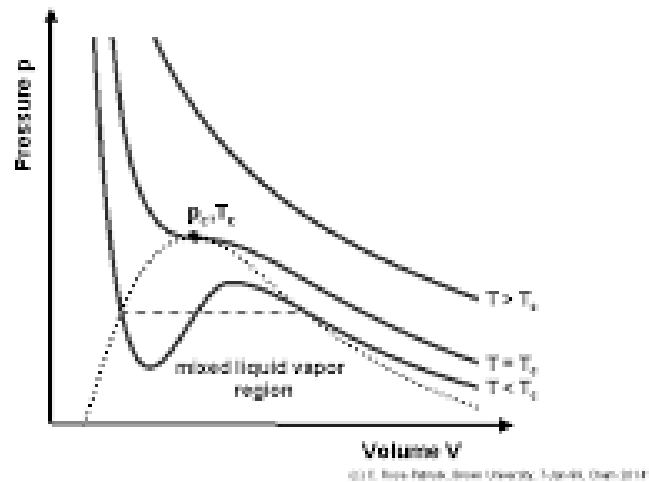


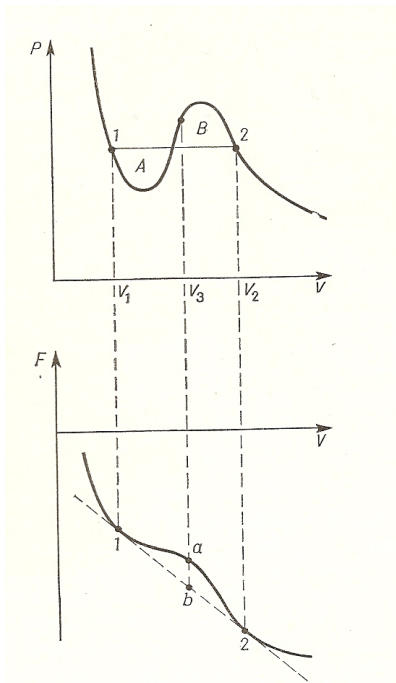
Dla ^3He w bardzo niskich temperaturach też występuje obszar ujemnego nachylenia krzywej współistnienia cieczy i ciała stałego. W tym wypadku ciecz wymaga więcej objętości, niż ciało stałe, ale ma *mniejszą* entropię. Wynika to z tego, że w bardzo niskich temperaturach ciekły ^3He wykazuje ruchy kolektywne.

Konstrukcja Maxwella

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

Van der Waals isotherms





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:

$$-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_1 = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_2 \quad (11a)$$

wspólna styczna:

$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_1 \quad (11b)$$

Zatem

$$-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_1 (V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) \quad (11c)$$

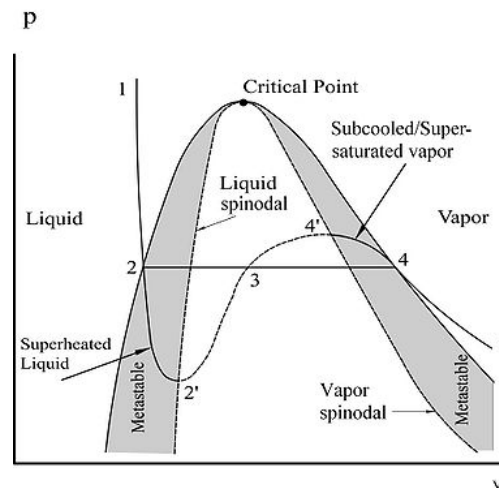
Całkując to wyrażenie otrzymujemy

$$p_1(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (11d)$$

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.

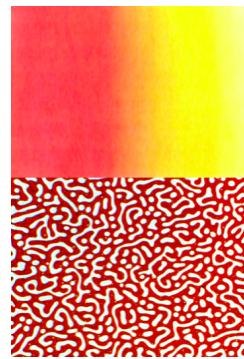
Spinodala

Punkty, w których druga pochodna energii swobodnej po objętości, $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$, znika, określają obszar lokalnej stabilności ze względu na małe fluktuacje. Zbiór takich punktów nazywa się *spinodala*.



Po przekroczeniu spinodali wymieszany układ może gwałtownie rozdzielać się na dwie wyraźnie odseparowane fazy (*spinodal decomposition*).

Spinodal decomposition zachodzi bez nukleacji zapoczątkowanej przez fluktuacje, lecz dlatego, że znika bariera termodynamiczna rozdzielająca dwie fazy. Widać to na przykład w roztworach polimerów lub metali, gdy układ spontanicznie rozdziela się na dwie fazy, jedna jest bogata w pierwszy składnik, druga w drugi.



Przykład z pracy Antti Takala, Päivi Takala, Jukka Seppälä, Kalle Levon, Interdiffusion and Spinodal Decomposition in Electrically Conducting Polymer Blends, *Polymers* 2015; 7(8):1410-1426

Relacje Gibbsa-Duhema

Przypomnijmy sobie, że energia wewnętrzna jest funkcją jednorodną:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \quad (12)$$

Różniczkując wyrażenie (??) po λ

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + N \frac{\partial U}{\partial N}, \quad (13)$$

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (14)$$

Różniczkując powyższe wyrażenie i porównując z

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad (15)$$

relację Gibbsa-Duhema:

$$S dT - V dP + N d\mu = 0. \quad (16)$$

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

$$\sum_{i=1}^I N_i d\mu_i = -S dT + V dP . \quad (17)$$

Zmienne intensywne opisujące układ nie są niezależne: jest na nie nałożony więź, 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

$$\sum_{i=1}^I N_i d\mu_i = 0 , \quad (18)$$

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

Na przykład dla układu binarnego pozostającego w równowadze potencjały chemiczne składników $\{1, 2\}$ muszą spełniać

$$d\mu_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\mu_2 \quad (19)$$