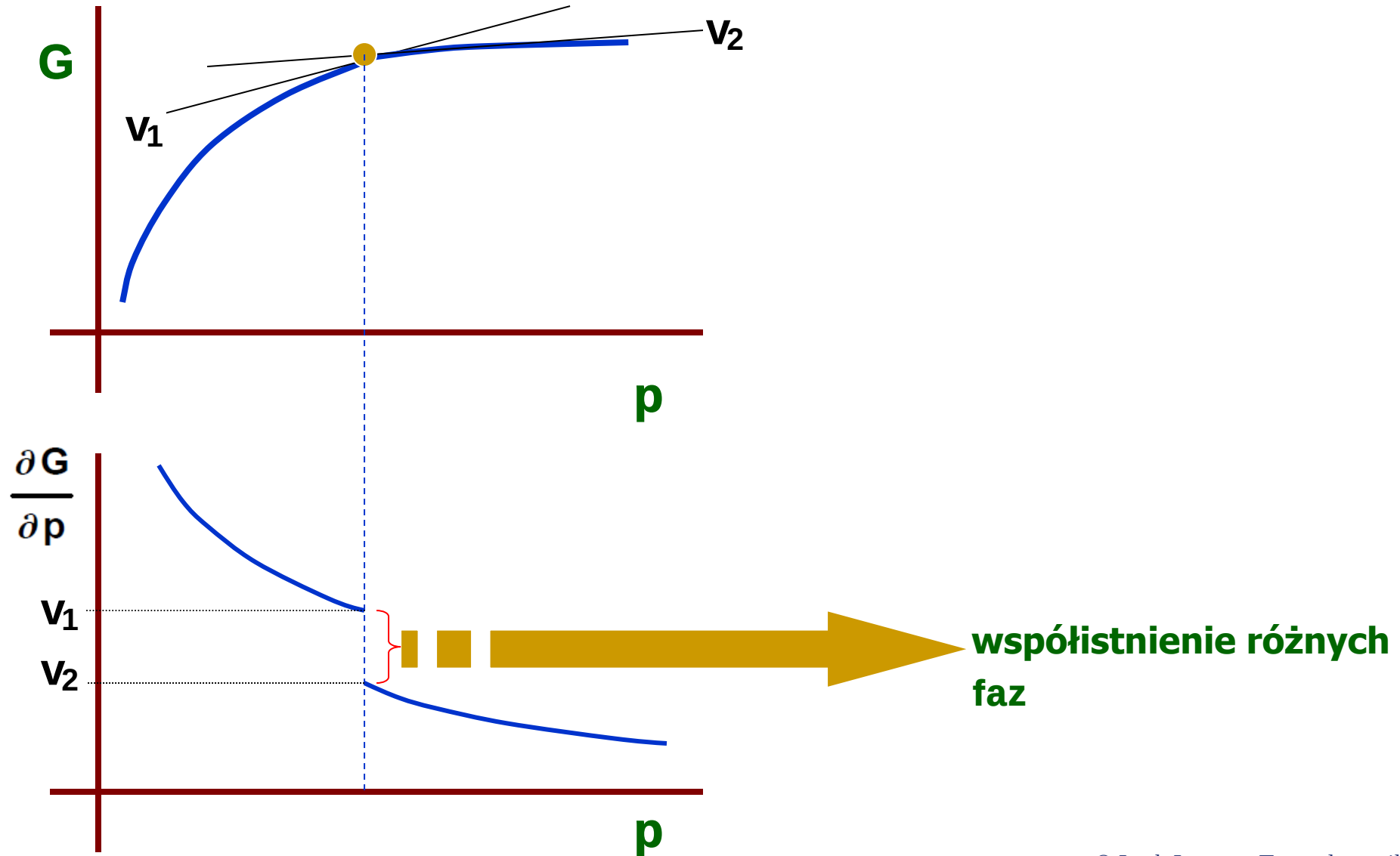
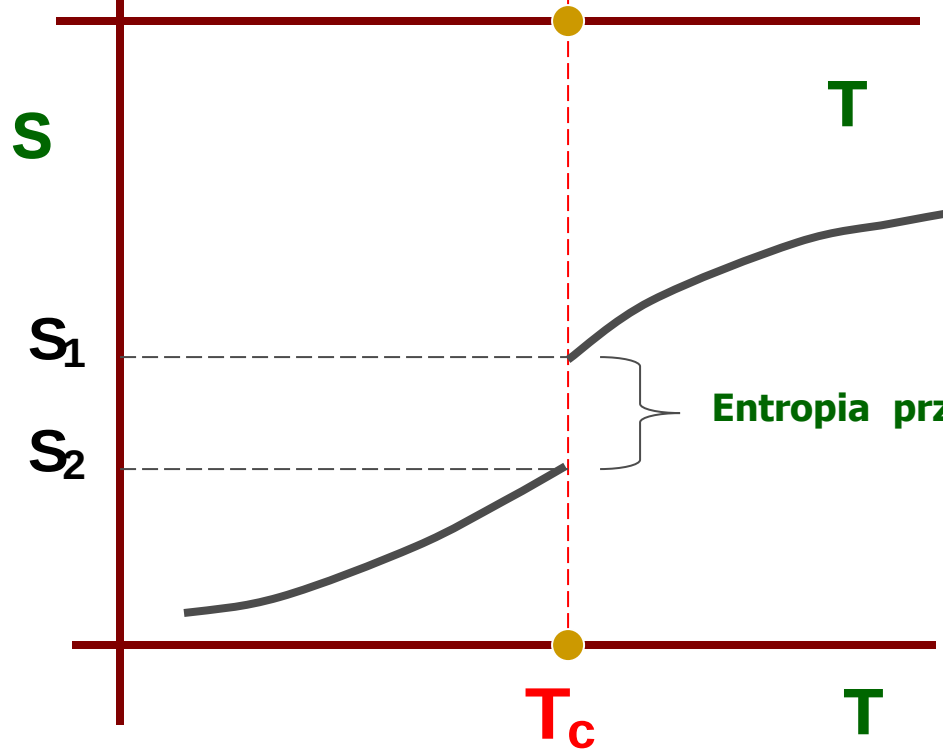
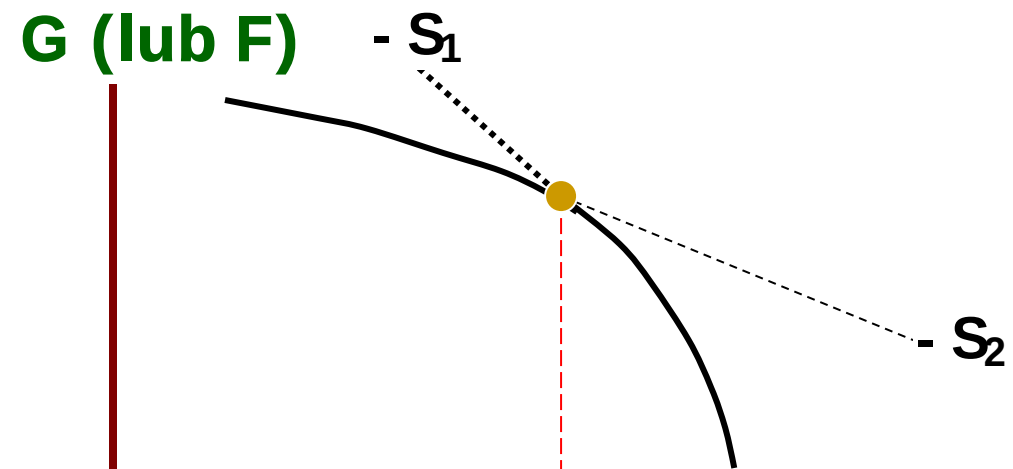


Przejścia fazowe

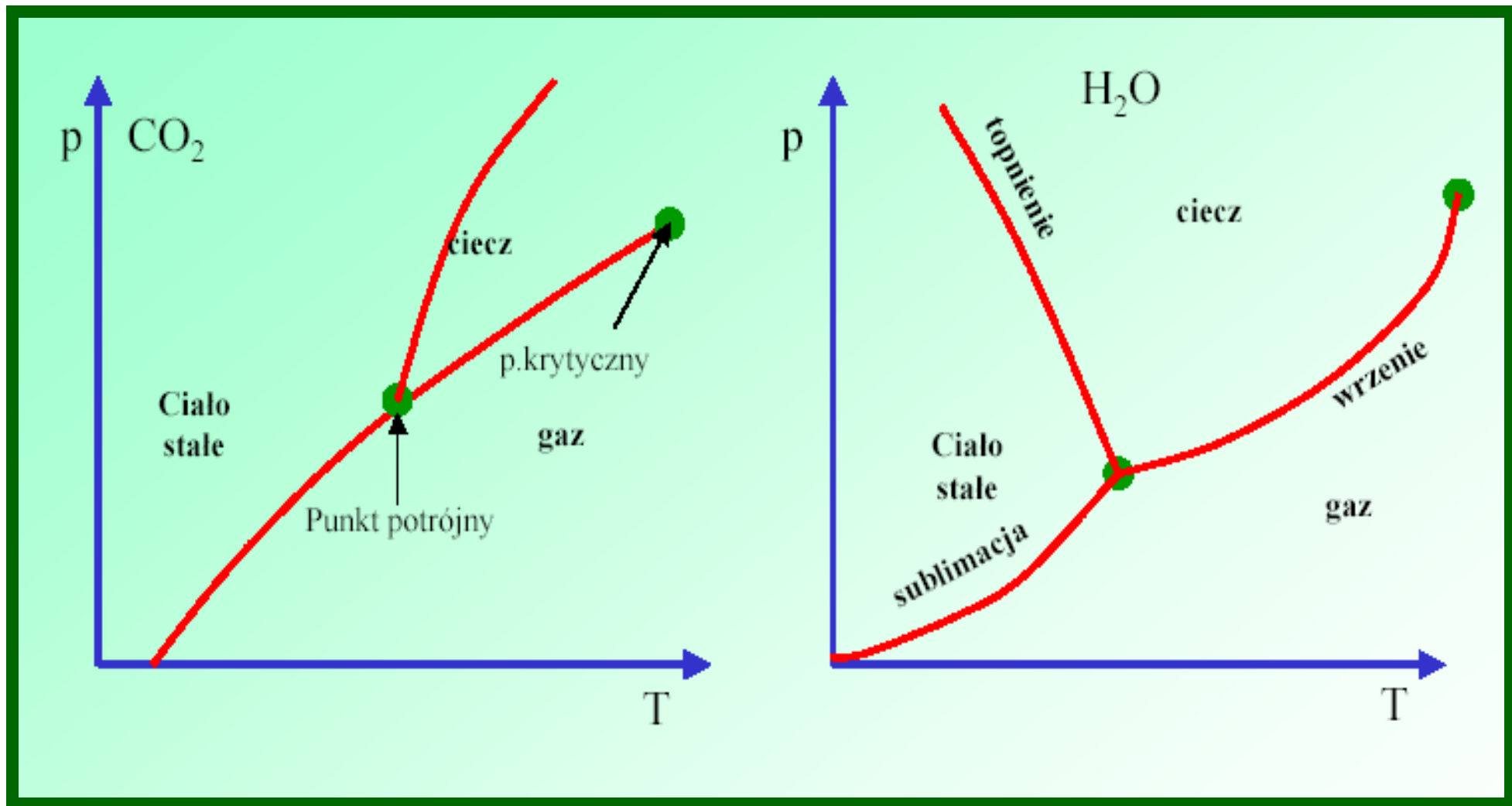
- Rodzaje przejść fazowych
- Przykłady
- Przejścia I-szego rodzaju:
 - nachylenie krzywej współistnienia (do samodzielnych studiów)
 - reguła faz Gibbsa (do samodzielnych studiów)
- Przejścia fazowe ciągłe
 - teoria Landau'a (wstęp) i jej ograniczenia
 - wykładniki krytyczne
 - hipoteza skalowania

- Przejścia I-szego rodzaju

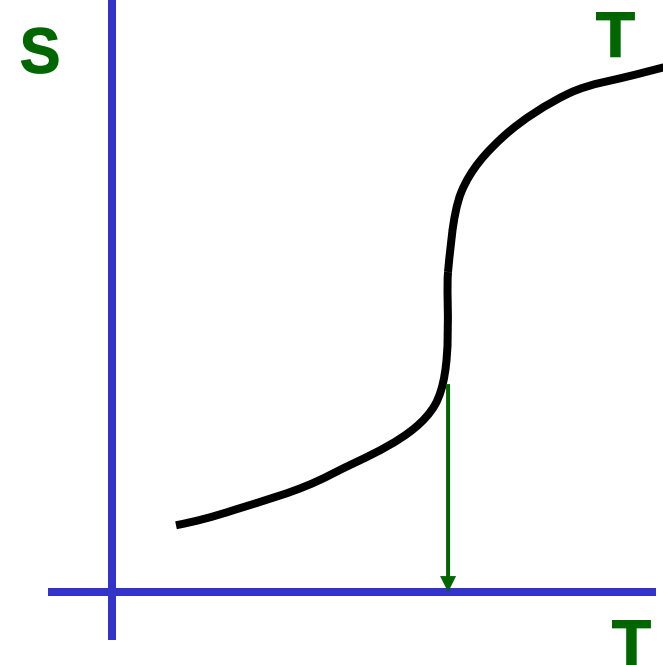
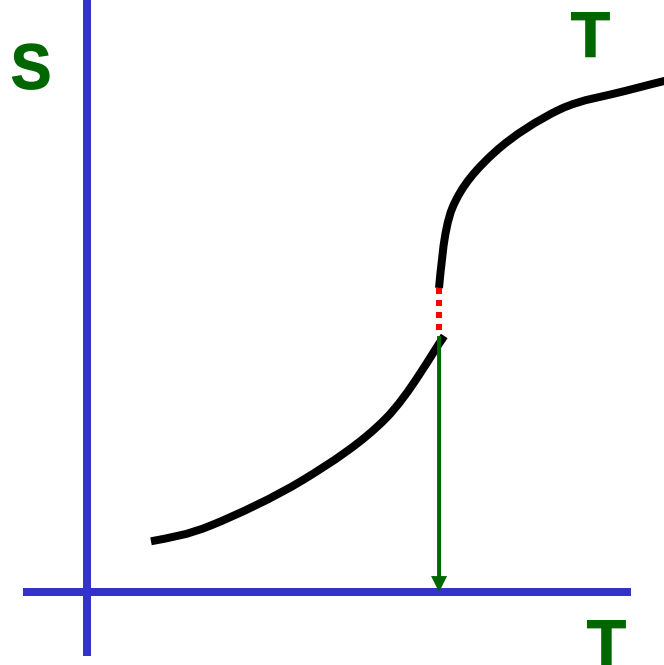
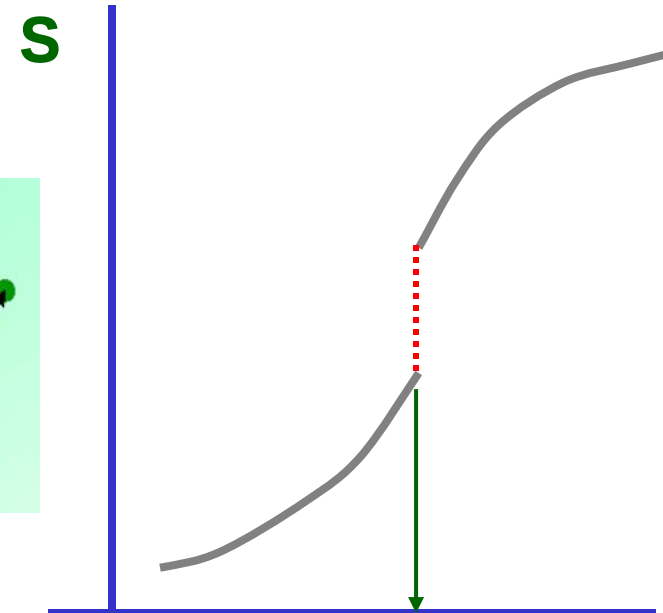
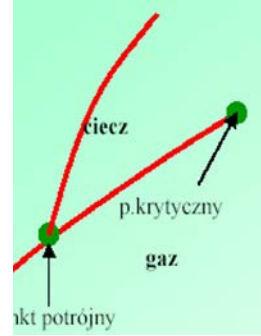
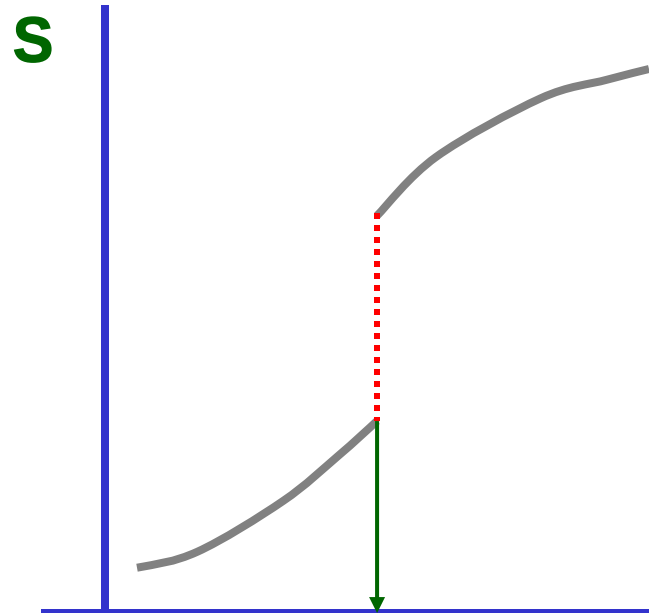
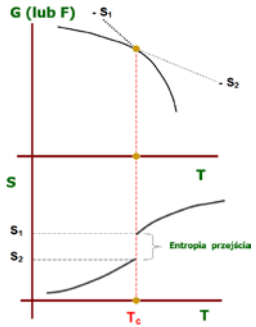




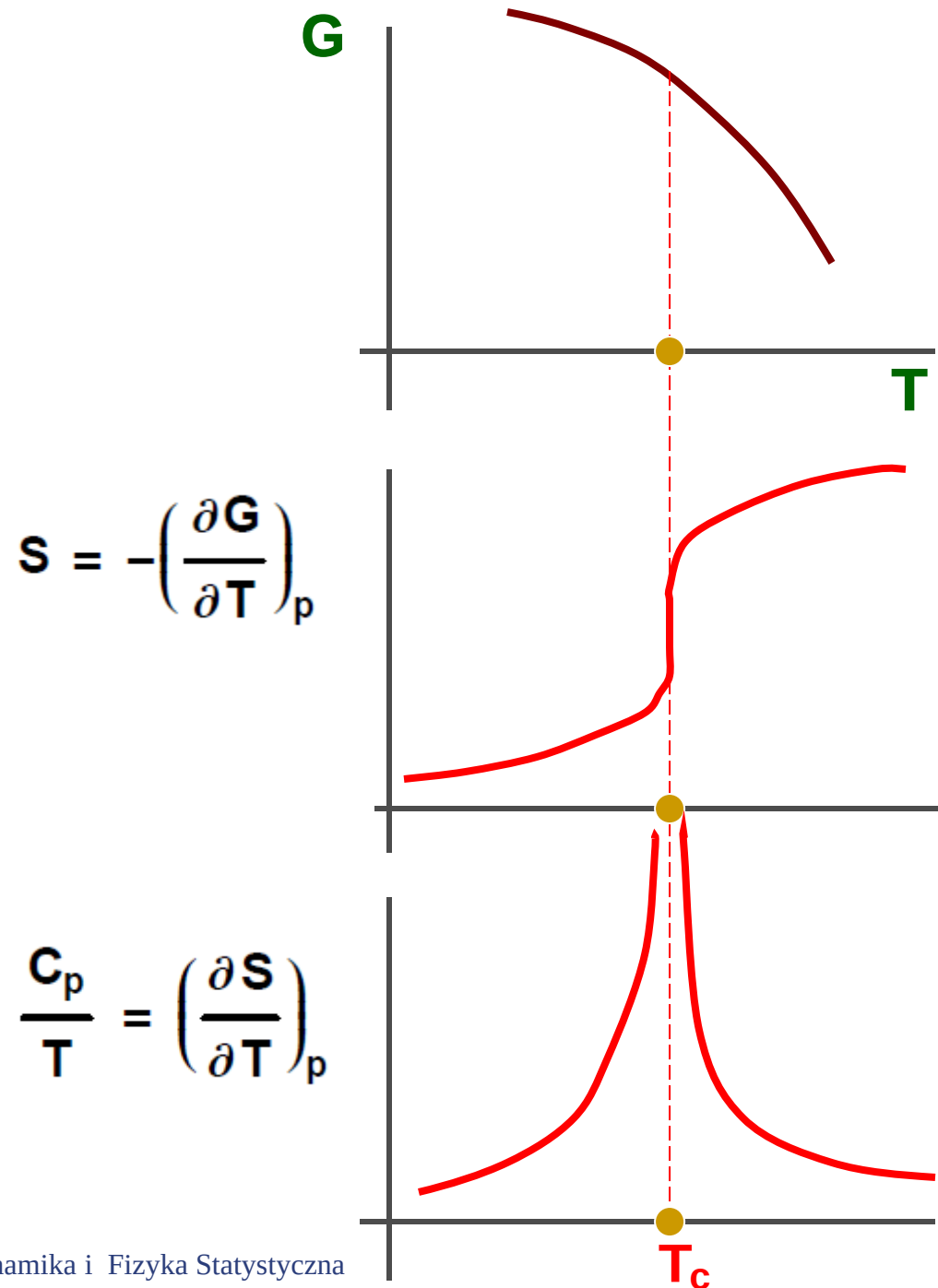
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$



Przy zbliżaniu się do punktu krytycznego nieciągłości znikają, natomiast pojawiają się prawdziwe osobliwości



• Ciągłe przejścia fazowe



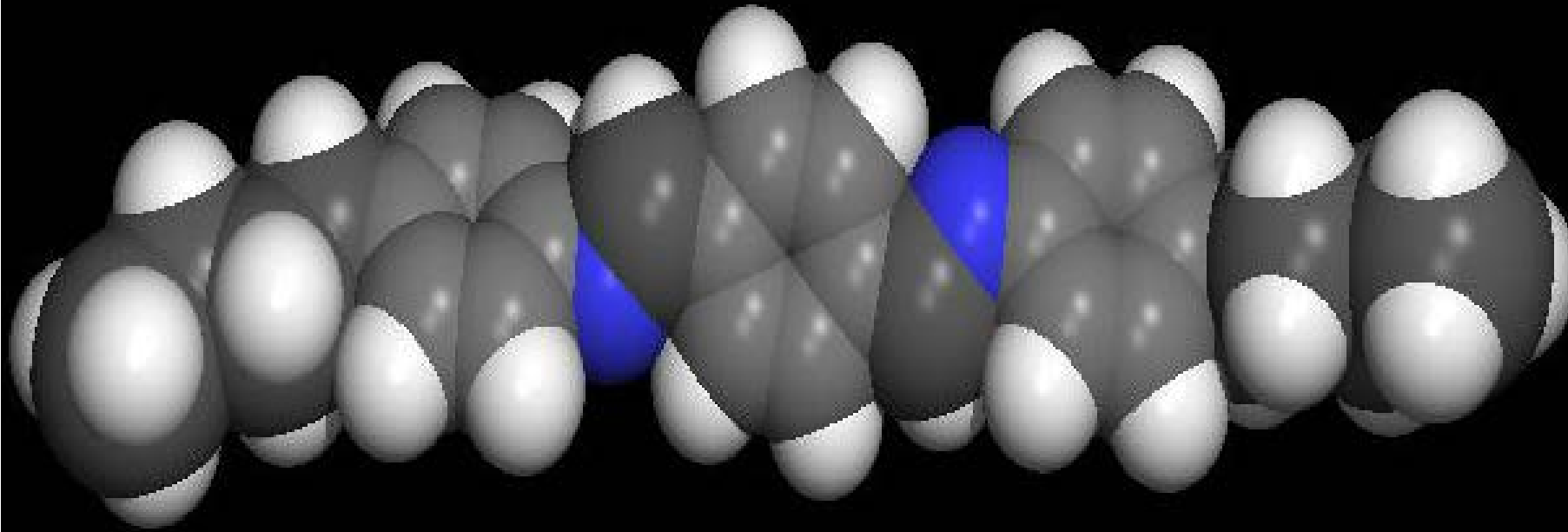
W punkcie przejścia obie fazy są identyczne

W punkcie przejścia fazowego ciągłego obserwujemy “prawdziwe” osobliwości w drugich (bądź wyższych) pochodnych potencjałów termodynamicznych.

Przykłady

Terephthalaldehyde-bis-(4-n-butylphenylimine)

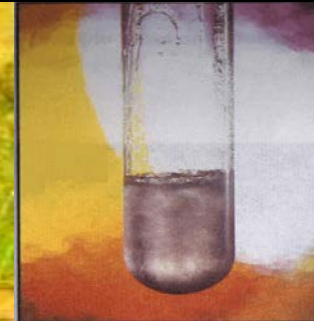
TBBA



ISOTROPIC

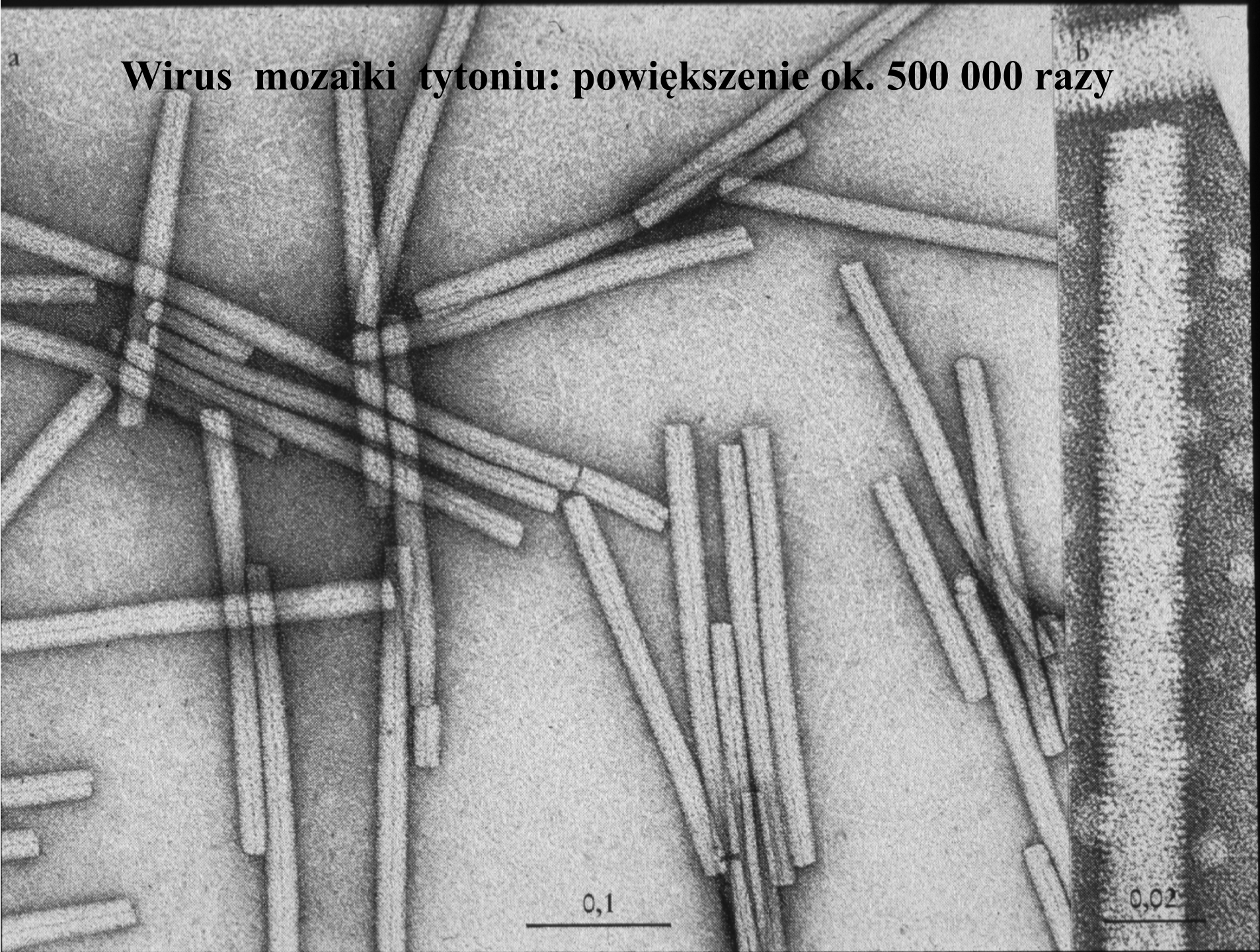


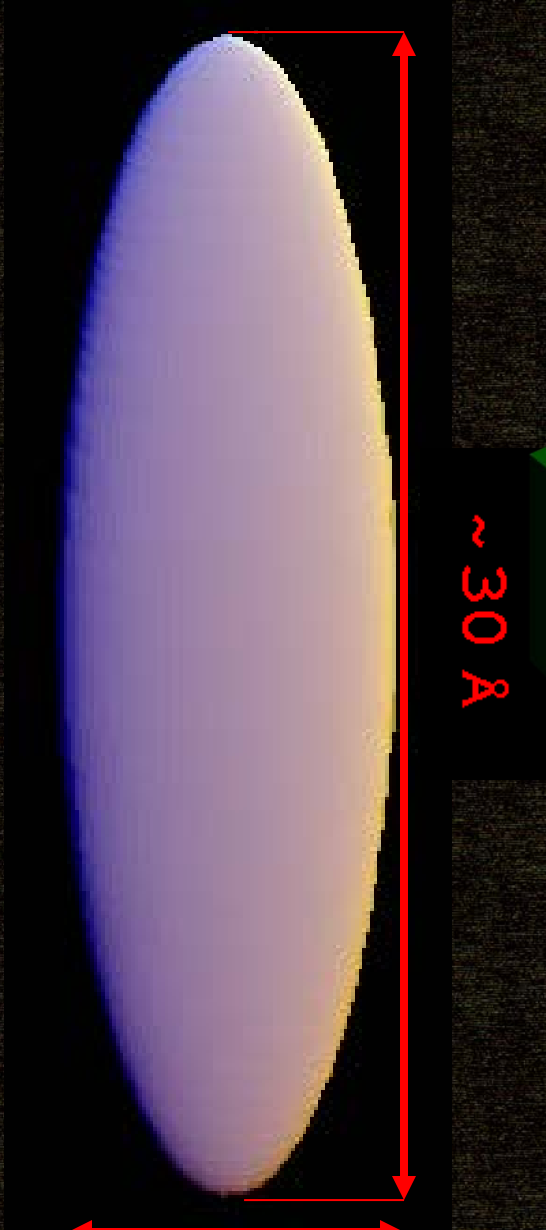
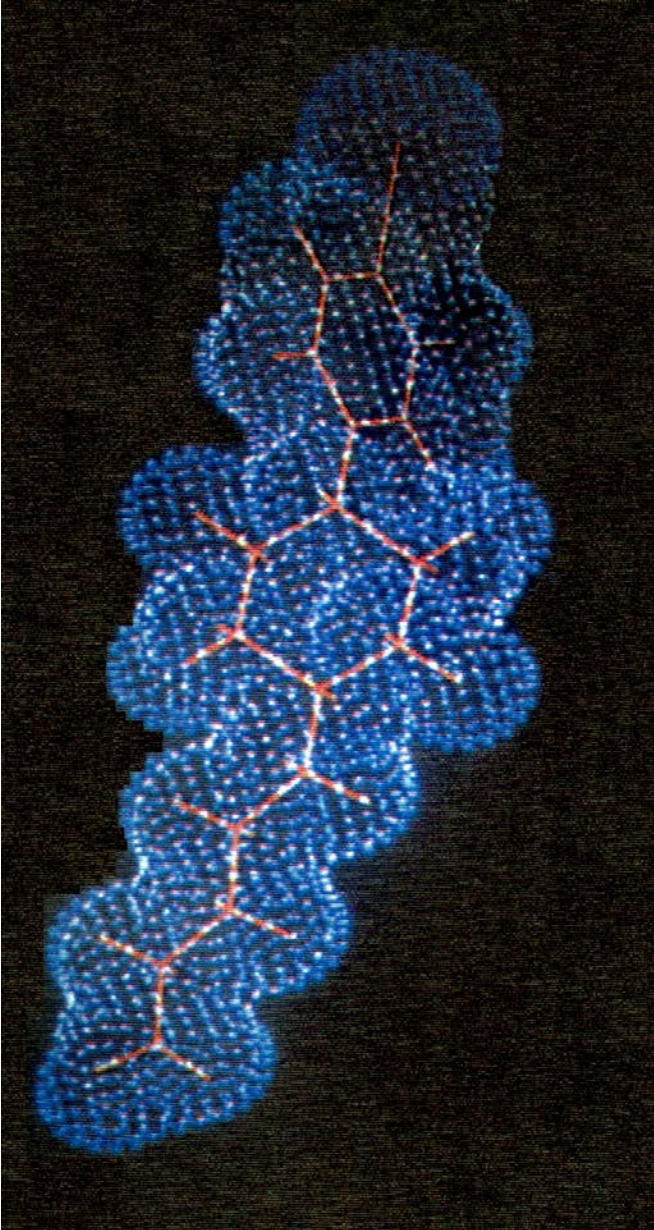
NEMATIC



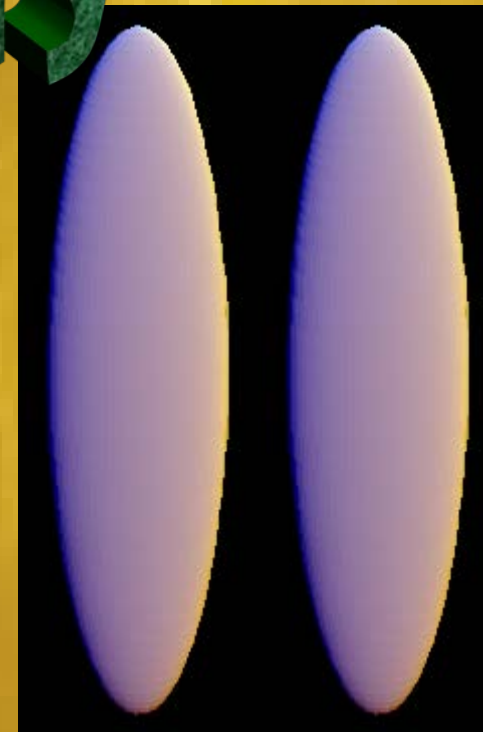
SMECTIC A



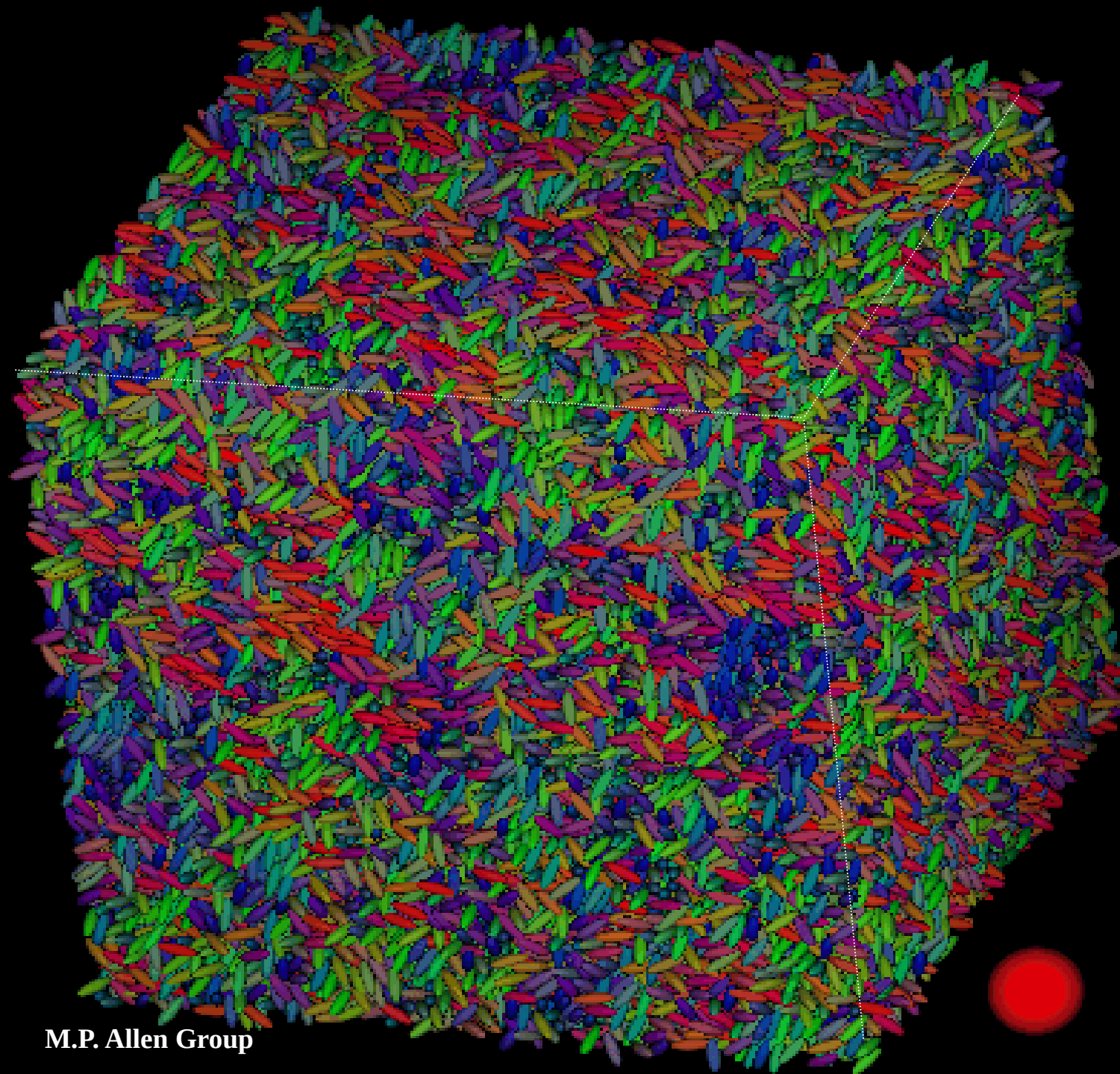




ciężkie kryształy

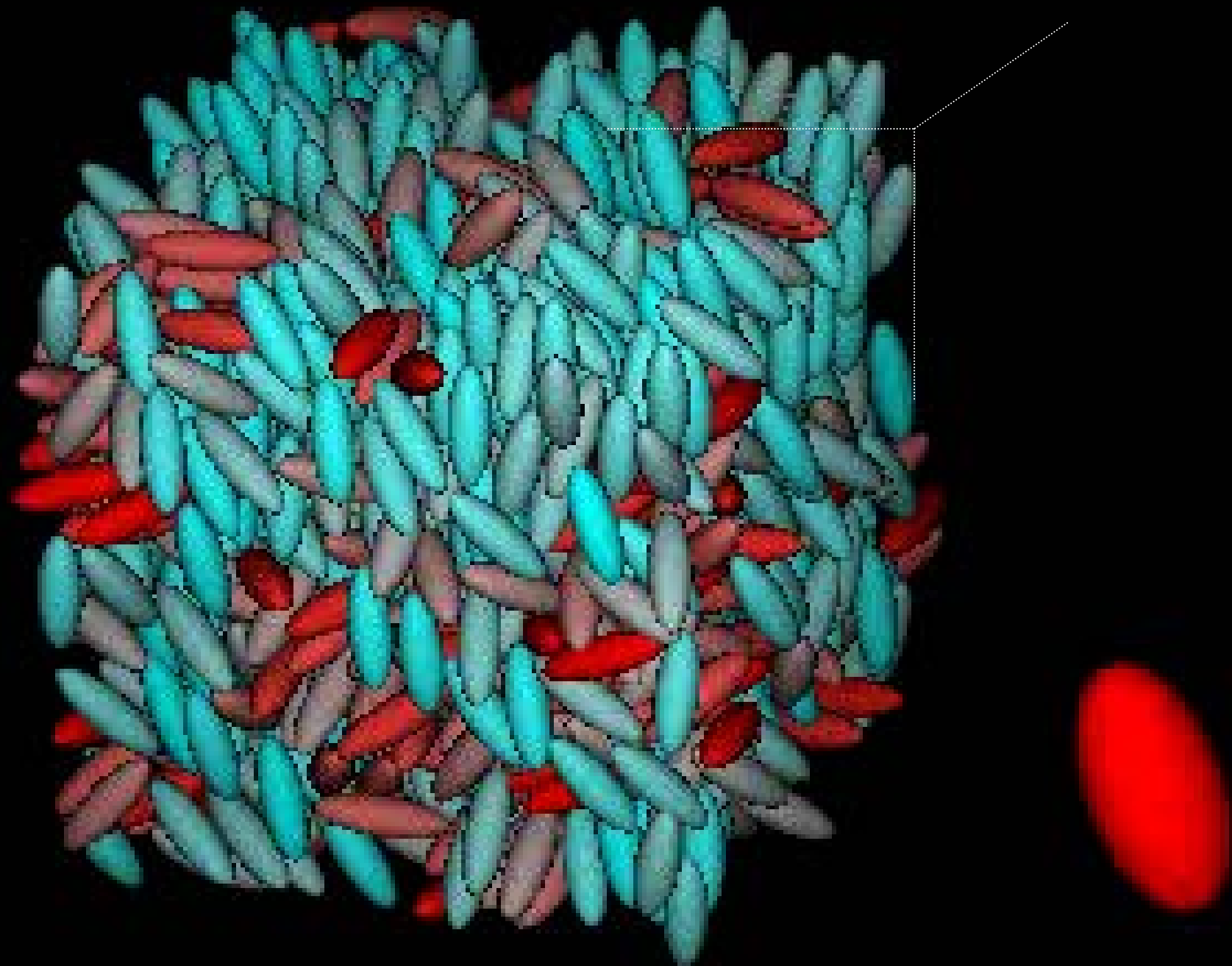


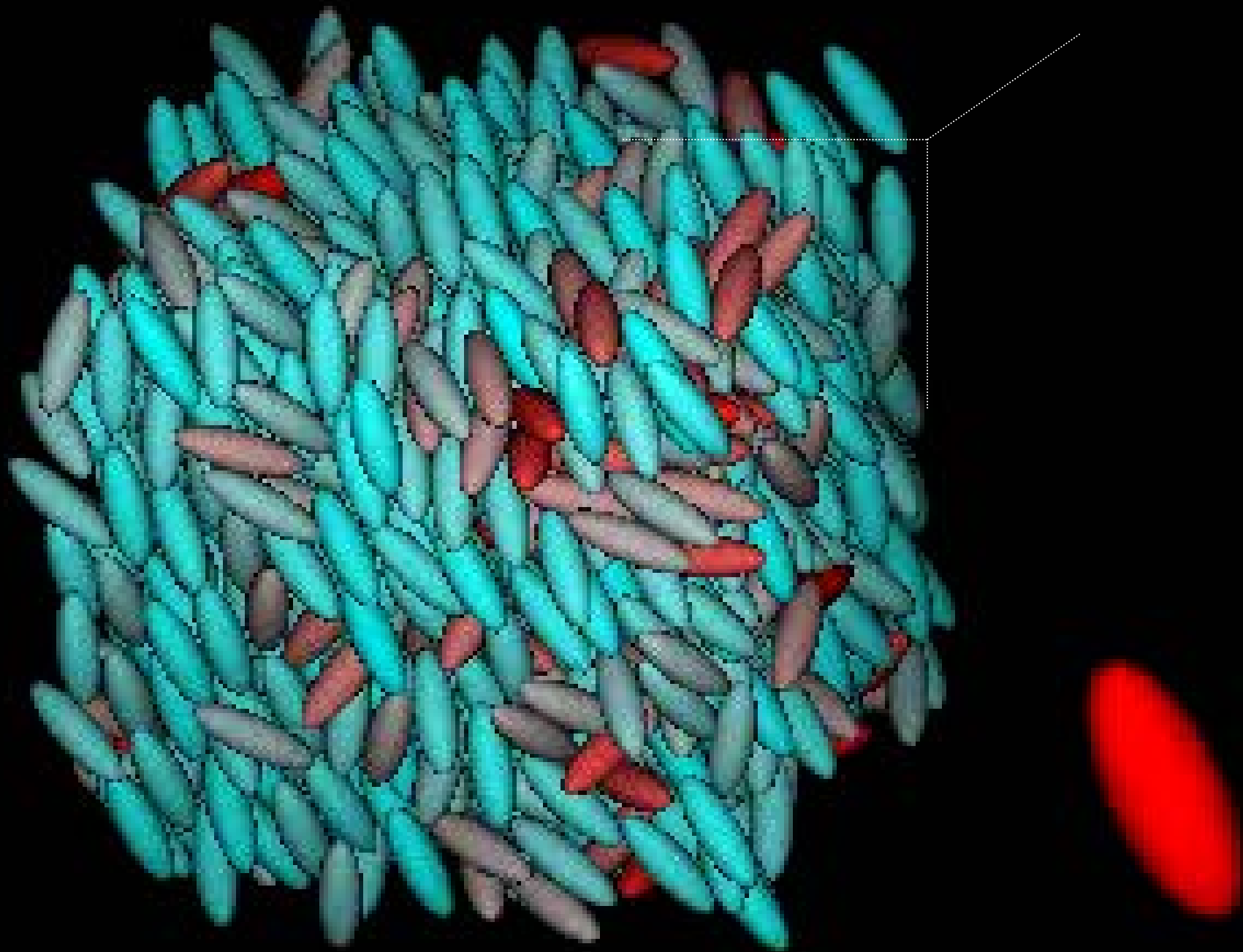
Stan podstawy dwóch
molekul
cieklokryształicznych

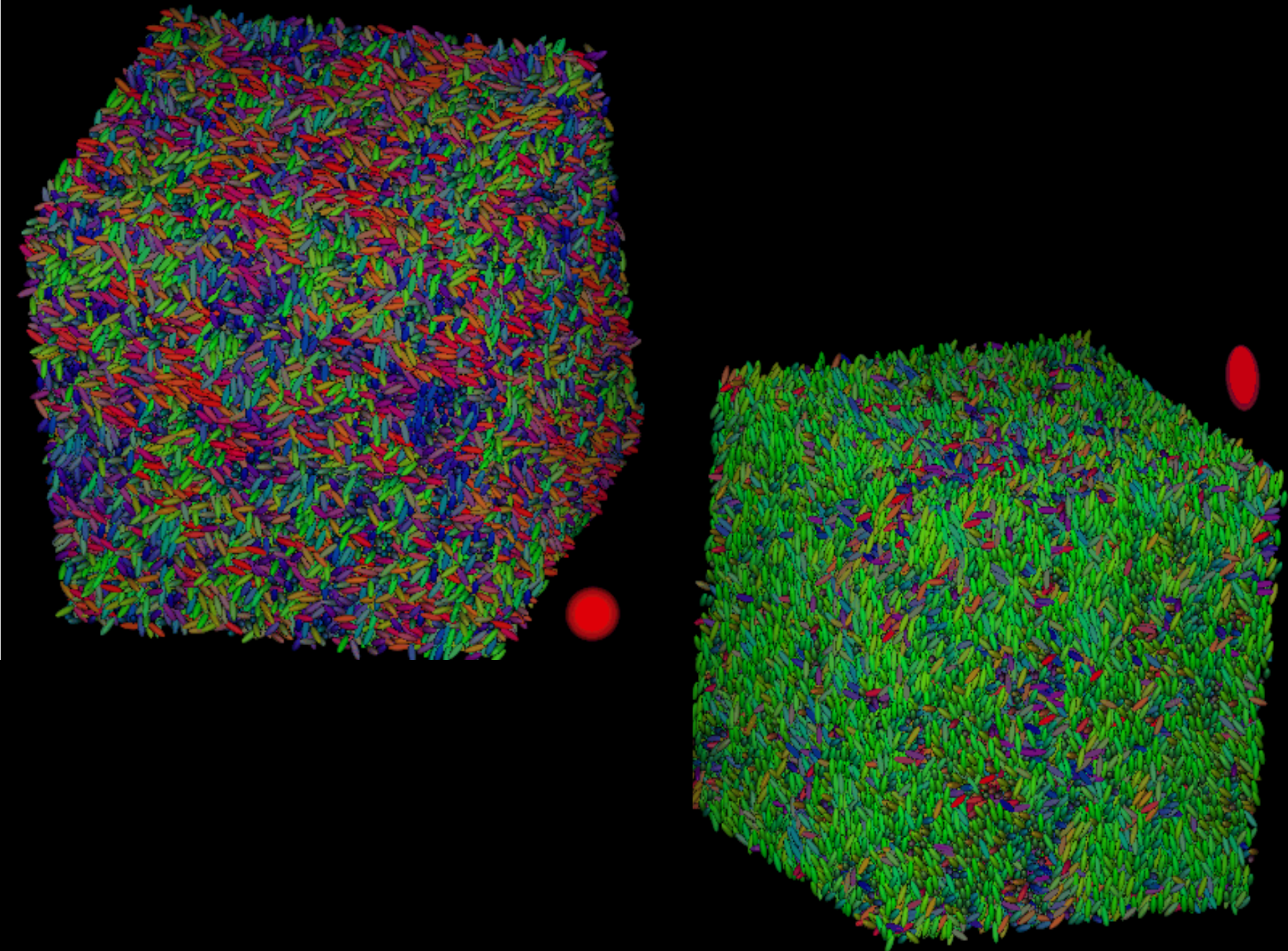


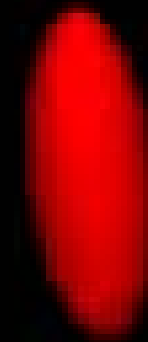
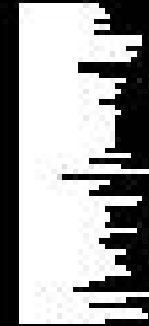
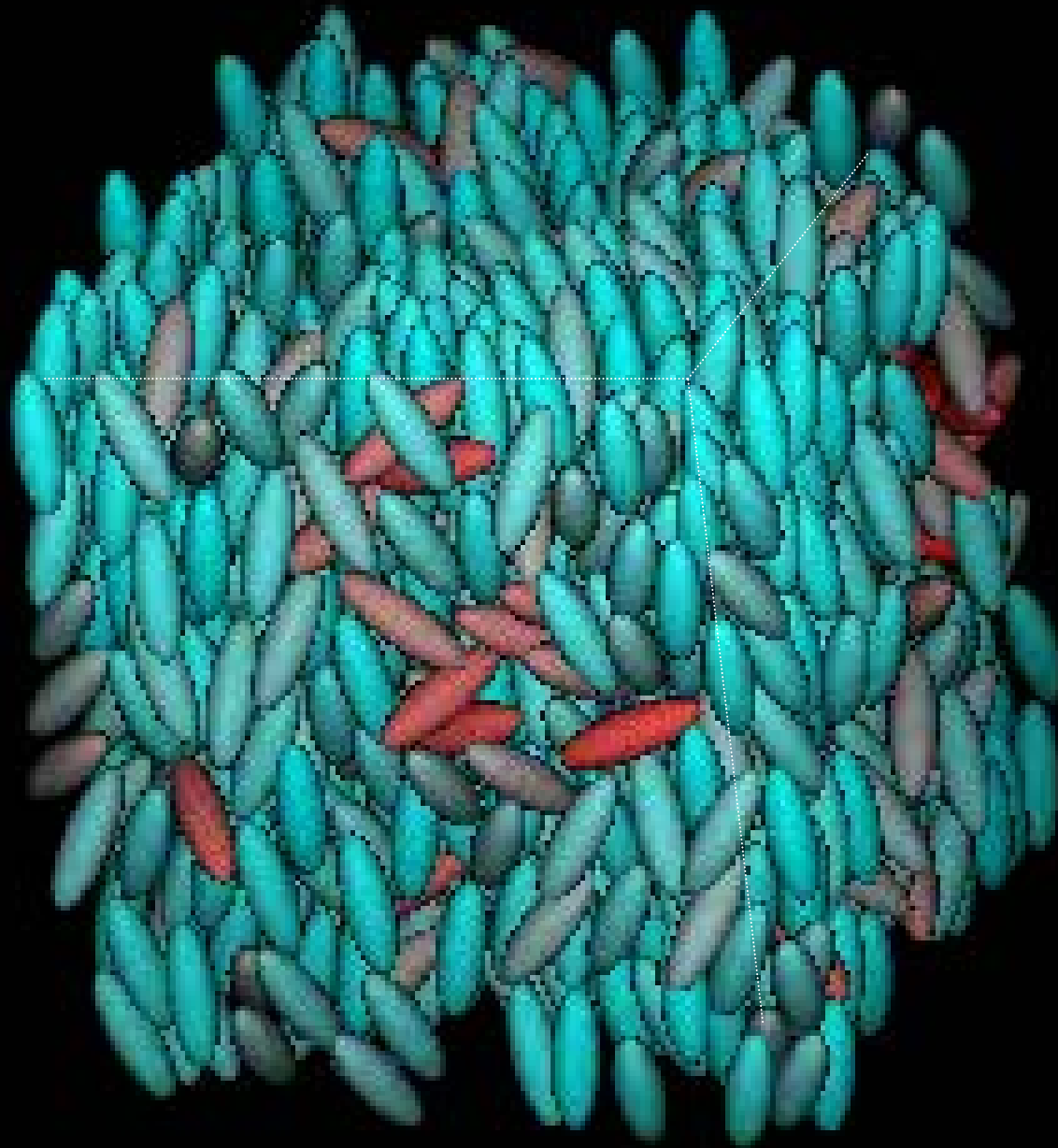


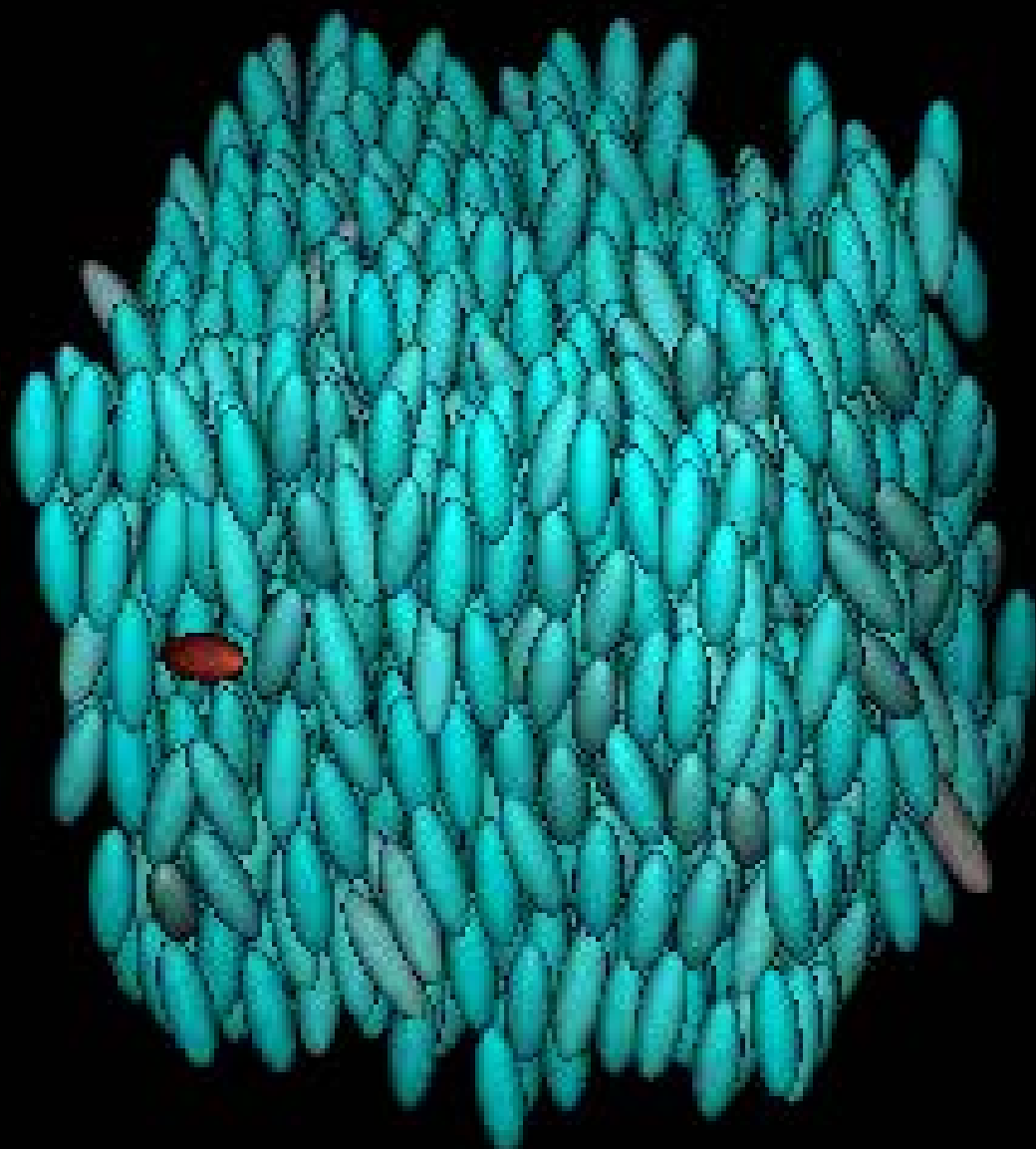


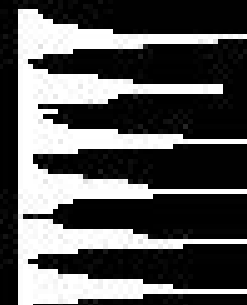
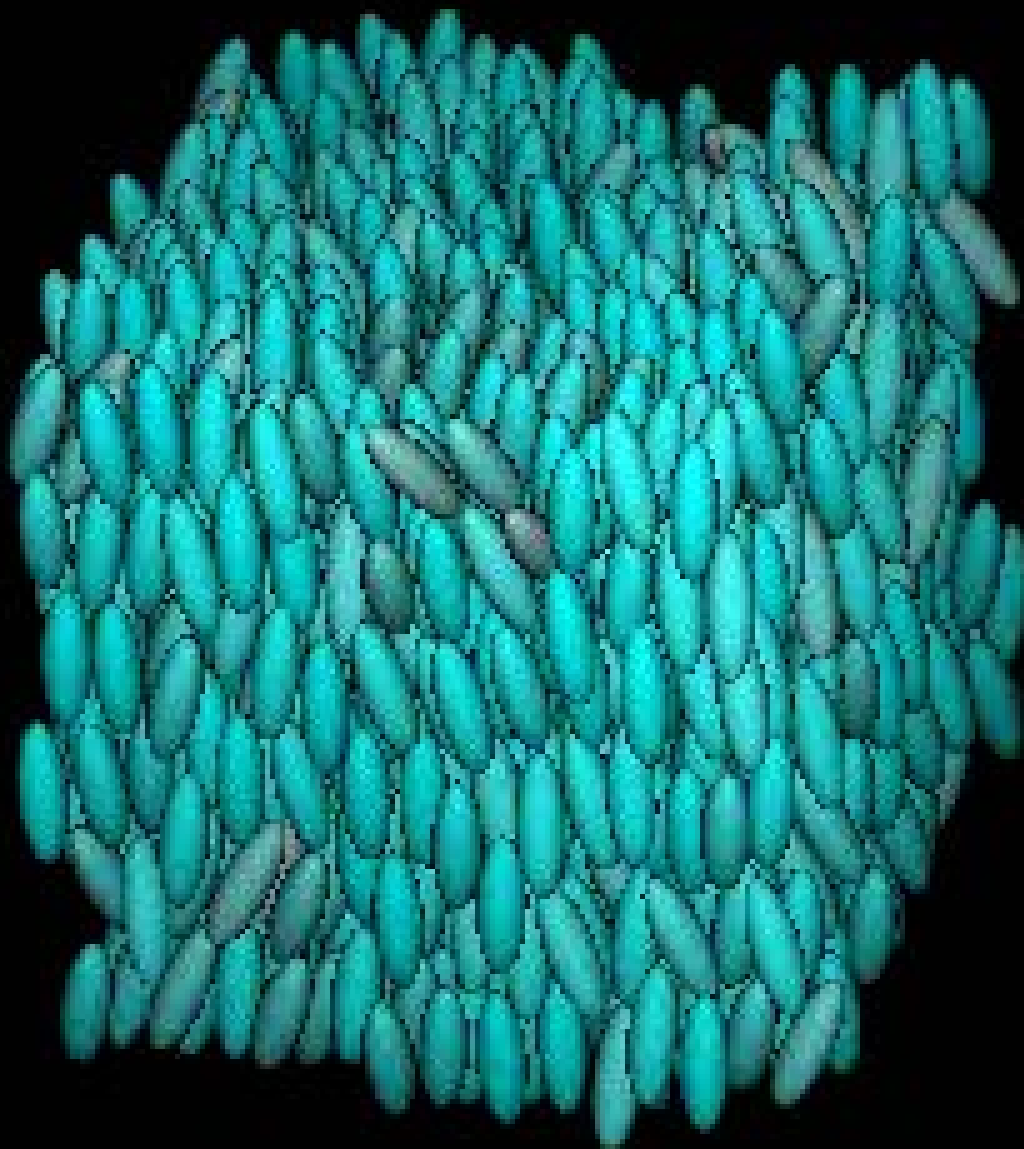


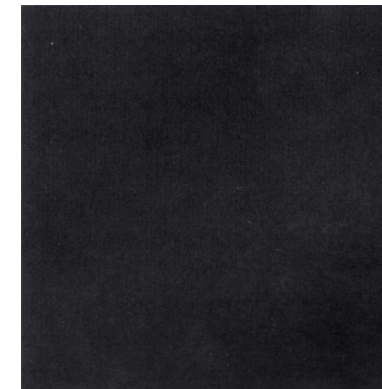
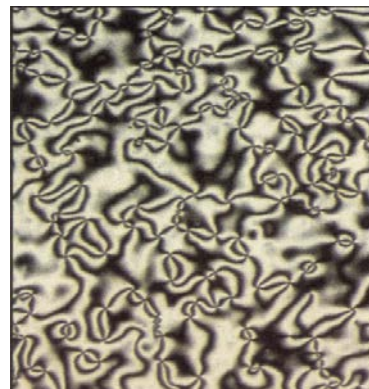
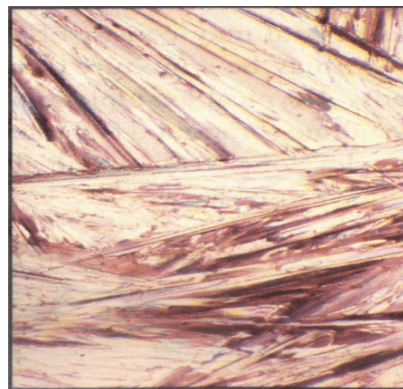
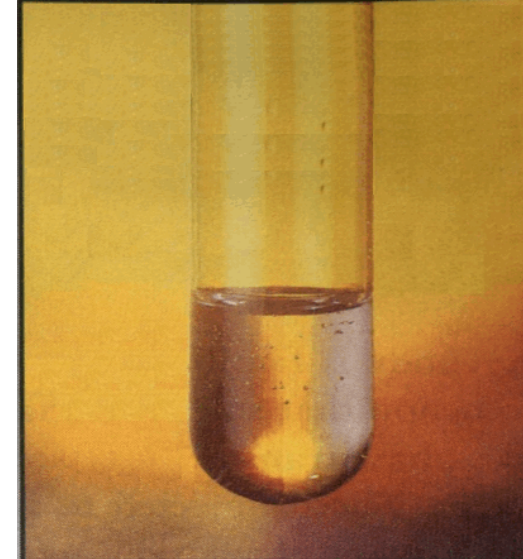
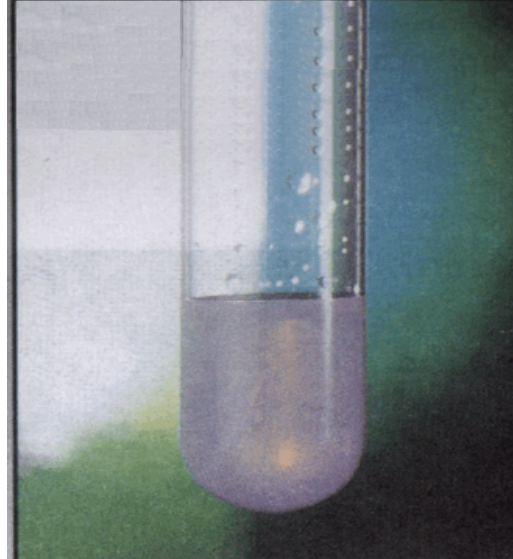
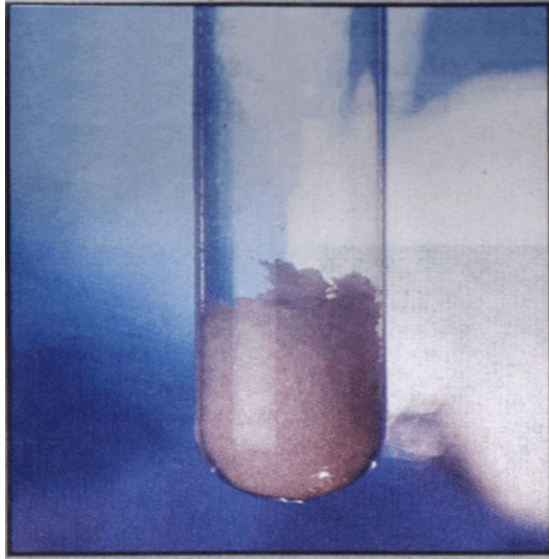




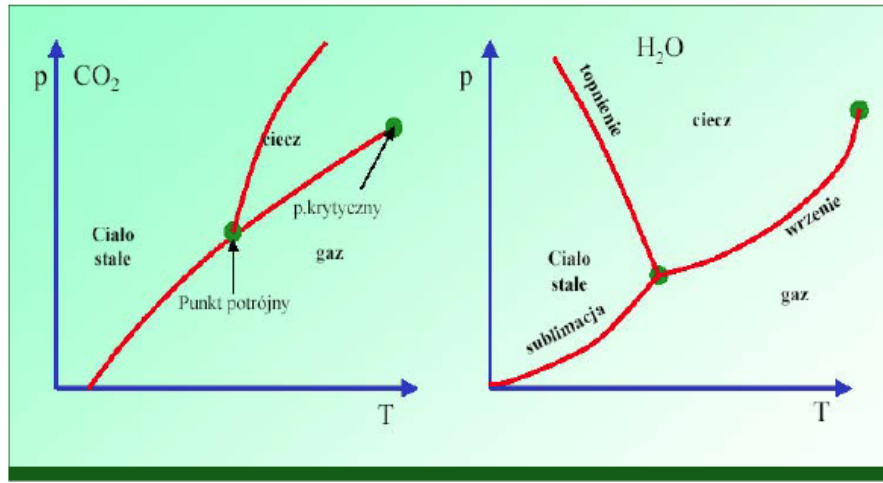








**Spróbujemy obecnie
omówić co się dzieje w
okolicy przejść fazowych
(w przestrzeni termodynamicznej)**



– fazą nazywamy stan układu (lub jego części) – charakteryzujący się przestrzenną jednorodnością makroskopową i określonym uporządkowaniem mikroskopowym;

– dwie różne fazy są oddzielone przejściem fazowym;

– w przypadku przejścia fazowego I – szego rodzaju fazy są dobrze rozseparowanymi obszarami w przestrzeni parametrów stanu (bo występują nieciągłości w parametrach ekstensywnych) : np. skok objętości, entropii, etc.

– w przypadku przejścia fazowych ciągłych fazy są stanami sąsiadującymi w przestrzeni parametrów stanu (bo nie występują nieciągłości w parametrach ekstensywnych)

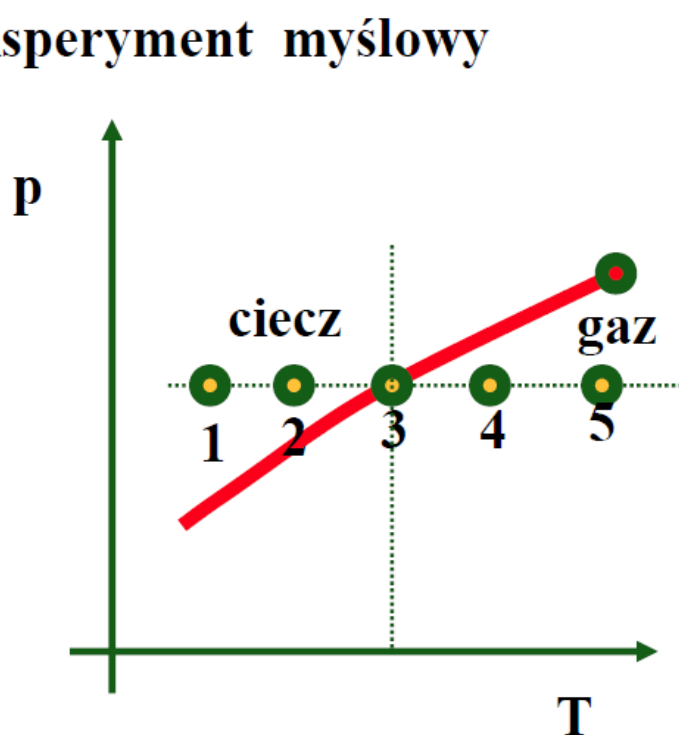
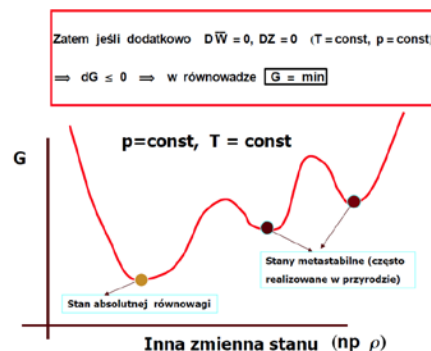
Uwaga

W termodynamice każdą fazę (oraz każdy składnik w przypadku układu wieloskładnikowego) rozważa się jako oddzielny podukład (otwarty), tj. wymieniający składniki.

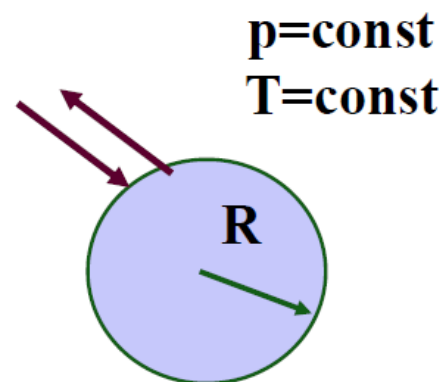
Wszystkie takie podukłady są w równowadze - stosują się więc do nich normalne prawa równowagi jak te, które dyskutowaliśmy w przypadku równowagi układ-otoczenie.

Przejścia fazowe I-szego rodzaju

Eksperyment myślowy



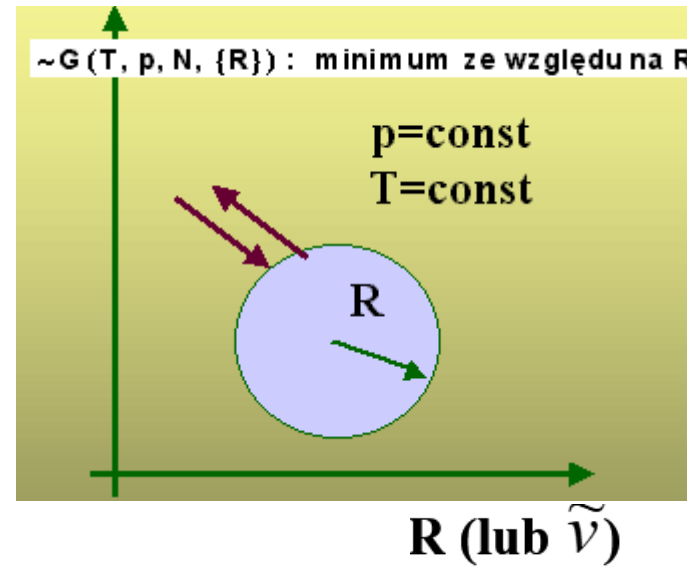
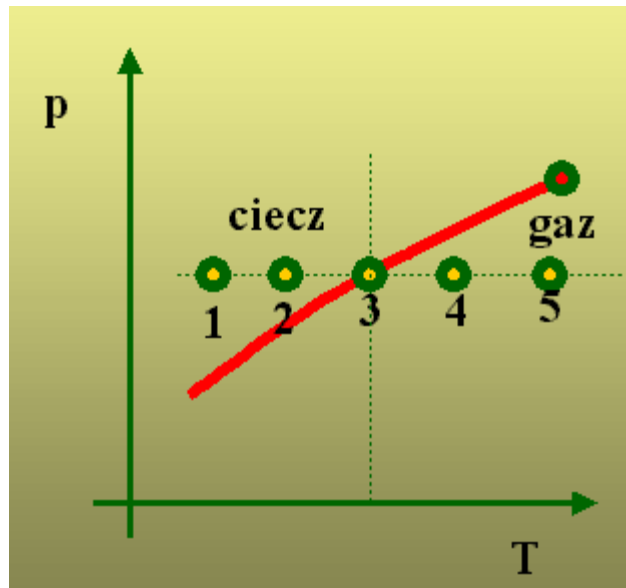
$\sim G(T, p, N, \{R\})$: minimum ze względu na R



Warunki równowagi:

$$\begin{aligned} T_c &= T_G \\ p_c &= p_G \\ \mu_c &= \mu_G \end{aligned}$$

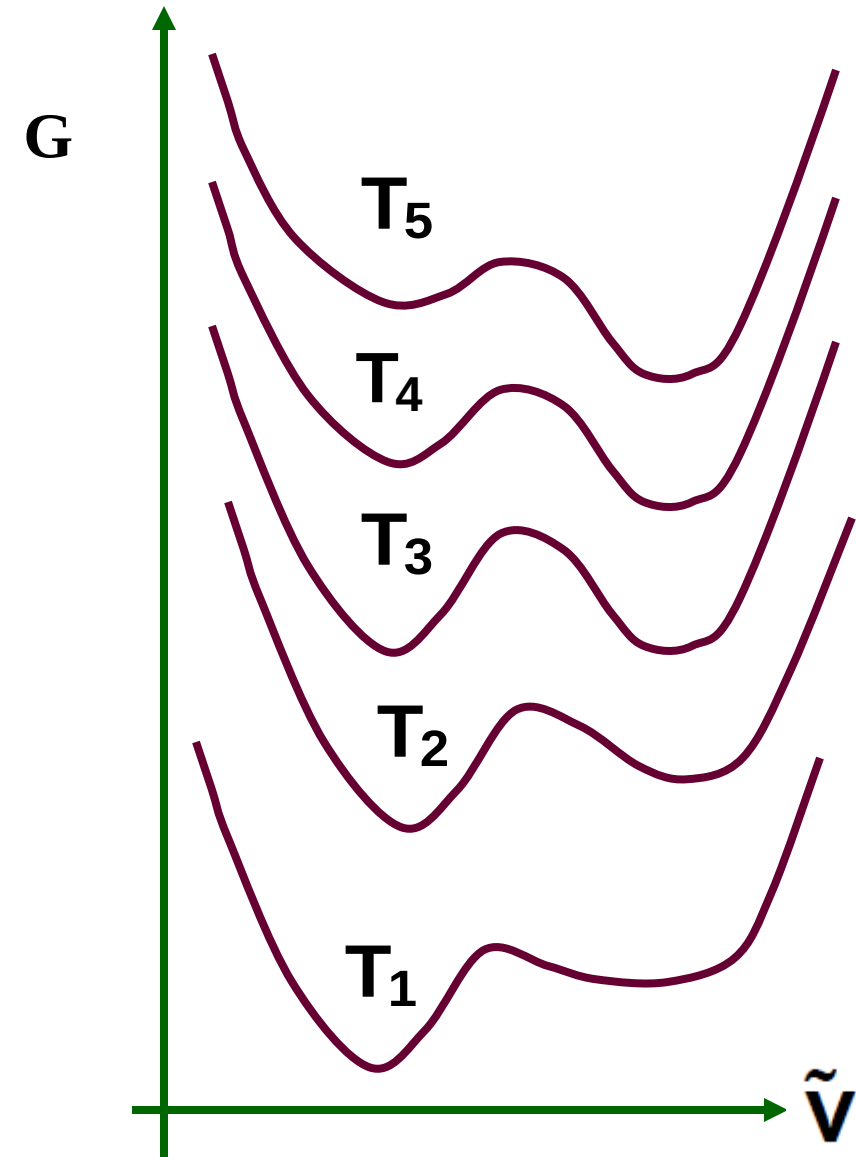
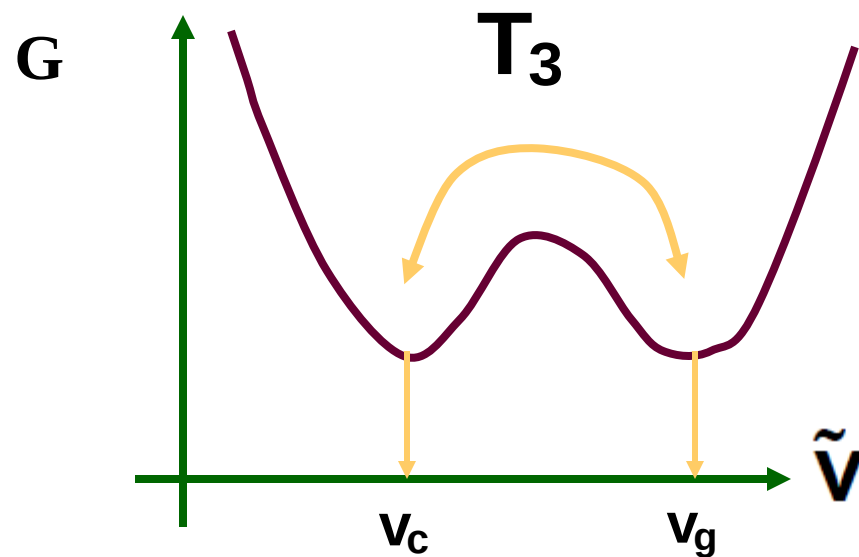
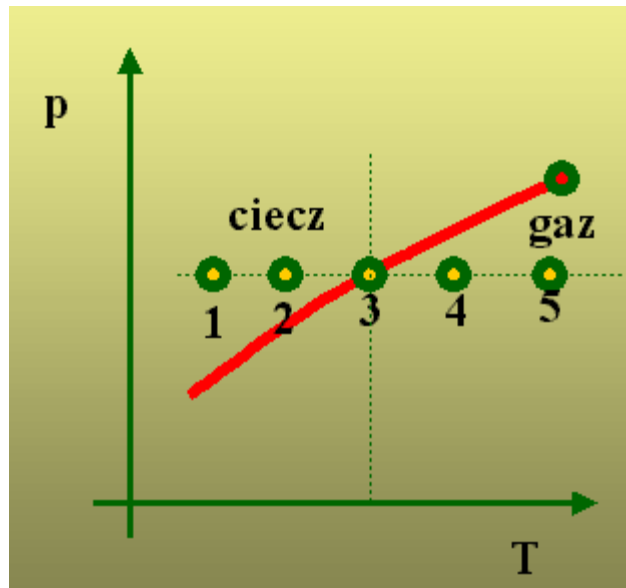
R ($\tilde{V}$) – zmienne; wewnątrz kropli jest zawsze,
 powiedzmy, 1 mg materii

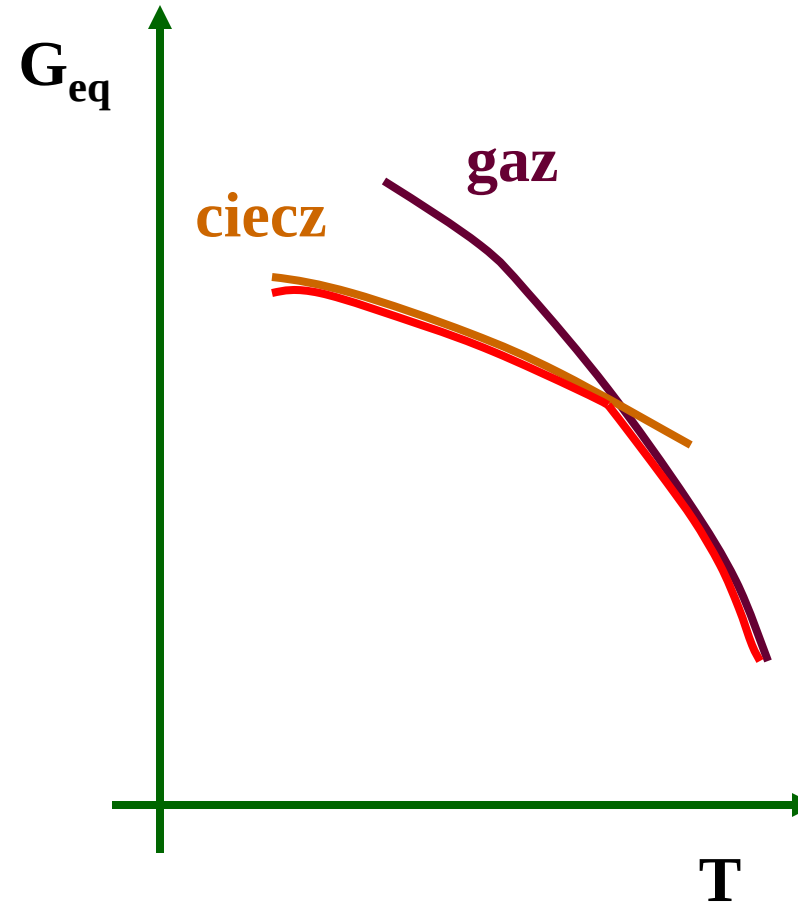
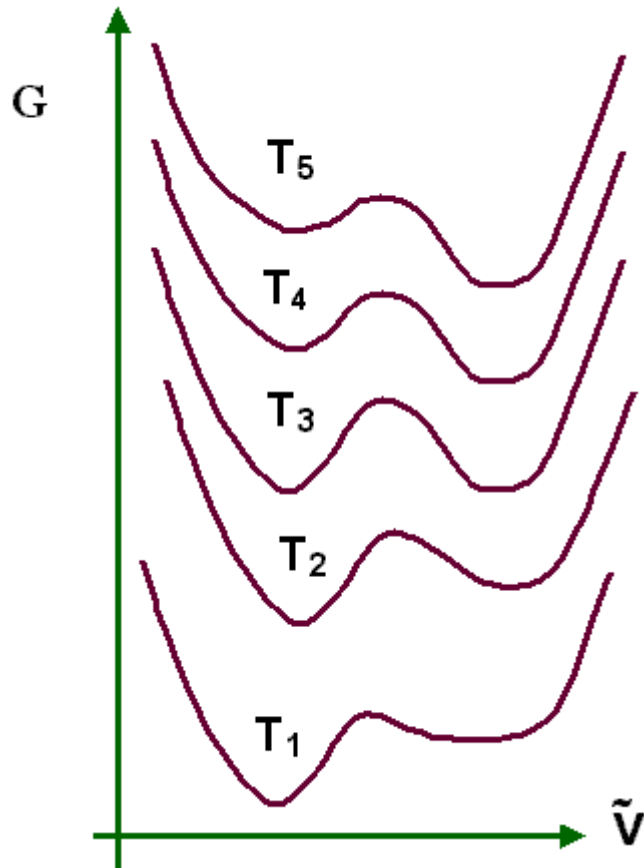


Efektywnie możemy potraktować ‘mały’ podukład jakby był zanurzony w termostacie

Warunkiem równowagi podukładu jest minimum $G(T, p, N, \{R\})$ ze względu na R (lub V). Przypuśćmy, że jesteśmy w p-cie 3 na diagramie fazowym. Ponieważ stany cieczy i gazu mają różną objętość na cząstkę (na mol) jedyna możliwość na nierównowagowe G jest taka jak na rysunku:

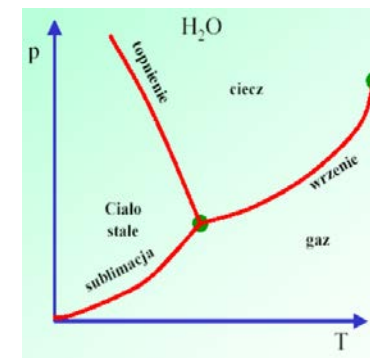
G - nierównowagowe



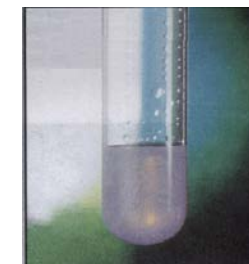


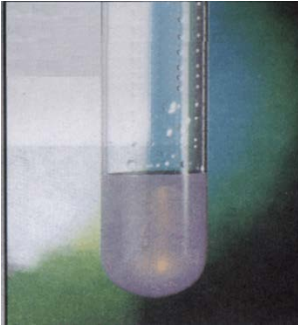
Równowagowa krzywa to obwiednia naszkicowanych krzywych dla różnych faz. Wrócimy do tego rysunku przy omawianiu teorii Landau'a

Przejścia fazowe ciągłe

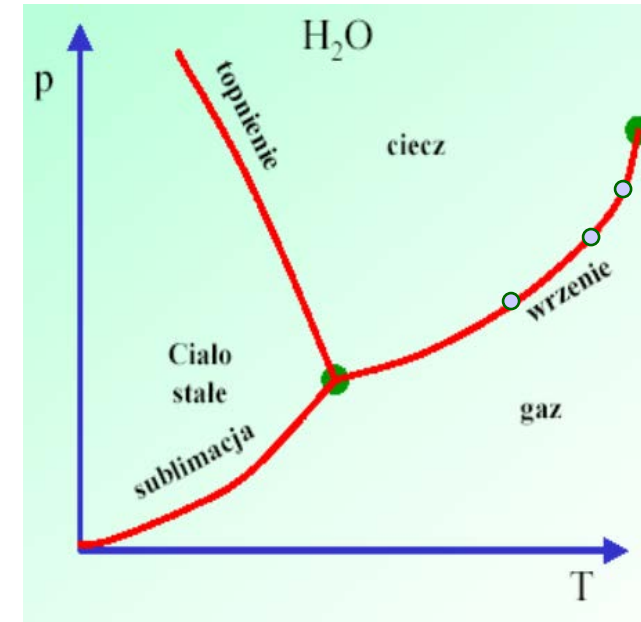
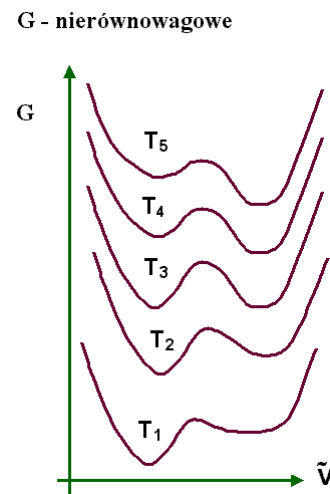
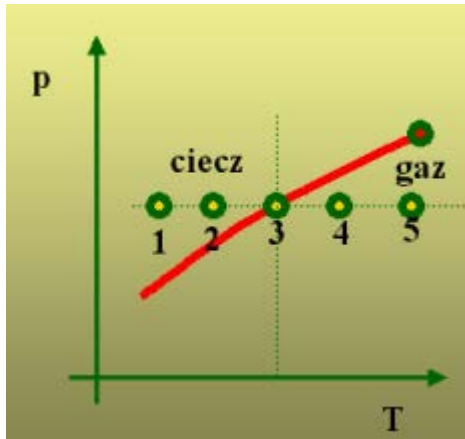


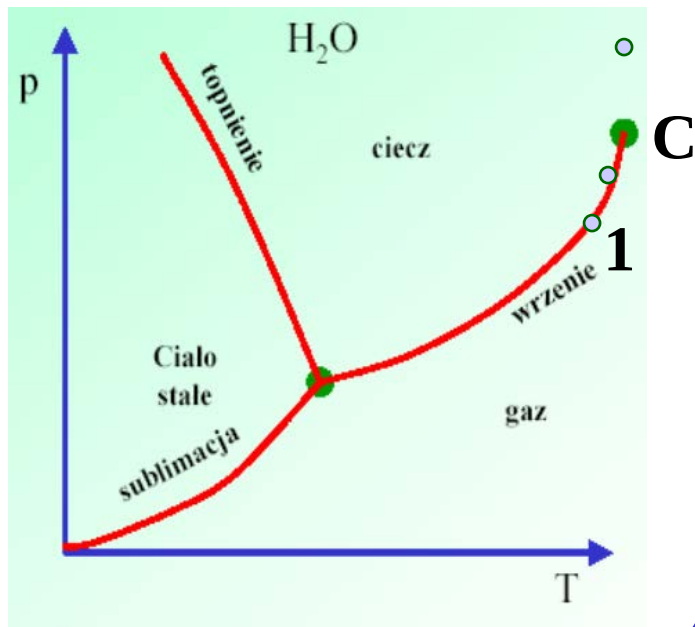
Cała struktura termodynamiki przedstawiona dotychczas, wyglądała (mniej-więcej) do połowy ub. wieku (~1950) jako w pełni (logicznie) kompletna poza jednym (jak się wówczas wydawało) małym ‘detalem’. Tym ‘małym detalem’ było zachowanie się układów w pobliżu punktu krytycznego. Wiedziano już od bardzo dawna, że w otoczeniu p-ktu krytycznego istnieją gigantyczne fluktuacje (opalescencja krytyczna - wyjaśniona przez Smoluchowskiego i Einsteina):





- (1) T. Andrews (1869) opisał ‘krytyczną opalescencję’ cieczy;
- (2) Fluktuacje momentów magnetycznych widziano w rozpraszaniu neutronów;
- (3) Stało się też jasne, że podgrzanie (ozębienie układu) o ułamek stopnia Kelwina prowadzi do zaniku tych efektów.

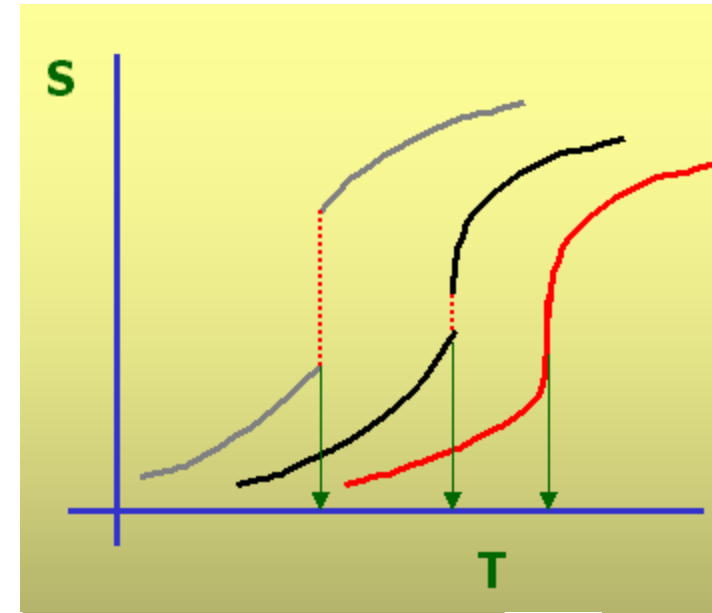
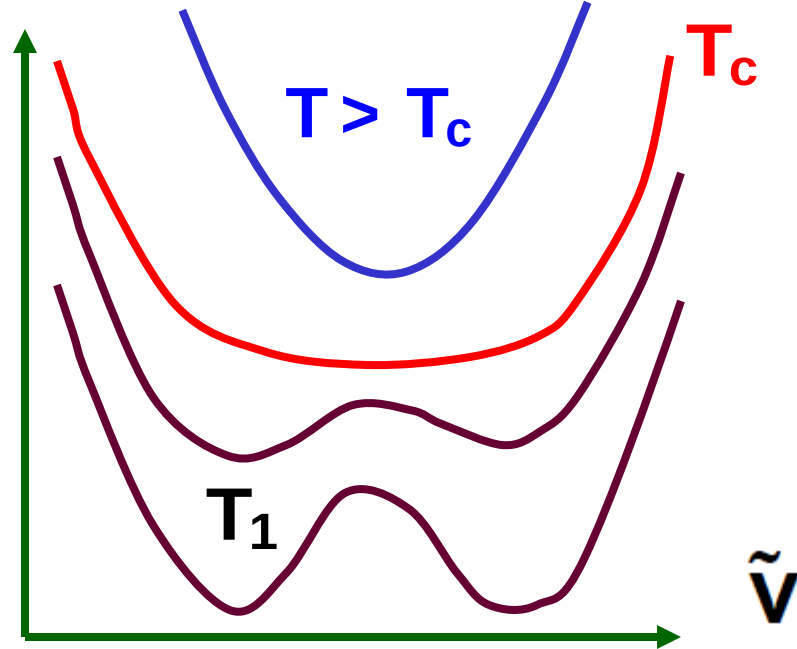




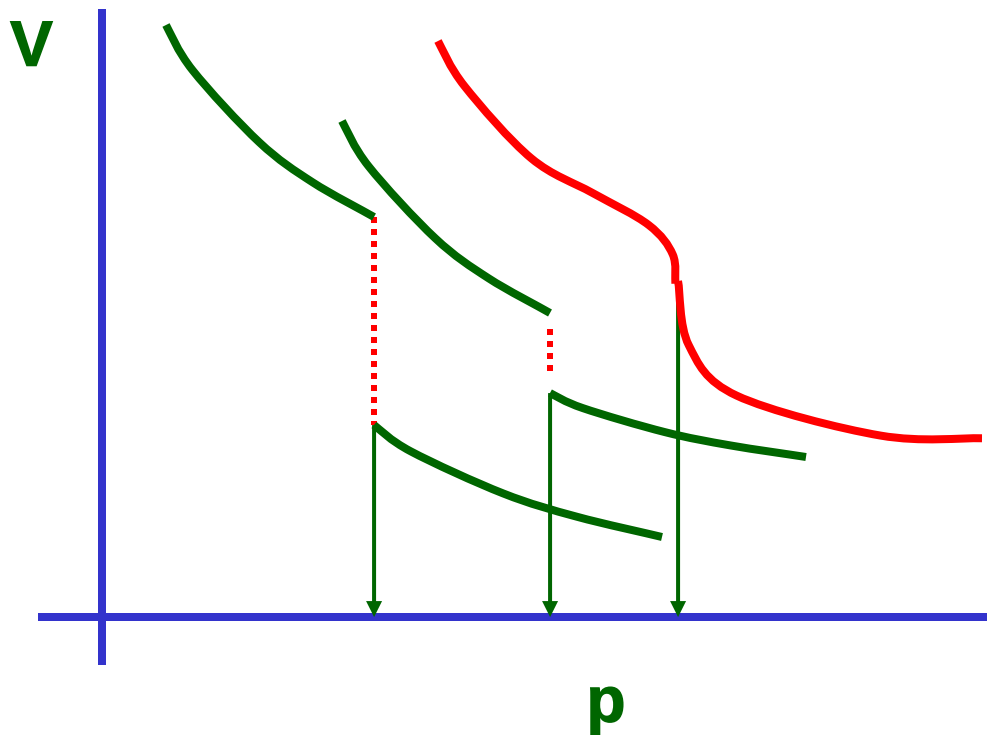
•Pojedyncze minimum bifurkuje w p.cie przejścia fazowego

•Nieciągłości objętości molowej, entropii etc. maleją ze zbliżaniem się do punktu krytycznego; spłaszczenie G oznacza osobliwości

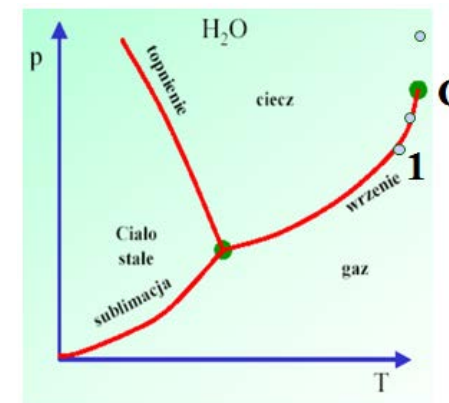
G - nierównowagowe



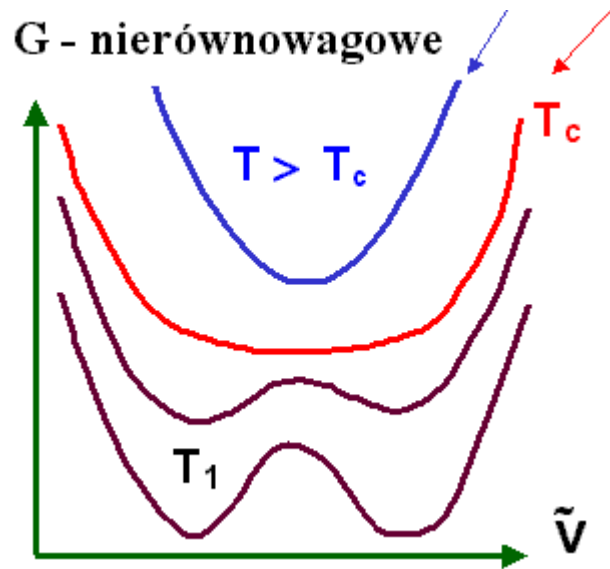
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T=T_c} = \infty ! \Rightarrow C_V = C_p = \infty$$



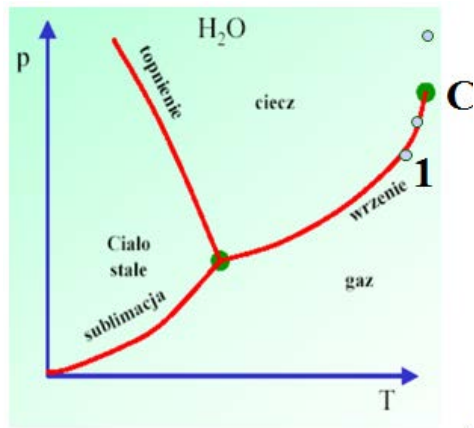
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=T_c} = \infty !$$



W pobliżu ciągłego przejścia fazowego mamy osobliwości (które na ogół są nietrywialne!)



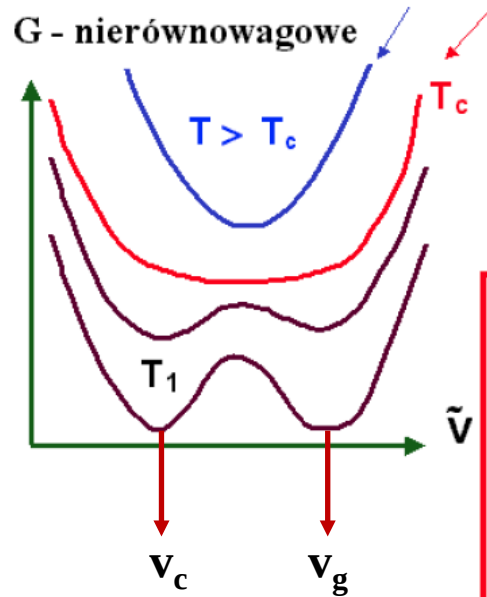
Ten klasyczny obrazek ciągłych przejść fazowych sformułowany został przez Landau'a w latach 40 ub. wieku. Główną ideą tej teorii to rozwinięcie nierównowagowego potencjału termodynamicznego (Gibbsa lub Helmholtza) w potęgę tzw. parametru porządku wokół



$(T - T_c)$, gdzie $T_c = T_c(p)$ przebiega wzdłuż krzywej współistnienia

Założenie analityczności i stabilności takiego rozwinięcia prowadzi do przewidywań zgodnych z obrazkami, które przedstawiłem.

Teoria Landau'a



Def. parametru porządku :

dowolna wielkość (kontrolna) ϕ :

$$\begin{cases} \phi = 0 & T > T_c \\ \phi \neq 0 & T < T_c \end{cases} \quad (\phi - \text{'monitoruje' przejście f.})$$

$\phi \equiv M$ (magnetyzacja)

P (polaryzacja)

$v_c - v_g$ (dla przejścia ciecz – gaz)

$\vdots$
 $\vdots$

W pobliżu przejścia fazowego, gdzie parametr porządku jest mały, zakłada się istnienie rozwinięcia dla nierównowagowej energii swobodnej Gibbsa w formie:

$$G = G_0 + G_1 \phi + G_2 \phi^2 + G_3 \phi^3 + G_4 \phi^4 + \dots$$

$$G = G(T, p; \{\phi\})$$

Hipoteza

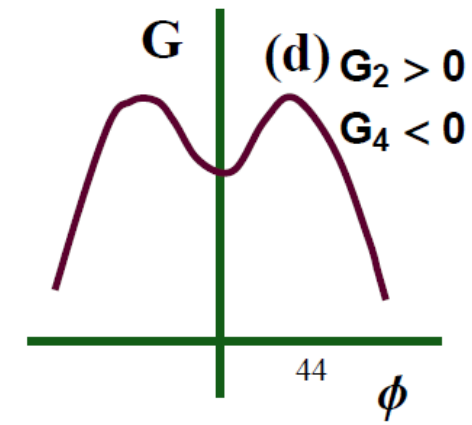
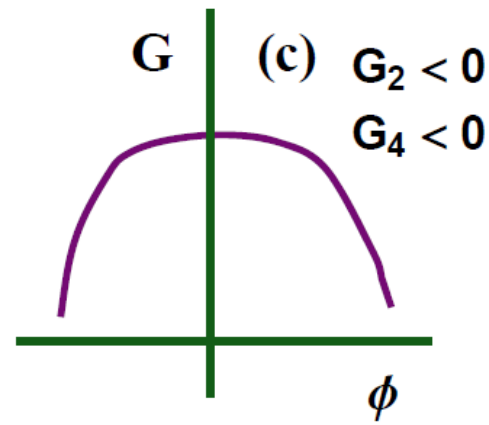
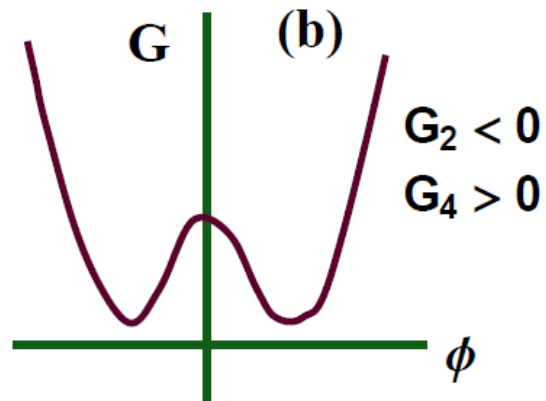
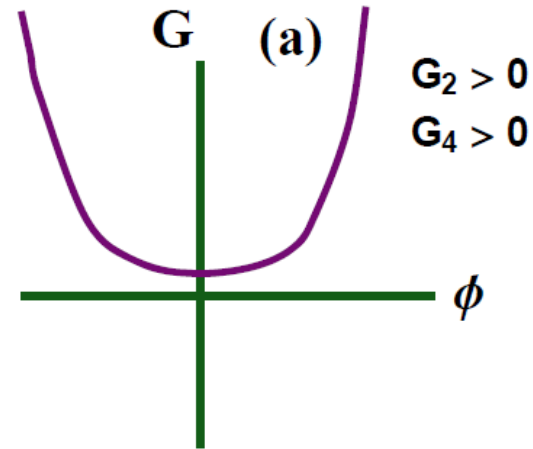
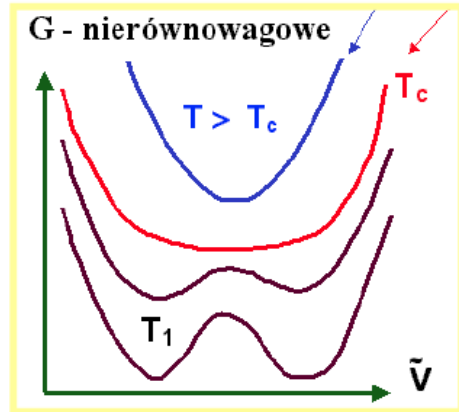
$$G = G_0 + G_1 \phi + G_2 \phi^2 + G_3 \phi^3 + G_4 \phi^4 + \dots$$

$$G = G(T, p; \{\phi\})$$

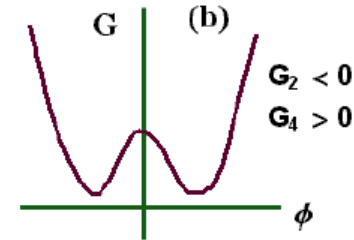
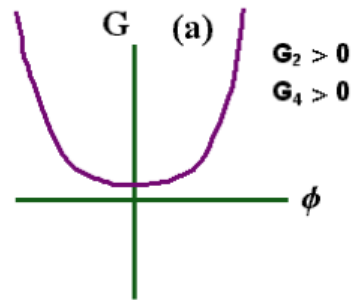
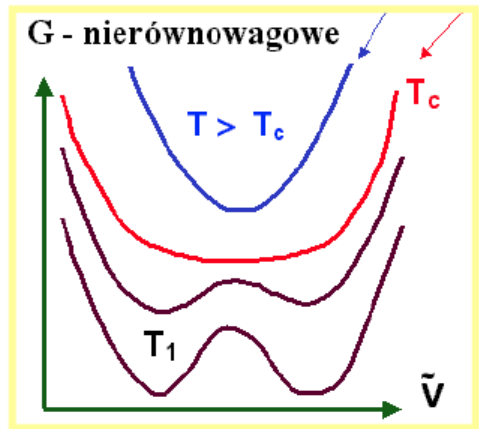
Dla wielu przypadków (ferromagnetyki, ferroelektryki, nadprzewodniki, etc.) nieparzyste człony wylatują przez symetrię. W dalszym ciągu założymy, że mamy właśnie taki przypadek. Ograniczymy się do rozwinięcia do 4-tego rzędu. Wtedy

$$G = G_0 + G_2 \phi^2 + G_4 \phi^4 - h \phi \quad (\text{niech } \phi \equiv \text{magnetyzacja w magnetiku jednoosiowym})$$

$$G = G_0 + G_2 \phi^2 + G_4 \phi^4 - h \phi \quad (\text{niech } \phi \equiv \text{magnetyzacja w magnetyku jednoosiowym})$$



$$G = G_0 + G_2 \phi^2 + G_4 \phi^4 - h \phi \quad (\text{niech } \phi \equiv \text{magnetyzacja w magnetyku jednoosiowym})$$



Jedynie przypadki (a) (b) są fizycznie akceptowalne

$\Rightarrow G_4 > 0$ (wymogi stabilności rozwinięcia)

G_2 może zmieniać znak $G_2 = a_0 (T - T_c)$; $a_0 > 0$

$$\Rightarrow \boxed{G(T, p; \{\phi\}) = a_0 (T - T_c) \phi^2 + G_4 \phi^4} - h \phi$$

$$G(T, p; \{\phi\}) = a_0 (T - T_c) \phi^2 + G_4 \phi^4 - h \phi$$

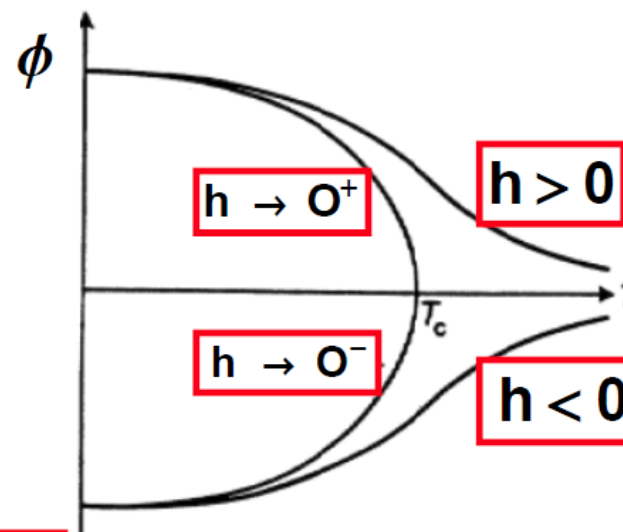
Warunek konieczny na minimum:

$$G_4 > 0$$

$$a_0 > 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial \phi} = 2a_0 (T - T_c) \phi + 4G_4 \phi^3 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \phi = 0 & - \text{zawsze; 1-sze rozwiązanie} \\ \phi = \pm \left[2 \frac{a_0}{G_4} (T - T_c) \right]^{\frac{1}{2}} & : T \leq T_c \end{cases}$$

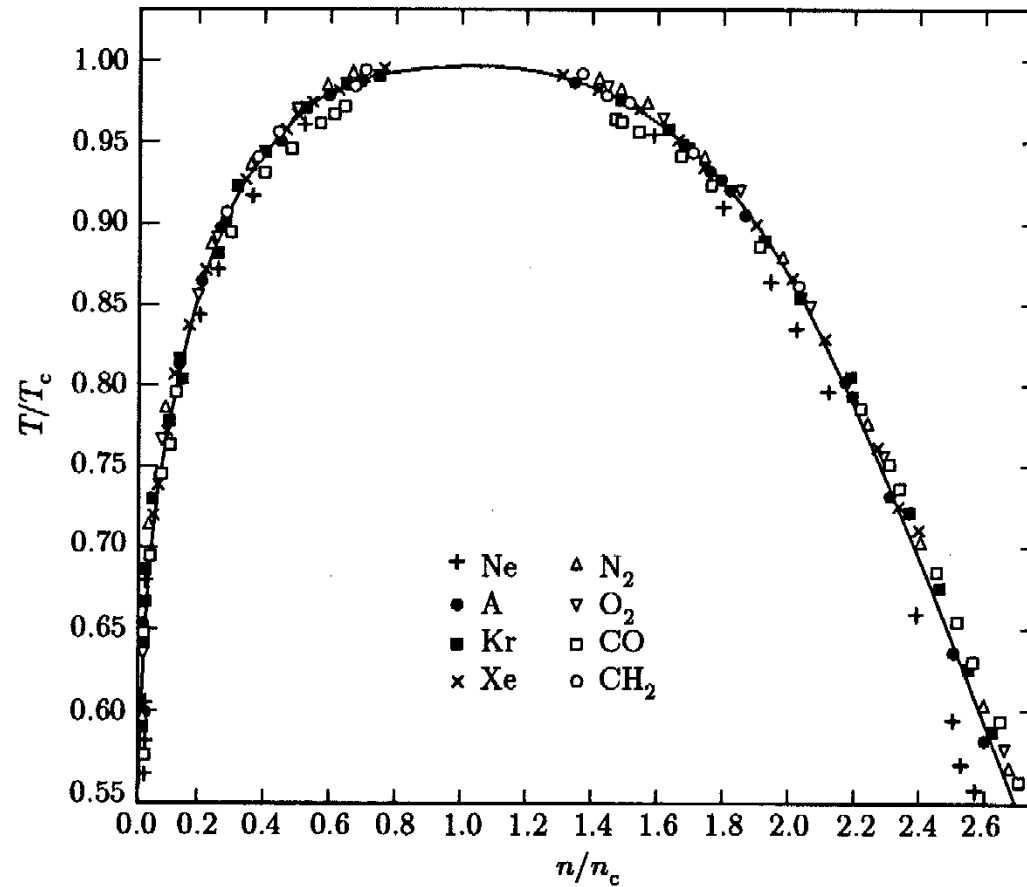


Model ciągłego przejścia fazowego

- **Teoria Landau'a przez wiele lat nie mogła być porównana z doświadczeniem, ponieważ pomiary w otoczeniu p -tu krytycznego (skutkiem istnienia gigantycznych fluktuacji) były niezwykle trudne (np. ogromnie skomplikowaną okazała się kontrola temperatury).**
- **W 1944 Lars Onsager podał termodynamicznie ścisłe rozwiązanie modelu Isinga i pokazał w ramach fizyki statystycznej istnienie osobliwości w pobliżu p -ktu krytycznego, które wykazywały kompletnie inny charakter niż przewidywania teorii Landau'a. Jednak niezbyt się tym wtedy przejmowano bowiem uważano model Isinga za niefizyczny (fizyczne są układy III-d).**

- **Dopiero pomiary przez Hellera (P.R.L. 1962) jasno unaocznily, że klasyczna teoria Landau'a nie jest poprawna. Konstrukcja poprawnej teorii wymagała 10-ciu lat pracy i stała się możliwa dopiero po wnikliwej analizie natury krytycznych fluktuacji.**
- **Ta teoria nazywa się **Grupą Renormalizacji** i jej powstanie zawdzięczamy takim fizykom jak: Kadanoff, Fisher, Domb, Widom, Wilson, etc. Wilson dostał nagrodę Nobla za RG w latach 70-tych.**

Osobliwości w pobliżu punktu krytycznego: wykładniki krytyczne



Pomiary dla ośmiu cieczy wzdłuż krzywej współistnienia (linia = fit kubiczny)
 $(n-n_c) \sim -(T-T_c)^\beta \quad \beta = 1/3$

Jaki jest kształt krzywej współistnienia w pobliżu punktu krytycznego:

$$|\mathbf{n}_+ - \mathbf{n}_-| \propto |\mathbf{T} - \mathbf{T}_c|^{0.327 \pm 0.006}$$

(for the liquid gas point of sulphurhexafluoride:
taken from M. Ley-Koo and M. S. Green,
Phys. Rev. A 16, 2483 (1977))

$$M \propto (\mathbf{T}_c - \mathbf{T})^{0.311 \pm 0.005}$$

**Przykład wykładnika
krytycznego**

(after L.M. Holmes et. al. Sol. State Commun. 9, 1373
(1971))

Definicja wykładników krytycznych:

$t = \frac{T - T_c}{T_c}$: względna odległość od p-ktu krytycznego

$$f(T) = \tilde{f}_0 + f_0 t^y \{1 + f_1 t^x + \dots\}, \quad (t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} > 0), \quad x > 0$$

Dla cieczy

ciepło właściwe dla $p = p_c$	$C_p \sim t ^{-\alpha}$
różnica gęstości gaz - ciecz	$(\rho_l - \rho_g) \sim (-t)^\beta$
ściśliwość izotermiczna	$\kappa_T \sim t ^{-\gamma}$
izoterma krytyczna ($t = 0$)	$p - p_c \sim \rho_l - \rho_g ^\delta$ $\text{sign}(\rho_l - \rho_g)$

Po lewej i po prawej stronie przejścia wykładniki są takie same

Wykładniki krytyczne są połączone nierównościami wynikającymi z II zasady termodynamiki:

- Rashbrook inequality

$C \sim |t|^{-\alpha}$
 $M \sim (-t)^\beta$
 $x_T \sim |t|^{-\gamma}$

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$
- Griffiths inequality

$H \sim |M|^\delta \text{sign}(M)$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2$$

Wyprowadzić pierwszą z nierówności startując z nierówności dla ciepła !

A co przewiduje teoria Landau'a:

$$G(T, p; \{\phi\}) = a_0 (T - T_c) \phi^2 + G_4 \phi^4 - h \phi$$

$$\frac{\partial G}{\partial \phi} = 2 a_0 (T - T_c) \phi + 4 G_4 \phi^3 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \phi = 0 & - \text{zawsze; 1-sze rozwiązanie} \\ \phi = \pm \left[2 \frac{a_0}{G_4} (T - T_c) \right]^{\frac{1}{2}} & : T \leq T_c \end{cases}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{2}$$

$$\chi_T = \left(\frac{\partial \phi}{\partial h} \right)_{T, \phi \rightarrow 0, h \rightarrow 0} \Rightarrow \gamma = 1 \quad \text{wyprowadzić}$$

$$h \sim |\phi|^\delta \text{sign}(\phi) \quad (T = T_c, h \rightarrow 0) \\ \Rightarrow \delta = 3 \quad \text{wyprowadzić}$$

Wyliczyć wykładniki krytyczne wynikające z równania Van-der-Waalsa

wykładniki krytyczne dla magnetyków:

ciepło właściwe dla $h \equiv H = 0$
magnetyzacja dla $H = 0$
podatność izotermiczna
izoterma krytyczna ($t = 0$)

$C_H \sim |t|^{-\alpha}$
 $M \sim (-t)^\beta$
 $\chi_T \sim |t|^{-\gamma}$
 $H \sim |M|^\delta$
sign (M)

	Ising d = 2	Ising d = 3	MFT (Landau)	Experiment d = 3
β	$\frac{1}{8} = 0.125$	0.312 ± 0.002	$\frac{1}{2} = 0.5$	0.311 $\pm$ 0.005 0.327 $\pm$ 0.006 0.321 $\pm$ 0.006
γ	$\frac{7}{4} = 1.75$	1.250 ± 0.001	1	1.24 + 0.16 - 0.04
δ	15	5.20 ± 0.15	3	4 - 5
α	0 (log)	0.13 ± 0.12	0 (disc)	0.11 + 0.01 - 0.03

Przewidywania teorii Landau'a nie zgadzają się z eksperymentem!

Można zapytać dlaczego tak prosta i ogólna teoria, bazująca na intuicyjnie oczywistych argumentach może być zła. Czy błąd jest w przedstawionej argumentacji, czy leży głębiej – w podstawach termodynamiki.

**Zagadka istniała przez blisko
70 lat; Rozwiązanie: RG
intuicyjne zrozumienie:
HIPOTEZA SKALOWANIA**

Hipoteza skalowania

W miarę narastania liczby eksperymentów zauważono zadziwiające podobieństwo pomiędzy różnymi układami w pobliżu p-ktu krytycznego:

- **Wartości wykładników krytycznych okazały się identyczne dla dużej grupy na ogół różnych fizycznych układów (np.. Jednoosiowe ferromagnetyki, bądź ciecze).**
- **Stwierdzono, że wykładniki odbiegają znacznie od przewidywań teorii Landau'a.**
- **Nierówności między wykładnikami są równościami; np.**

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \text{ (zamiast nierówności Rashbrooka mamy równość)}$$

Wtedy niezależnie Widom, Domb, Kadanoff, Patashinskii, Pokrovskii, oraz Fisher stwierdzili, że dane eksperymentalne można wyjaśnić na drodze fenomenologicznej jeśli założyć, że w pobliżu p-ktu krytycznego osobliwa część energii swobodnej Gibbsa:

- Nie ma rozwinięcia analitycznego zaproponowanego przez Landau'a, a podlega tzw. Uogólnionej Hipotezie Jednorodności**

Sformulujemy tą hipotezę dla magnetyków; założymy że niezależnymi zmiennymi intensywnymi opisującymi układ jest temperatura, T , oraz zewnętrzne pole magnetyczne, H .

Niech $G = G_{\text{regularna}} + G_{\text{osobliwa część}} ; G_{\text{osobliwa część}} \equiv F$

$$t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

F jest uogólnioną funkcją jednorodną swoich zmiennych intensywnych $\{t, H\}$ w pobliżu $t=0$ z tzw. wykładnikami skalowania:

a_t and a_H

$$\forall \lambda : F(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_H} H) = \lambda F(t, H)$$

$$t \rightarrow 0_+,$$

$$t \rightarrow 0_- \text{ or } H \rightarrow 0$$

Ta hipoteza implikuje istnienie (na ogół) jedynie 2 niezależnych wykładników krytycznych, specyficzną formę równania stanu – oraz relacje między wykładnikami krytycznymi (wszystkie potwierdzone doświadczalnie)

zadanie

**wyrazić wykładniki krytyczne za pomocą a_t i a_H .
Pokazać, że nierówności między wykładnikami przechodzą w równości.**

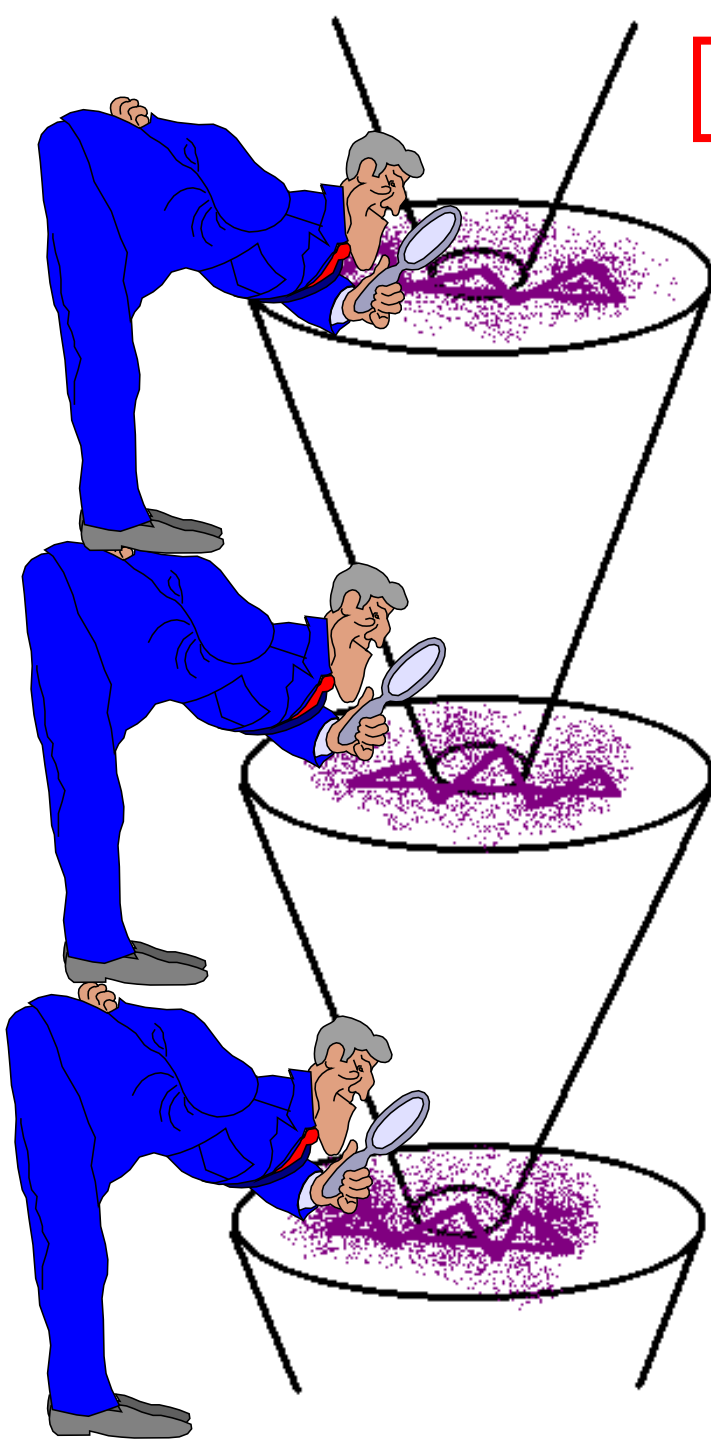
Pochodzenie hipotezy skalowania

Przypuśćmy, że przy pomocy powiedzmy mikroskopu, patrzymy na fluktuacje w pobliżu p-ktu krytycznego.

Powiększenie rośnie

Powiększenie maleje

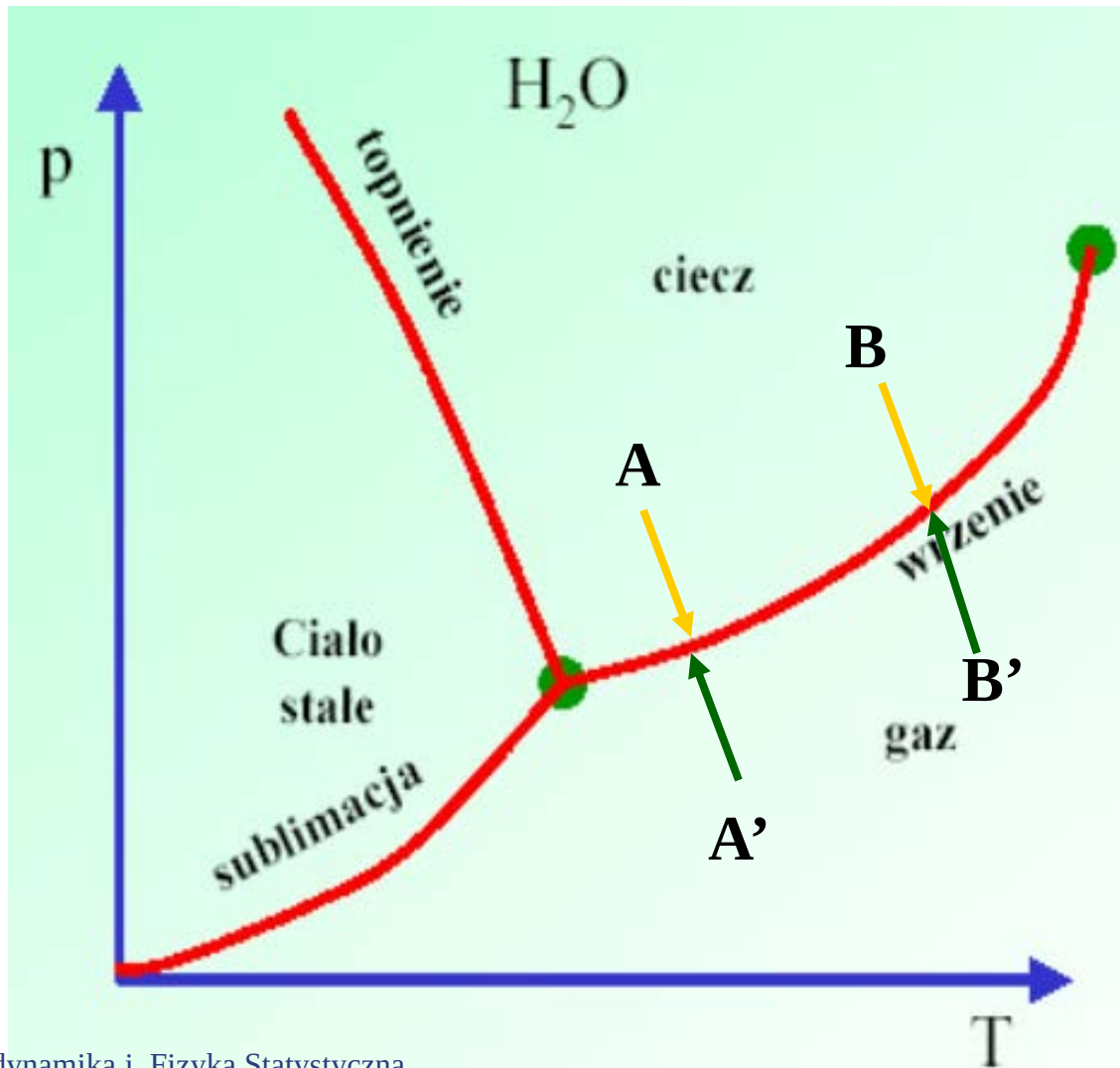
System pokaże perfekcyjne 'samo-podobieństwo' (niezmienniczość ze względu na zmianę skali)



**Dodatkowy materiał do samodzielnych studiów
(powinien być znany z kursu elementarnego)**

Przejścia fazowe I-szego rodzaju

Nachylenie krzywej współistnienia: równanie Clapeyrona



Nachylenie krzywej współistnienia

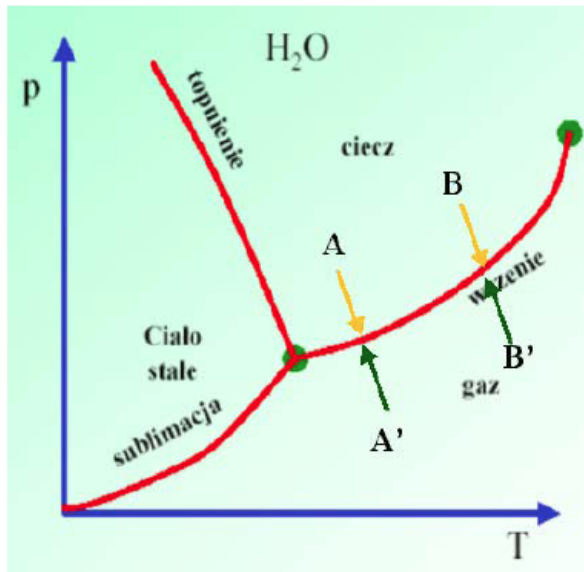
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{k.w.}$$

Jest w pełni określone przez własności dwóch współistniejących faz;

Jest to ważny parametr, np. dla krzywej współistnienia lodu i wody mamy wokół $T \sim 0\text{ C}$ ujemne nachylenie:

-dzięki takiemu przebiegowi możemy jeździć na łyżwach

-również dzięki temu jezioro zamarza tylko przy powierzchni



$$\left. \begin{aligned} p_B - p_A &= p_{B'} - p_{A'} \equiv dp \\ T_B - T_A &= T_{B'} - T_{A'} \equiv dT \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{z założenia infinitezymalne}$$

równowaga :

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= \mu_{A'} \\ \mu_B &= \mu_{B'} \end{aligned} \right\} \mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'}$$

Dodatkowo mamy dwie relacje Gibbsa-Duhema {dla każdej z faz z osobna}:

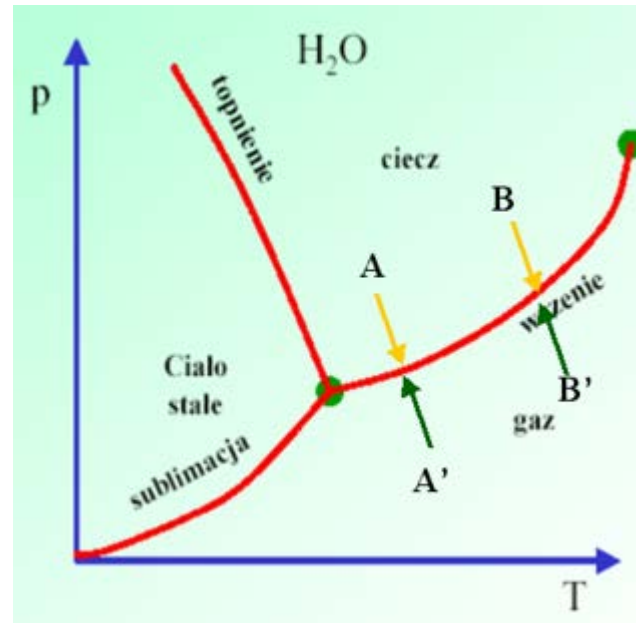
$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= -s dT + v dp \\ \mu_{B'} - \mu_{A'} &= -s' dT + v' dp \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{k.w} = \frac{s' - s}{v' - v} = \frac{Q}{T \Delta v}$$

$$\left. \begin{aligned} s, s' \\ v, v' \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{molowe entropie i objętości faz}$$

$$\Rightarrow -s dT + v dp = -s' dT + v' dp$$

Przejścia fazowe I-szego rodzaju w układach wieloskładnikowych: reguła faz Gibbsa



Jeśli układ ma więcej niż jedną fazę (jak to ma np. miejsce w przypadku wody) diagram fazowy może być całkiem skomplikowany. W układach wieloskładnikowych dwuwymiarowy diagram fazowy jest zastąpiony diagramem wielowymiarowym a jego komplikacja rośnie gwałtownie z ilością składników. Na szczęście ta komplikacja jest pod kontrolą reguły faz Gibbsa, która chciałbym obecnie omówić.

- **Przypominam, że taki skomplikowany układ traktujemy jako superpozycje prostych układów złożonych z pojedynczych faz i składników.**
- **Zakładamy, że proste układy są w równowadze między sobą oraz że żadne odgraniczenia między układami prostymi nie istnieją.**

Warunki równowagi dla f - faz i s - składników

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \equiv T = \text{const}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)} \equiv p = \text{const}$$

$$(f-1) \text{ związków} \times s \leftarrow \left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} \equiv \mu_1 = \text{const} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mu_s^{(1)} = \mu_s^{(2)} = \dots = \mu_s^{(f)} \equiv \mu_s = \text{const} \end{array} \right.$$

Zastanówmy się teraz ile układ posiada stopni swobody tj. niezależnych zmiennych intensywnych, które mogą się swobodnie zmieniać gdy mamy f-faz i s-składników:

(a) dla jednoskładnikowego układu w pojedynczej fazie

(ciało proste): $G = G(T, p, N) = N\mu(T, p)$.

Mamy więc 2 stopnie swobody (2 niezależne parametry intensywne opisujące układ);

(b) dla s – składników i 1 fazy

$G = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_s)$ lub (na mol) – z równań Eulera

$$\mu = \mu(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{s-1}) \rightarrow s - 1 + 2 = s + 1$$

$$x_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}; \sum_{\alpha=1}^s x_\alpha = 1$$

(c) **s** – składników, **f** – faz

$x_1, x_2, \dots, x_{s-1}$: niezależnych koncentracji każdego
ze składników

te rozdzielają się na **f** faz :

$$(s-1) \times f \text{ zmiennych} \leftarrow \begin{pmatrix} x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_1^{(f)} \\ \vdots \\ x_{s-1}^{(1)}, x_{s-1}^{(2)}, \dots, x_{s-1}^{(f)} \end{pmatrix}$$

dodatkowo: **T, p** → 2 zmienne

łącznie $(s-1)f + 2$ zmiennych

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \equiv T = \text{const}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)} \equiv p = \text{const}$$

$$(f-1) \text{ związków} \times s \leftarrow \begin{cases} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} \equiv \mu_1 = \text{const} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mu_s^{(1)} = \mu_s^{(2)} = \dots = \mu_s^{(f)} \equiv \mu_s = \text{const} \end{cases}$$

(c) s – składników, f – faz

$x_1, x_2, \dots, x_{s-1}$: niezależnych koncentracji każdego ze składników

te rozdzielają się na f faz :

$$(s-1) \times f \text{ zmiennych} \leftarrow \begin{pmatrix} x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_1^{(f)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{s-1}^{(1)}, x_{s-1}^{(2)}, \dots, x_{s-1}^{(f)} \end{pmatrix}$$

dodatkowo : $T, p \rightarrow 2$ zmienne

łącznie $\boxed{(s-1)f + 2}$ zmiennych

ale równość potencjałów chemicznych narzuca $(f-1)s$ związków. Stąd ilość stopni *swobody* :

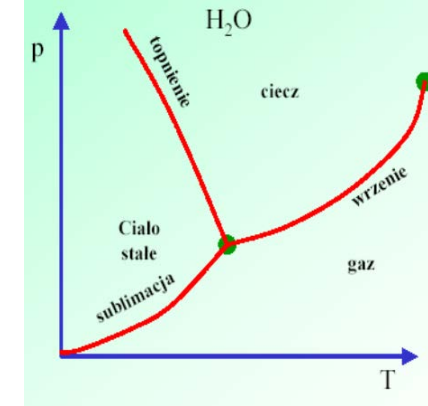
$$\begin{aligned} i &= (s-1)f + 2 - (f-1)s \\ &= s - f + 2 \end{aligned}$$

Reguła faz Gibbsa :

$$\boxed{i = \text{składniki} - \text{fazy} + 2}$$

$$i = \text{składniki} - \text{fazy} + 2$$

przykłady:



Dwie fazy w równowadze w układzie jednoskładnikowym:

$s=1, f=2, i=s-f+2 = 1$ (jeden parametr intensywny może się zmieniać niezależnie: mamy zatem krzywą współistnienia)

Trzy fazy w równowadze w układzie jednoskładnikowym:

$s=1, f=3, i=s-f+2 = 0$ (zero parametrów intensywnych: punkt potrójny)

Zadanie



Niestabilne izotermy i przejścia I-szego rodzaju

Rozważmy równanie Van – der – Walsa : $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$

- (a) narysować izotermy
- (b) wyliczyć potencjał Gibbsa wzdłuż pojedynczej izotermy
- (c) udowodnić regułę 'równych pól' przy konstrukcji równowagowego równania stanu. Jak wygląda równowagowe G