

Stavové rovnice

1/19
μ13

Stavová rovnice je vztah mezi p, T, V a n (u směsí složením n_i), alternativně $p, T, V_m = V/n$ (u směsí ještě x_i) či jinými ekvivalentními veličinami.

plyn (čistá látka)

- ideální plyn: $pV_m/RT = 1$
- virialová EOS: $pV_m/RT = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots$
 B (= druhý virialový koeficient) je dán párovými interakcemi:

$$B = -\frac{N_A}{2} \int [e^{-u(r)/k_B T} - 1] d\vec{r} = \frac{v N_A}{2}$$
 v = (zobecněný) vyloučený objem

plyn + kapalina (čistá látka)

- kubické dvoukonstantové: van der Waals, Redlich-Kwong, ... : nastavení na T_c, p_c
 ← teorem korespondujících stavů = po přeskálování vypadá VLE fáz. diag. všech látek stejně
- tříkonstantové
- lepší reference: augmented van der Waals, SAFT
- vícekonstantové empirické: Benedict-Webb-Rubin
- empirické (pro VLE): (l) pomocí aktivních koeficientů, (g) ideální plyn

VLE čisté látky ze stavové rovnice

6/19
μ13

Maxwellovo pravidlo: oranžové plochy jsou stejné.

Důkaz: Za konst. T integrujeme plochy se znaménkem:

$$\int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} (p_{EOS} - p_{rov}) dV = 0$$

$$= -(V^{(g)} - V^{(l)}) p_{rov} + \int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p_{EOS} dV$$

$$= -(V^{(g)} - V^{(l)}) p_{rov} - [F(V^{(g)}) - F(V^{(l)})]$$

$$= -\Delta v_{yp} p_{rov} - \Delta v_{yp} p = -\Delta v_{yp} p = 0$$

$$dF = -SdT - pdV$$

- $-(\partial^2 F / \partial V^2)_T = (\frac{\partial p}{\partial V})_T < 0$: lokálně mechanicky stabilní; uvnitř binodály metastabilní
- $-(\partial^2 F / \partial V^2)_T = (\frac{\partial p}{\partial V})_T > 0$: mechanicky nestabilní – okamžitě se rozpadne na fáze

Stavové rovnice

2/19
μ13

kapaliny, příp. kapalina+pevná látka

- mřížková teorie: kapaliny: Hildebrand, kapaliny a polymery: Flory-Huggins
- teorie založené na popisu struktury pomocí korelačních funkcí (integrální rovnice, poruchové teorie, diagramové techniky)

Základní teoretické postupy

- odhad entropické části: ideální plyn/směs
- odhad energetické části: střední pole (mean field) okolních (= náhodně se vyskytujících) molekul
- oblast kritického bodu: renormalizace
- poruchové teorie (vhodná snadno popsatelná reference jako tuhé koule + přitažlivé síly jako porucha)

Mřížkový model směsi

7/19
μ13

- Uvažujme model složený z „monomerů“ (nikoliv nutně chemických či Kuhnových) nebo „článeků“ na mřížce.
- Zároveň platí Amagatův zákon (objem se smícháním nezmění).

Molekula A nechť zaujímá N_A mřížkových bodů (\approx má N_A článků řetězce).
 a (po zafixování 1 referenčního článku) může existovat v $W_{i,A}$ konformacích.

Molekula B: N_B mřížkových bodů, $W_{i,B}$ konformací

Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů n_A je

$$W_A = n_A W_{i,A}$$

Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů $n = n_A + n_B$ je

$$W = n W_{i,A}$$

(předpokládáme, že počet konformací molekuly A ve směsi s B je stejný jako v čisté látce, totiž $W_{i,A}$)

van der Waalsova stavová rovnice: p

[show/vdw.sh] 3/19
μ13

Mezimolekulové síly:

- odpudivé (repulze): $V_m \rightarrow V_m - b$
- přitažlivé (atrakce): $p \rightarrow p + a/V_m^2$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

Molekul u stěny je $\propto 1/V_m$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_m$, \Rightarrow účinek nárůz klesne $\propto 1/V_m^2$.

$$pV_m = RT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Téměř stejně složitá a o hodně přesnější je Redlichova-Kwongova rovnice:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}$$

Mřížkový model směsi II: entropie v akci

8/19
μ13

Změna entropie látky A je

$$\Delta_{mix} S_A = k_B \ln W - k_B \ln W_A = -k_B \ln(n_A/n) \equiv -k_B \ln \phi_A$$

kde ϕ_A je objemový zlomek. Počet molekul typu A je n_A/N_A . Pro obě molekuly:

$$\Delta_{mix} S = -k_B \left(\frac{n_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{n_B}{N_B} \ln \phi_B \right)$$

Směšovací entropie na jeden vrchol mřížky je

$$\Delta_{mix} \bar{S} = \frac{\Delta_{mix} S}{n} = -k_B \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right)$$

Pro monomery ($N_A = N_B = 1$) o stejném objemu ($\phi_A = x_A$), na mol:

$$\Delta_{mix} \bar{S}_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

což je ideální směšovací entropie.
 Pro roztok 1 makromolekuly A v rozpouštědle B

$$\Delta_{mix} \bar{S} = -k_B \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right)$$

což je méně.

van der Waalsova stavová rovnice jinak

[show/vdwF.sh] 4/19
μ13

Rozvoj kolem ideálního plynu jako reference:

- entropie id. plyn: $S_m = R \ln V_m + \text{const}$ (dostupný prostor = V_m)
 van der Waals: $S_m = R \ln(V_m - b) + \text{const}$ (dostupný prostor = $V_m - b$)
- energie id. plyn: $U_m^0(T)$ (molekuly neinteragují, argon: $U_m^0(T) = \frac{3}{2} RT$)
 van der Waals: $U_m = U_m^0(T) - a/V_m$ (square-well pro $\lambda \rightarrow \infty$)

$$dF = -SdT - pdV$$

$$F_m = U_m - TS_m = U_m^0(T) - \frac{a}{V_m} - RT \ln(V_m - b)$$

$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{V_m^2} + \frac{RT}{V_m - b} = \text{to samé}$$

Podmínky pro kritický bod (za konst. T , nutné):

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = -\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} = 0$$

graf $F_{vdw}(V)$ pro $[T] \Rightarrow$ na U_m^0 nezáleží \Rightarrow použito $U_m^0 = 0$

Mřížkový model směsi III

9/19
μ13

- Roztok s ideální směšovací entropií (náhodným rozmístěním molekul na mřížce) a chovající se podle Amagatova zákona, ale obecně s neideální směšovací energií (entalpií), se nazývá **regulární roztok**. Název obv. rezervován pro malé molekuly, ne polymery.
- Bývá dobrou aproximací, jsou-li změny energie malé (efekt 2. řádu).

Střední energie směsí monomerů ($N_A = N_B = 1$) na mřížce s **koordinacním číslem** (počtem sousedů) z (tzv. směšovací pravidlo): energie i vedle j : $u_{ij} < 0$

$$U = \frac{zN}{2} [u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2]$$

kde $\phi = \phi_A, \phi_B = 1 - \phi$. Pro jednoduchost budu předpokládat platnost i pro polymery ($N_A, N_B > 1$).

$$\Delta_{mix} U = U - U_A - U_B = U - \frac{zn}{2} u_{AA}\phi - \frac{zn}{2} u_{BB}(1-\phi) = \frac{zn}{2} \phi(1-\phi)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$

Na 1 vrchol mřížky:

$$\Delta_{mix} \bar{U} = \chi \phi(1-\phi) k_B T$$

kde **Floryho-(Hugginsův) interakční parametr** je

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}}{k_B T} \approx u_{00} + C_{vrchol} T \approx A + \frac{B}{T}$$

χ lze odhadnout ze směšovací entalpie

Rovnováha a stabilita

[plot/legendrvd.sh] 5/19
μ13

- Termodynamické potenciály F, G, U, H jsou vždy konvexní (nikoliv nutně ryze; nekónkávní) funkce svých přirozených proměnných.
- Pokud (v modelu) nejsou konvexní, existuje bod s nižší hodnotou potenciálu (na konvexním obalu), který odpovídá dvěma fázím v rovnováze. Např.: $\bar{\phi} = \frac{V - V}{V - V}$ díl fáze s objemem \bar{V}

Helmholtzova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dělech za konstantní teploty a konstantního objemu klesá; v rovnováze nabývá minima.

pak

$$\bar{\phi} F(\bar{V}) + \bar{\phi} F(\bar{V}) < F(V)$$

- společná tečna** spojuje fáze v rovnováze
- $(\partial^2 F / \partial V^2)_T > 0$ a $F(V)$ leží na konvexním obalu = fáze je stabilní
- $(\partial^2 F / \partial V^2)_T > 0$ a $F(V)$ neleží na konvexním obalu = fáze je metastabilní, k přechodu na stabilní fázi nutno překonat bariéru (nukleace)
- $(\partial^2 F / \partial V^2)_T < 0$ fáze je nestabilní, okamžitě se rozpadá (spinodální dekompozice)

Helmholtzova energie směsi

[plot/floryhuggins.sh] 10/19
μ13

Helmholtzova energie směsi (na 1 vrchol mřížky)

$$\Delta_{mix} \bar{F} = \Delta_{mix} \bar{U} - T \Delta_{mix} \bar{S} = k_B T \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right]$$

regulární roztok ($N_A = N_B = 1$) (Hildebrand):

$$\Delta_{mix} \bar{F} = k_B T [\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi)]$$

roztok polymeru A v rozpouštědle B (Flory-Huggins):

$$\Delta_{mix} \bar{F} = k_B T \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right]$$

Poznámky ku ukázce:

- ideální směšovací člen** je vždy konvexní, derivace v $\phi = 0, \phi = 1$ je nekonečno
- interakční člen** je obvykle kladný (pak je konkávní)
- je-li interakční člen dost velký [χ velké $\Rightarrow u_{AB} \gg (u_{AA} + u_{BB})/2$], rozpadne se systém na dvě fáze

pro mě: $a = \chi$

Hustota kohezní energie

11/19
μ13

= energie potřebná pro rozebrání jednotkového objemu látky a přenesení molekul do ∞:

$$\Delta_{\text{vap}}U_{\text{vol}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}U_{\text{m}}}{V_{\text{m}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} - RT}{V_{\text{m}}}$$

Hildebrandův parametr rozpustnosti:

$$\delta = \sqrt{\Delta_{\text{vap}}U_{\text{vol}}}$$

Jednotka: MPa^{1/2} (příp. (cal cm⁻³)^{1/2} = 2.0455 MPa^{1/2})

Látky s podobným δ se v sobě rozpouští, polymer bobtná.

Špatně funguje pro silně polární a vodíkové vazby.

Příklady:

látka	δ/MPa ^{1/2}	látka	δ/MPa ^{1/2}
n-hexan	15	poly(ethylen)	16
chloroform	19	PVC	19
ethanol	26	nylon 6,6	28
voda	48	(hydroxyethyl)methakrylát	52

Kombinační pravidla

12/19
μ13

Označme objem připadající na mřížkový bod = v₀

Energie na 1 vrchol v čisté látce A: $-\frac{zU_{AA}}{2} = v_0\Delta_{\text{vap}}U_{\text{vol}} = v_0\delta_A^2$

Energie na 1 vrchol v čisté látce B: $-\frac{zU_{BB}}{2} = v_0\Delta_{\text{vap}}U_{\text{vol}} = v_0\delta_B^2$

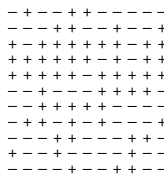
Odhad energie A-B geometrickým průměrem: $-\frac{zU_{AB}}{2} = v_0\delta_A\delta_B$

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2}}{k_B T} = \frac{v_0}{k_B T} (\delta_A - \delta_B)^2 > 0$$

- vyhovující pro Londonovy interakce
- horší pro polární molekuly či vodíkové vazby

Mřížkové modely: Isingův model

16/19
μ13



Jako model feromagnetu:

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i$$

$$s_i \in \{-1, +1\} = \{1, -1\}$$

J = interakční konstanta:

J > 0: feromagnet,

J < 0: antiferomagnet

h = intenzita magn. pole

Kritický (Curieův) bod: h_c = 0;

2D: k_BT_c = 2J/ln(1+√2)

Jako mřížkový plyn:

$$U = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j + \mu \sum_i n_i$$

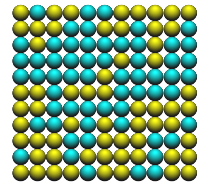
$$n_i \in \{0, 1\} = \{ \cdot, \blacksquare \}$$

ε = velikost přitažlivých sil

μ = chemický potenciál

Ekvivalence:

$$n_i = (1 + s_i)/2$$



Jako model binární slitiny:

$$U = - \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_{k_l k_j} + \sum_i \mu_{k_i}$$

ε_{k_lk_j} = interakce sousedních atomů

μ_k = chem. pot. atomů

Ekv.: n_i = 0 ~ k_i = ●

n_i = 1 ~ k_i = ●

Vsuvka: Kombinační a směšovací pravidla

13/19
μ13

Vztahu pro u_{AB} apod. na základě čistých látek se říká **kombinační pravidlo** (combining rule).
Modifikace kombinačního pravidla:

$$-\frac{zU_{AB}}{2} = v_0(1 - k_{AB})\delta_A\delta_B$$

Rovněž pro parametry potenciálu máme **kombinační pravidla**, např.

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]; \quad \epsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \begin{cases} (\sigma_i + \sigma_j)/2, \\ \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \end{cases}$$

Vztahu pro energii (potenciál či jinou veličinu) směsi, jako např.

$$\bar{u} = u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2$$

se říká **směšovací pravidlo** (mixing rule)

Příklad směšovacích a kombinačních pravidel pro van der Waalsovou rovnici:

$$a = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2, \quad a_{12} = (1 - k_{12})\sqrt{a_{11}a_{22}}$$

aditivní objem: b = b₁x₁ + b₂x₂

aditivní poloměr: b^{1/3} = b^{1/3}₁x₁ + b^{1/3}₂x₂

Vsuvka: klasifikace fázových přechodů

[pic/Mas.sh] 17/19
μ13

● 1. řádu (first-order), též 1. druhu: nespojitá 1. derivace G, F aj., tj. skok v entalpii, hustotě aj.; příklady: krystalizace, tání, var, sublimace →→→

● (Ehrenfest) n-tého řádu: nespojitá n-tá derivace G, F →→→

● spojitě (continuous), též 2. řádu:
- divergence 2. derivace: kritický bod kapalina-pára, Curieův bod
lambda-přechod He, některé tekuté krystaly perkolace →→→

- všechny derivace spojitě (Kosterlitz-Thouless, Nobelova cena 2016):
např.: f(x) = { e^{-1/x} pro x > 0
0 pro x ≤ 0 : XY model, 2D s +/- excitacemi →→→

Zesklennění (glass transition) = viskozita > 10¹² Pa.s, **není fázový přechod**.

Vznik micel (v CMC) **není fázový přechod**.

Krystalizace micel (do laminární/fibrilární fáze) **je fázový přechod 1. druhu**.

S jistotou nevíme, jakého typu je krystalizace tuhých disků (asi 1. druhu). →→→

Bonus: Kritický bod jako náhodný fraktál

[tchem/showisi.sh] 18/19
μ13

Isingův model jako mřížkový plyn či binární směs. Transformace:

● čtvereček 3 × 3 → 1 × 1

● barva dle převládající barvy 9 čtverečků

Konfigurace po renormalizaci „vypadá stejně“ jako konfigurace původního systému při jiné teplotě.

Renormalizace pro h = 0:

● pro T > T_c je T' > T, tj. renormalizovaná konfigurace je „náhodnější“

● pro T < T_c je T' < T, tj. renormalizovaná konfigurace obsahuje méně spinů opačného znaménka

● pro T = T_c je T' = T, tj. renormalizovaná konfigurace **vypadá stejně**, tj. je to **fraktál**

Renormalizací se vzdalujeme od kritického bodu

Stabilita fází

[uvodsim/showisi.sh] 14/19
μ13

Helmholtzova (F(V, φ, ...)) a Gibbsova (G(p, φ, ...)) energie systému v rovnováze jsou vždy **nekonzávní funkce**.

Pokud ne, rozpadne se systém na dvě fáze

Množství fází: pákové pravidlo

● Lokálně stabilní: $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} > 0$

● Stabilní: lokálně stabilní + leží na konvexním obalu

● Metastabilní: lokálně stabilní + neleží na konvexním obalu
→ vznik stabilní fáze **nukleací**

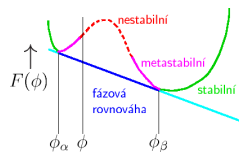
● Lokálně nestabilní: $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} < 0$

→ vznik stabilní fáze **spinodální dekompozicí**

● Spinodála (inflexní bod): $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = 0$

Spinodála je pojem teorii středního pole, v experimentu nedosažitelná

● Kritický bod: $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 F}{\partial \phi^3} = 0, \frac{\partial^4 F}{\partial \phi^4} > 0$



f(x) je konvexní v intervalu I když
∀ x, y ∈ I a ∀ t ∈ [0, 1]: f(tx + (1-t)y) ≤ tf(x) + (1-t)f(y)
striktně (ryze) konvexní: <
konkávni: ≥
striktně (ryze) konkávni: >

Kritické exponenty

19/19
μ13

Flory-Huggins, van der Waals a jiné **klasické teorie** dávají pro T ≈ T_c, T < T_c:

$$\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \approx \text{const}(T - T_c)^{1/2}$$

Správně je ale

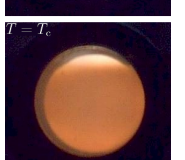
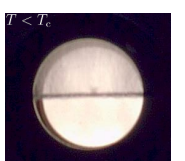
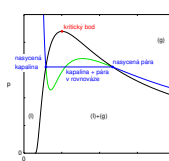
$$\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \approx \text{const}(T - T_c)^\beta$$

kde β = 0.326419(3) je **kritický exponent**

Hodnota pochází ze simulací a renormalizačních studií 3D Isingova modelu a věří se, že je univerzální.

2D Ising: β = 1/8 (analyticky)

Kritická fáze má **nekonečnou kompresibilitu** a obsahuje **fluktuace hustoty**, které ubývají se vzdáleností jako r⁻ⁿ a projevují se **kritickou opalescencí**



kritická opalescence SF6

credit: www.physics.brown.edu

Příklad: symetrická tavenina polymerů

15/19
μ13

Symetrická tavenina: N_A = N_B = N (= 1 pro regulární roztok)

$$\Delta_{\text{mix}}\bar{F} = k_B T \left[\frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right]$$

Binodála: $\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}\bar{F}}{\partial \phi} = 0 \Rightarrow \chi = \frac{\ln[\phi/(1-\phi)]}{(2\phi-1)N}$

Spinodála: $\chi = \frac{1}{2N} \left(\frac{1}{\phi} + \frac{1}{1-\phi} \right)$

Kritický bod (symetrická směs): $\chi = \frac{2}{N}, \phi = \frac{1}{2}$

Kritický bod (obecná směs): $\chi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2, \phi = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}$

● Pro χ = A + B/T, B > 0 (obvyklejší případ):
T_{crit} = horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST)

● Pro χ = A + B/T, B < 0 (méně časté):
T_{crit} = dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST)

