

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.

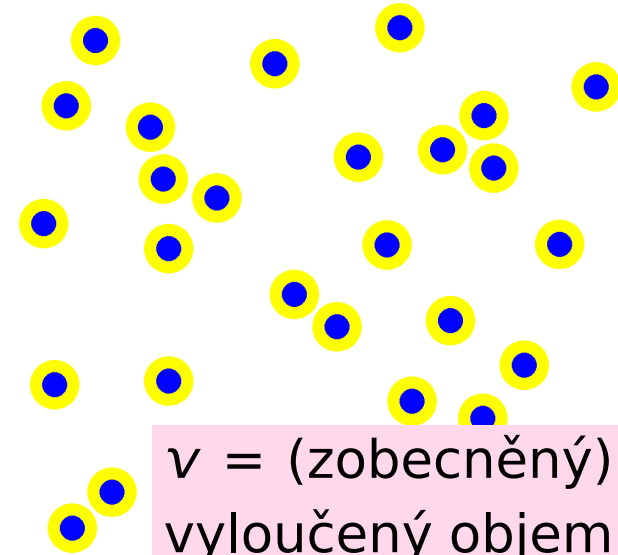
plyn (čistá látka)

● ideální plyn: $pV_m/RT = 1$

● viriálová EOS: $pV_m/RT = 1 + B/V_m + C/V_m^2 \dots$

B (= druhý viriálový koeficient) je dán párovými interakcemi:

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



plyn + kapalina (čistá látka)

● kubické dvoukonstantové: van der Waals, Redlich–Kwong, ... : nastavení na T_c , p_c)

← teorém korespondujících stavů = po přeškálování 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 aktivitních koeficientů, (g) ideální plyn

kapaliny, příp. kapalina+pevná látka

- mřížkové 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 popsateľná reference jako tuhé koule + přitažlivé síly jako porucha)

van der Waalsova stavová rovnice: p

Mezimolekulové síly:

● odpudivé (repulze):

$$V_m \rightarrow V_m - b$$



$p-V_m$

$$\begin{array}{l} a = a \\ b = b \\ c = T \end{array}$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

● přitažlivé (atrakce),

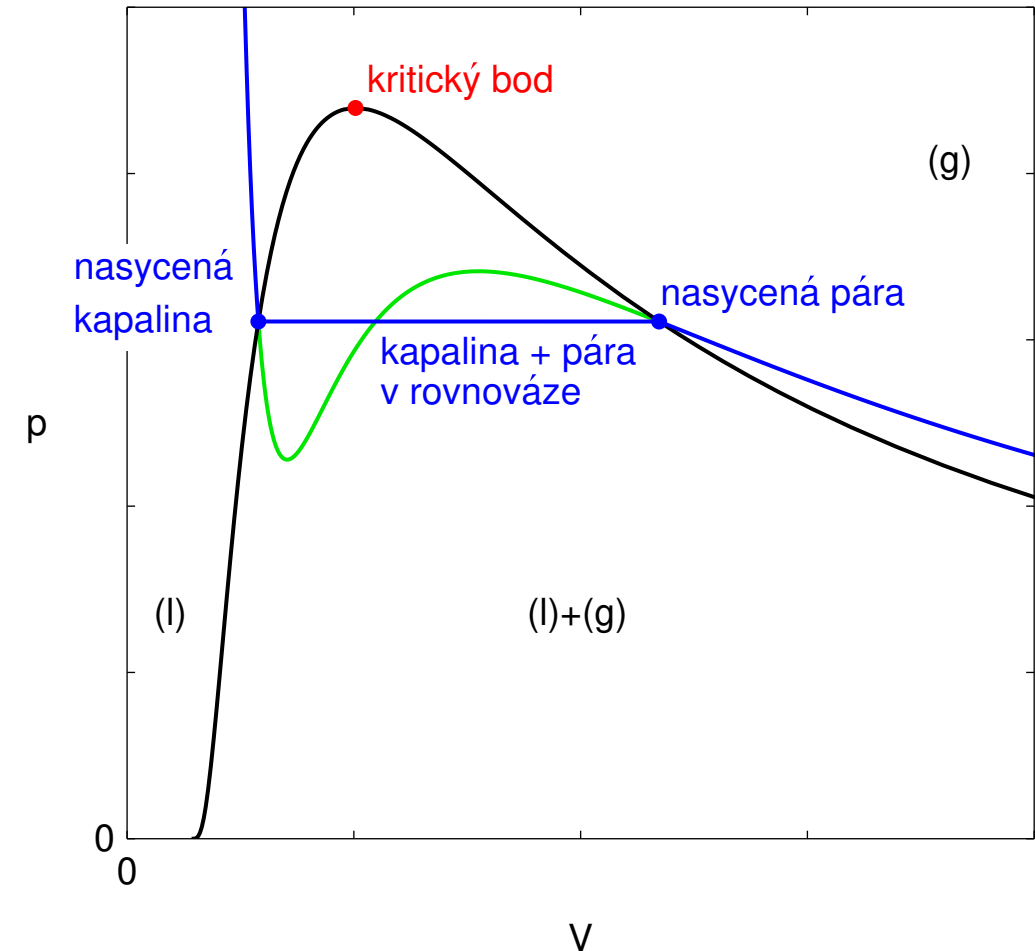
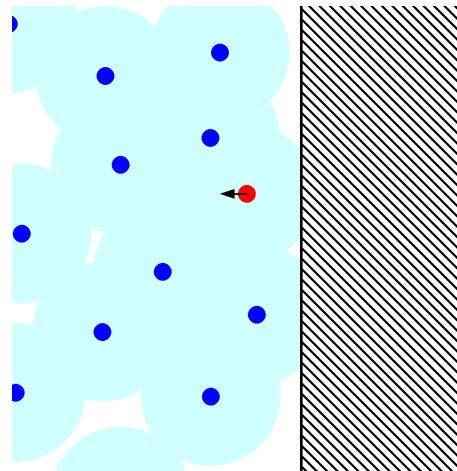
$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

Molekul u stěny je $\propto 1/V_m$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_m$, \Rightarrow účinek nárazů 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:

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

van der Waalsova stavová rovnice jinak

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: $U_m^\circ(T)$ (molekuly neinteragují, argon: $U_m^\circ(T) = \frac{3}{2}RT$)
van der Waals: $U_m = U_m^\circ(T) - a/V_m$ (square-well pro $\lambda \rightarrow \infty$)

$$dF = -SdT - pdV$$

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

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

Podmínky pro kritický bod (za konst. T , nutné): $\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = -\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} = 0$

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

$a = a$
$b = b$
$c = T$

Rovnováha a stabilita

- Termodynamické potenciály F, G, U, H jsou vždy konvexní (nikoliv nutně ryze; nekonkávní) 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.:

$$\text{clapperboard} \quad p(V), F(V), G(V) \quad \boxed{\alpha = \text{parm}}$$

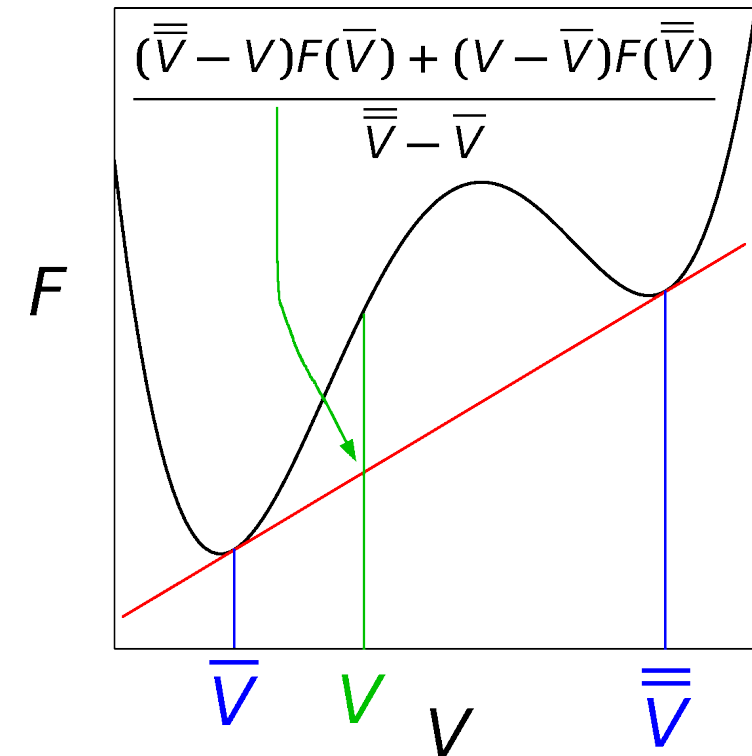
$$\bar{\phi} = \frac{\bar{V} - V}{\bar{V} - \bar{V}} \quad \text{díl fáze s objemem } \bar{V}$$

$$\bar{\phi} = \frac{V - \bar{V}}{\bar{V} - \bar{V}} \quad \text{díl fáze s objemem } \bar{V}$$

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

Maxwellovo pravidlo: oranžové plochy jsou stejné.

Důkaz: Za konst. T integrujeme plochy se znaménkem:

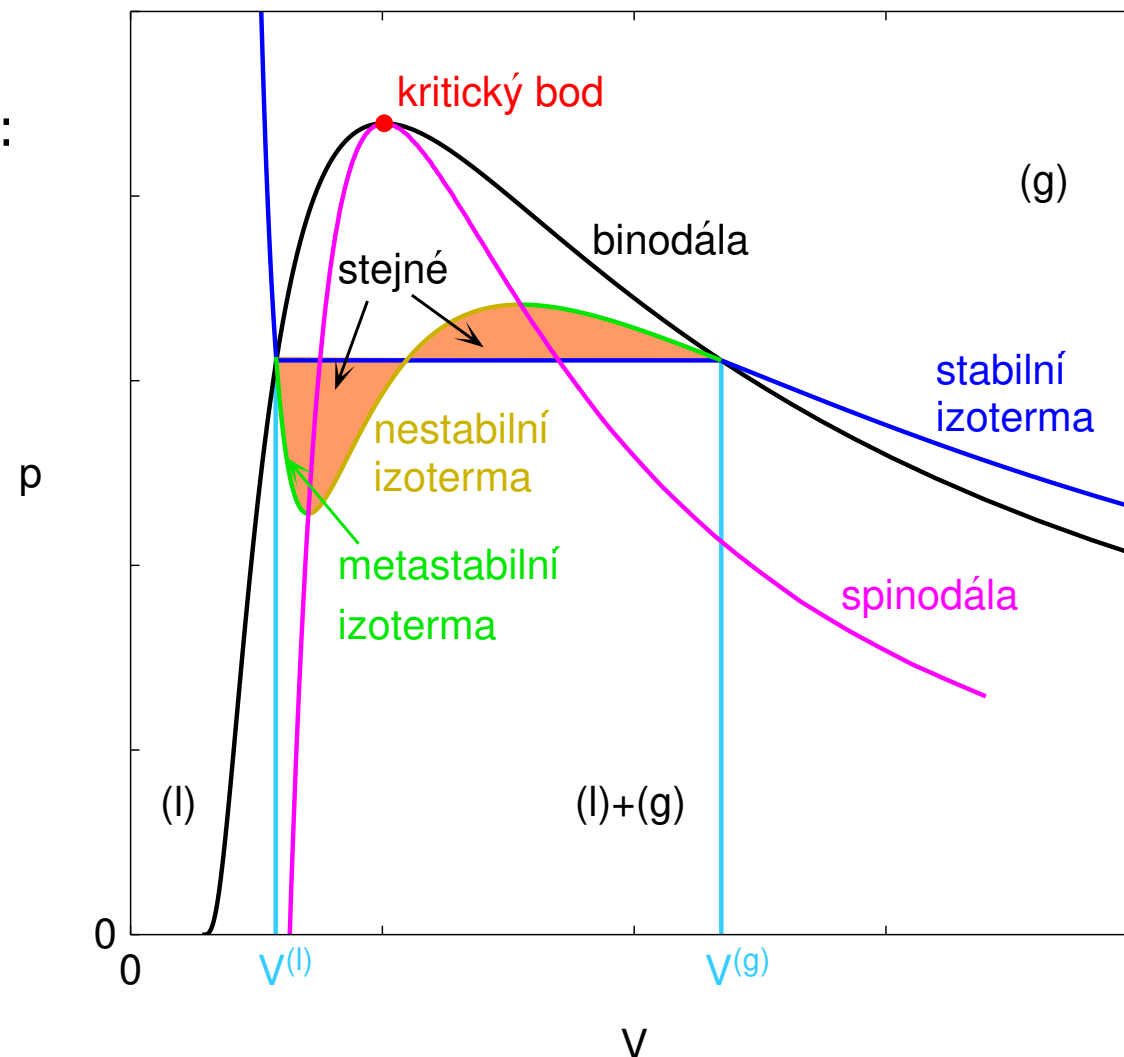
$$\int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} (p_{\text{EOS}} - p_{\text{rovn}}) dV$$

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

$$= -(V^{(g)} - V^{(l)})p_{\text{rovn}} - [F(V^{(g)}) - F(V^{(l)})]$$

$$= -\Delta_{\text{výp}} V p_{\text{rovn}} - \Delta_{\text{výp}} F = -\Delta_{\text{výp}} G = 0$$

$$dF = -SdT - pdV$$



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

● Uvažujme model složený z „monomerů“ (nikoliv nutně chemických či Kuhnových) nebo „článků“ na mřížce.

● Zároveň platí Amagatův zákon (objem se smícháním nezmění).

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

Molekula B: \mathcal{N}_B mřížkových bodů, $W_{i,B}$ konformací

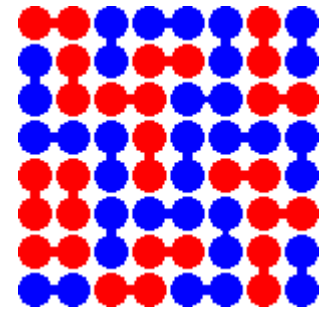
Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů n_A je

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

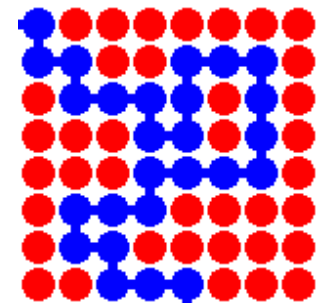
Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů $n = n_A + n_B$ je

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

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



$$\mathcal{N}_A = 2$$
$$\mathcal{N}_B = 2$$



$$\mathcal{N}_A \gg 1$$
$$\mathcal{N}_B = 1$$

Změna entropie látky A je

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

kde ϕ_A je objemový zlomek. Počet molekul typu A je n_A/\mathcal{N}_A . Pro obě molekuly:

$$\Delta_{\text{mix}}S = -k_B \left(\frac{n_A}{\mathcal{N}_A} \ln \phi_A + \frac{n_B}{\mathcal{N}_B} \ln \phi_B \right)$$

Směšovací entropie na jeden vrchol mřížky je

$$\Delta_{\text{mix}}\bar{S} = \frac{\Delta_{\text{mix}}S}{n} = -k_B \left(\frac{\phi_A}{\mathcal{N}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\mathcal{N}_B} \ln \phi_B \right)$$

Pro monomery ($\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = 1$) o stejném objemu ($\phi_A = x_A$), na mol:

$$\Delta_{\text{mix}}S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

což je ideální směšovací entropie.

Pro roztok 1 makromolekuly A v rozpouštědle B

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

což je méně.

- 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 směsi monomerů ($\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = 1$) na mřížce s **koordinacním číslem** (počtem sousedů) z (tzv. směšovací pravidlo):

energie i vedle j : $u_{ij} < 0$

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

kde $\phi = \phi_A$, $\phi_B = 1 - \phi$. Pro jednoduchost budu předpokládat platnost i pro polymery ($\mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B > 1$).

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

Na 1 vrchol mřížky:

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

χ lze odhadnout ze směšovací entalpie

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

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}}{k_B T} \approx \frac{u \approx u_0 + C_{\text{vrchol}} T}{A} + \frac{B}{T}$$

Helmholtzova energie směsi

Helmholtzova energie směsi (na 1 vrchol mřížky)

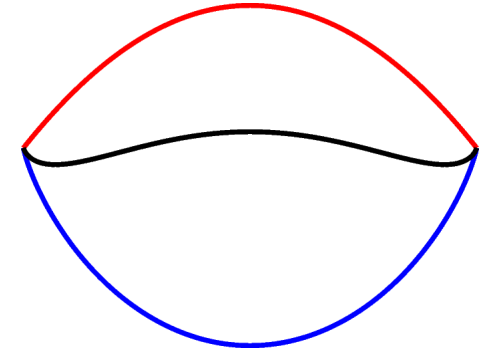
$$\Delta_{\text{mix}}\bar{F} = \Delta_{\text{mix}}\bar{U} - T\Delta_{\text{mix}}\bar{S} = k_{\text{B}}T \left[\frac{\phi}{\mathcal{N}_{\text{A}}} \ln \phi + \frac{1-\phi}{\mathcal{N}_{\text{B}}} \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \right]$$

regulární roztok ($\mathcal{N}_{\text{A}} = \mathcal{N}_{\text{B}} = 1$) (Hildebrand):

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

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

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



Poznámky k ukázce:

pro mě: $a = \chi$

- **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 $\Rightarrow u_{\text{AB}} \gg (u_{\text{AA}} + u_{\text{BB}})/2$], rozpadne se systém na dvě fáze

= 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: $\text{MPa}^{1/2}$ (příp. $(\text{cal cm}^{-3})^{1/2} = 2.0455 \text{ MPa}^{1/2}$)

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

Špatně funguje pro silně polární a vodíkové vazby.

Příklady:

látka	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$
n-hexan	15
chloroform	19
ethanol	26
voda	48

látka	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$
poly(ethylen)	16
PVC	19
nylon 6,6	28
(hydroxyethyl)methakrylát	52

Označme objem připadající na mřížkový bod = v_0

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

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

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

⇒

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

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

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: $b = b_1x_1 + b_2x_2$

aditivní poloměr: $b^{1/3} = b_1^{1/3}x_1 + b_2^{1/3}x_2$

Stabilita fází

Helmholtzova ($F(V, \phi, \dots)$) a Gibbsova ($G(p, \phi, \dots)$) energie systému v rovnováze jsou vždy **nekonkávní 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**

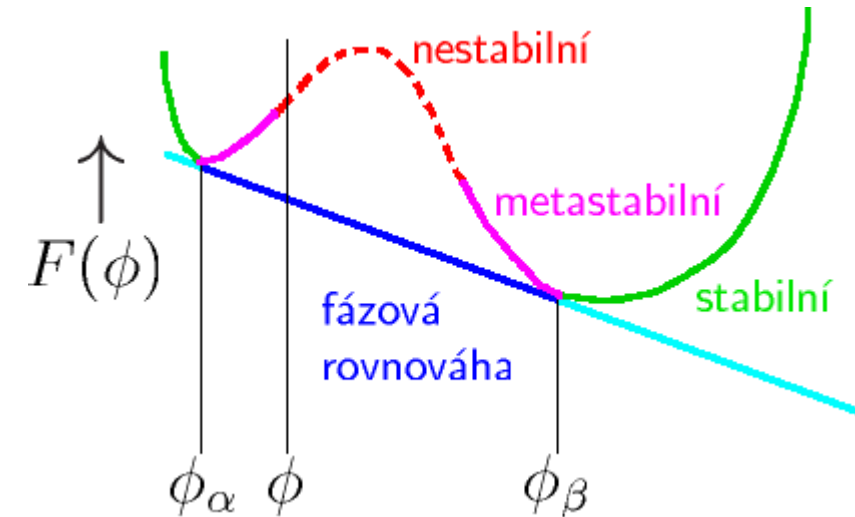
● Lokálně nestabilní: $\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} < 0$

→ vznik stabilní fáze **spinodální dekompozicí**

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

Spinodála je pojem teorií 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
 $\forall x, y \in I$ a $\forall t \in [0, 1] : f(tx + (1 - t)y) \leq tf(x) + (1 - t)f(y)$
 striktně (ryze) konvexní: $<$
 konkávní: \geq
 striktně (ryze) konkávní: $>$

Příklad: symetrická tavenina polymerů

15/19

μ13

Symetrická tavenina: $\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = \mathcal{N}$ (= 1 pro regulární roztok)

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

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

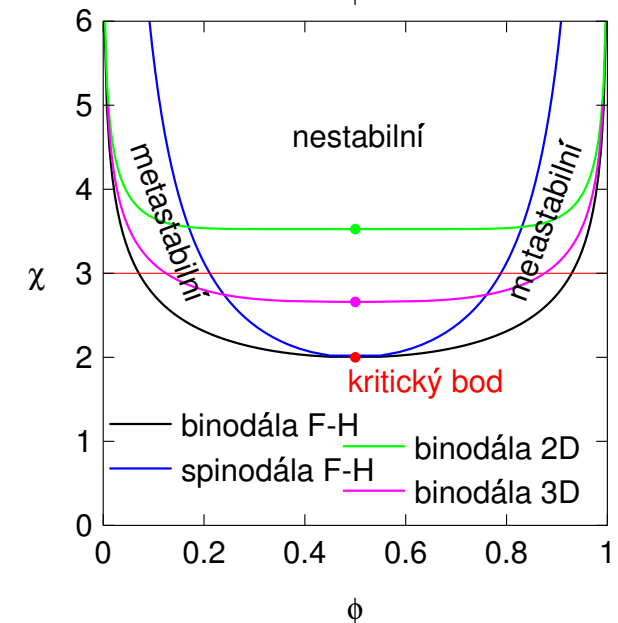
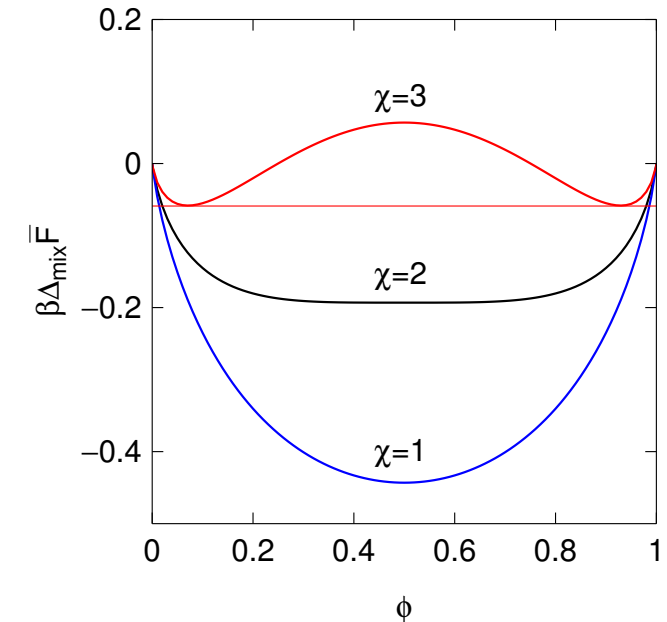
Spinodála: $\chi = \frac{1}{2\mathcal{N}} \left(\frac{1}{\phi} + \frac{1}{1-\phi} \right)$

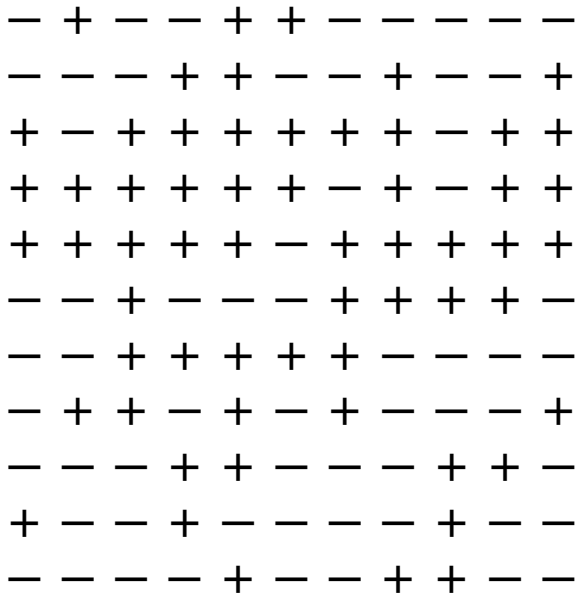
Kritický bod (symetrická směs): $\chi = \frac{2}{\mathcal{N}}, \phi = \frac{1}{2}$

Kritický bod (obecná směs): $\chi = \frac{1}{2} \left(1/\sqrt{\mathcal{N}_A} + 1/\sqrt{\mathcal{N}_B} \right)^2, \phi = \frac{\sqrt{\mathcal{N}_B}}{\sqrt{\mathcal{N}_A} + \sqrt{\mathcal{N}_B}}$

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

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





Jako model **feromagnetu**:

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

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

J = interakční konstanta:

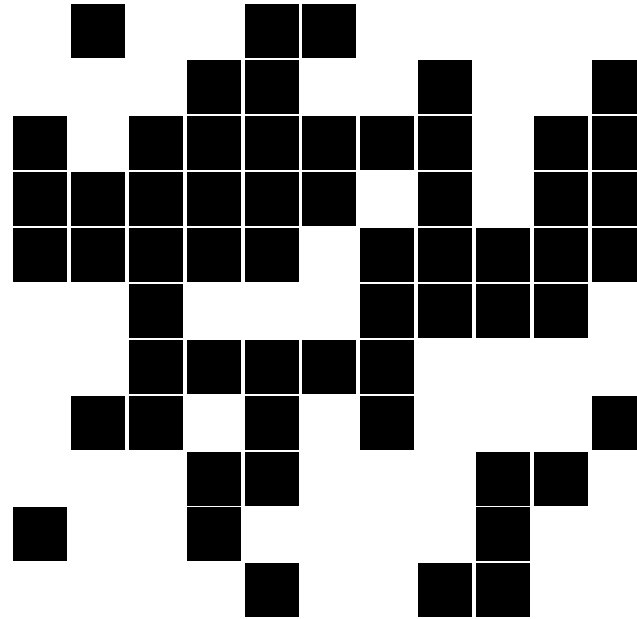
$J > 0$: feromagnet,

$J < 0$: antiferomagnet

h = intenzita magn. pole

Kritický (Curieův) bod: $h_C = 0$;

2D: $k_B T_C = 2J / \ln(1 + \sqrt{2})$



Jako **mřížkový plyn**:

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

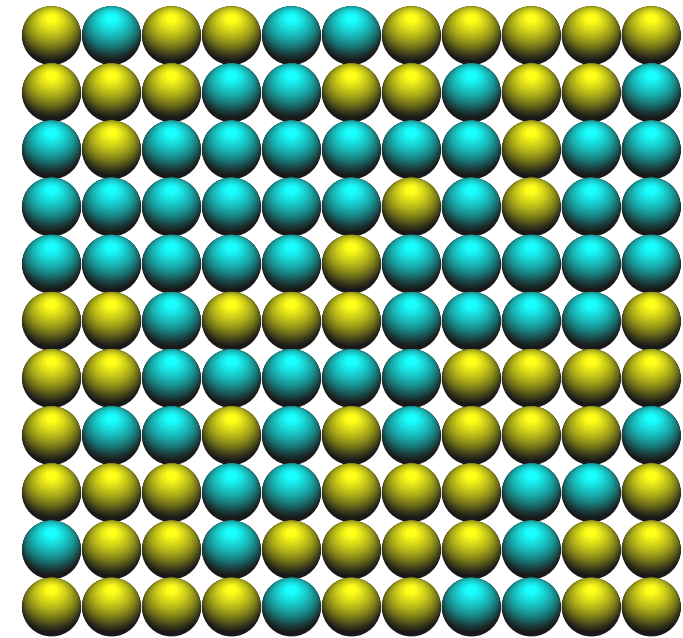
$n_i \in \{0, 1\} = \{ \text{white square}, \text{black square} \}$

ϵ = velikost přitažlivých sil

μ = chemický potenciál

Ekvivalence:

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



Jako model **binární slitiny**:

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

$k_i \in \{\text{blue sphere}, \text{yellow sphere}\}$

$$\epsilon_{\text{blue,blue}}, \epsilon_{\text{blue,yellow}}, \epsilon_{\text{yellow,yellow}}$$

= interakce sousedních atomů

$\mu_{\text{blue}}, \mu_{\text{yellow}}$ = chem. pot. atomů

Ekviv.: $n_i = 0 \sim k_i = \text{blue sphere}$

$n_i = 1 \sim k_i = \text{yellow sphere}$.

Vsuvka: klasifikace fázových přechodů

● 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.: $f(x) = \begin{cases} e^{-1/x} & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \leq 0 \end{cases}$: XY model, 2D s +/- excitacemi →→→

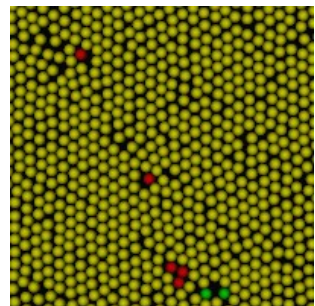
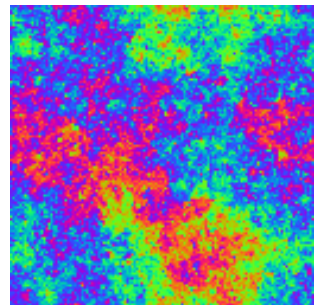
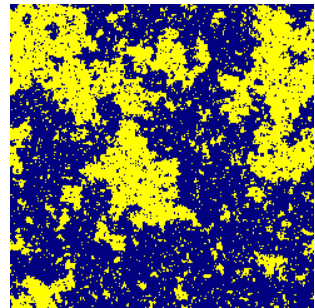
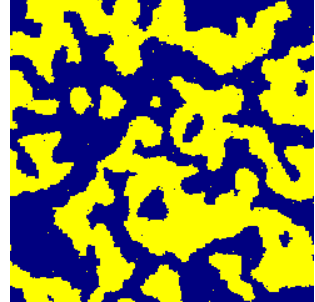
– ...

Zeskelnění (*glass transition*) = viskozita $> 10^{12}$ 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

Isingův model jako mřížkový plyn či binární směs. Transformace:

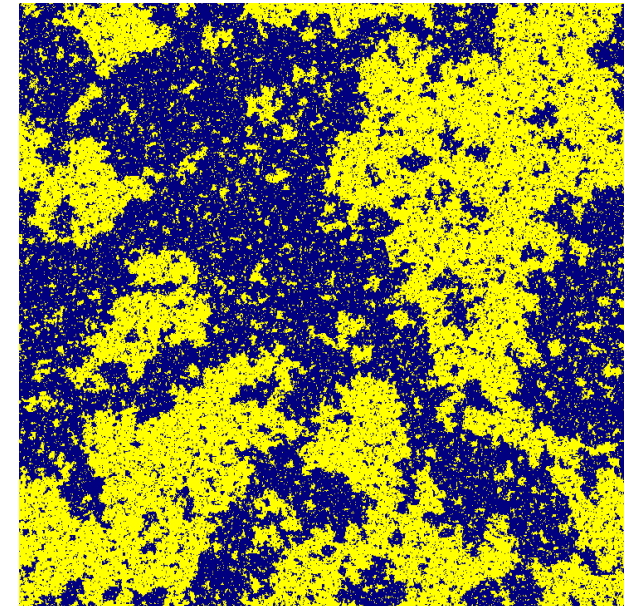
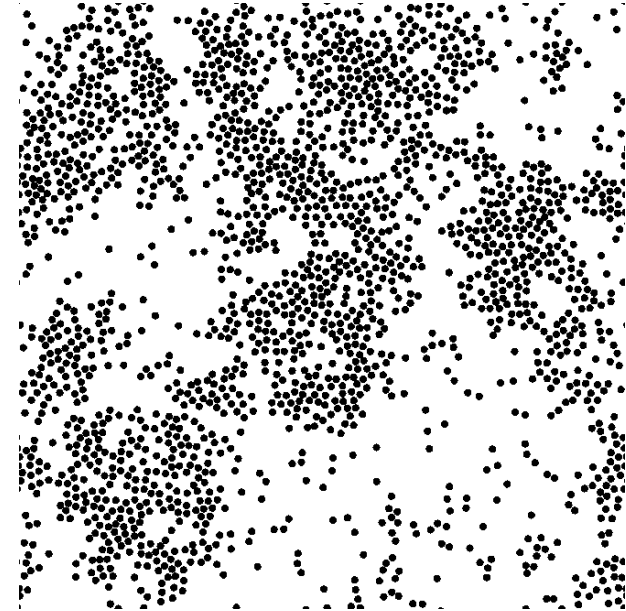
- čtvereček $3 \times 3 \rightarrow 1 \times 1$
- barva dle převládající barvy 9 čtverečků

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



Flory–Huggins, van der Waals a jiné **klasické teorie** dávají pro $T \approx T_c$, $T < T_c$:

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

Správně je ale

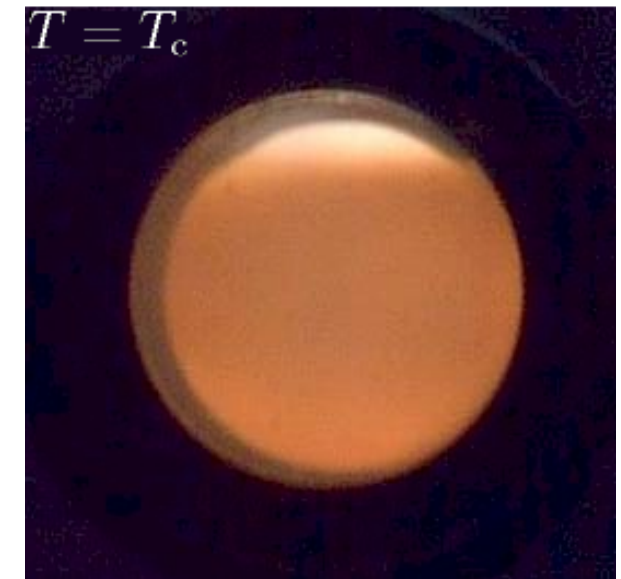
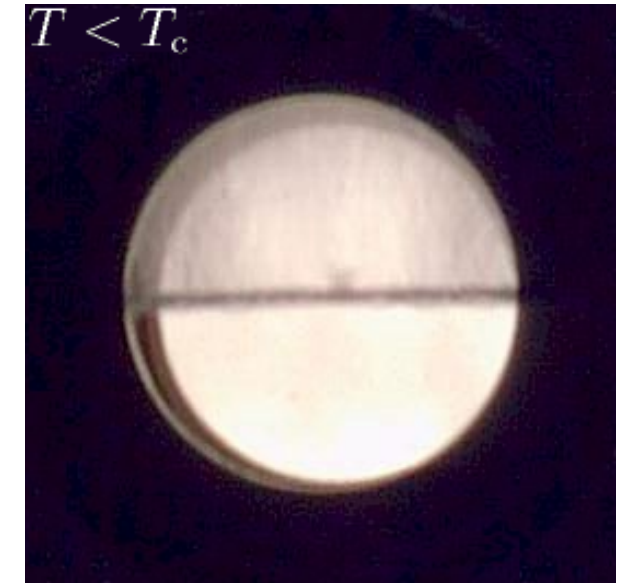
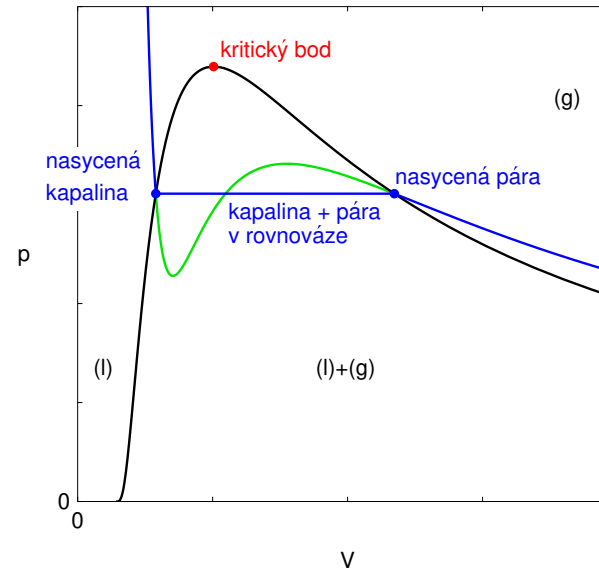
$$\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \approx \text{const}(T - T_c)^\beta$$

kde $\beta = 0.326419(3)$ je **kritický exponent**

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

2D Ising: $\beta = 1/8$ (analyticky)

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



kritická opalescence SF₆