

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

- 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:

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

v = (zobecněný)
vyloučený objem

plyn + kapalina

- kubické dvoukonstantové: van der Waals, Redlich–Kwong, Peng–Robinson aj. (nastavení na T_c, p_c)

- 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

- kapaliny: Hildebrand
- polymery: Flory–Huggins

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 popsitelná reference jako tuhé koule + přitažlivé síly jako porucha)

van der Waalsova stavová rovnice: p

Mezimolekulové síly:

- odpudivé (repulze):

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

- přitažlivé (atrakce),

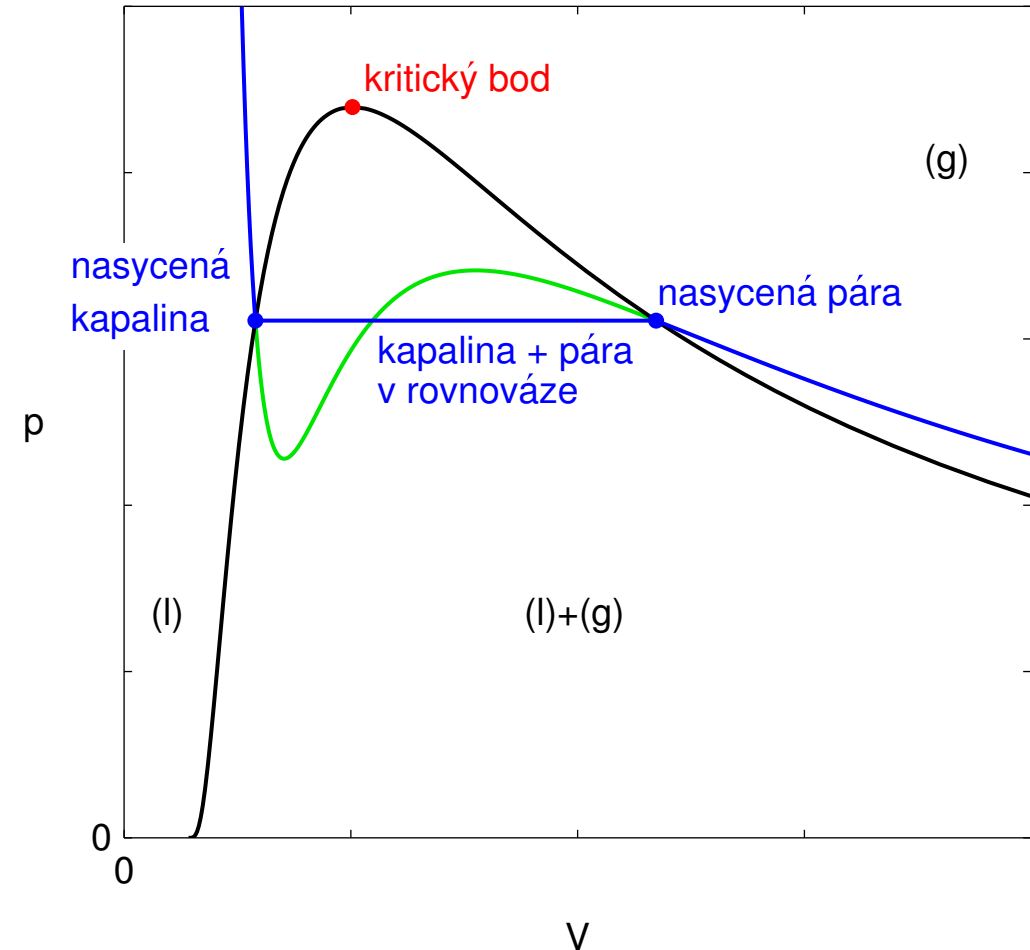
$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

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 $\propto 1/V_m^2$.

$$pV_m = RT$$

↓

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



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: $U_m = 0$ (molekuly neinteragují)
van der Waals: $U_m = -a/V_m$ (square-well pro $\lambda \rightarrow \infty$)

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

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

Poznámky k ukázce $F_{\text{vdW}}(V)$:

- termodynamické potenciály F , G jsou vždy konvexní jako funkce svých přirozených proměnných
- pokud (v modelu) nejsou konvexní, existuje bod s nižší hodnotou termodynamického potenciálu (na konvexním obalu), který odpovídá dvěma fázím v rovnováze
- společná tečna \Rightarrow Maxwellovo pravidlo

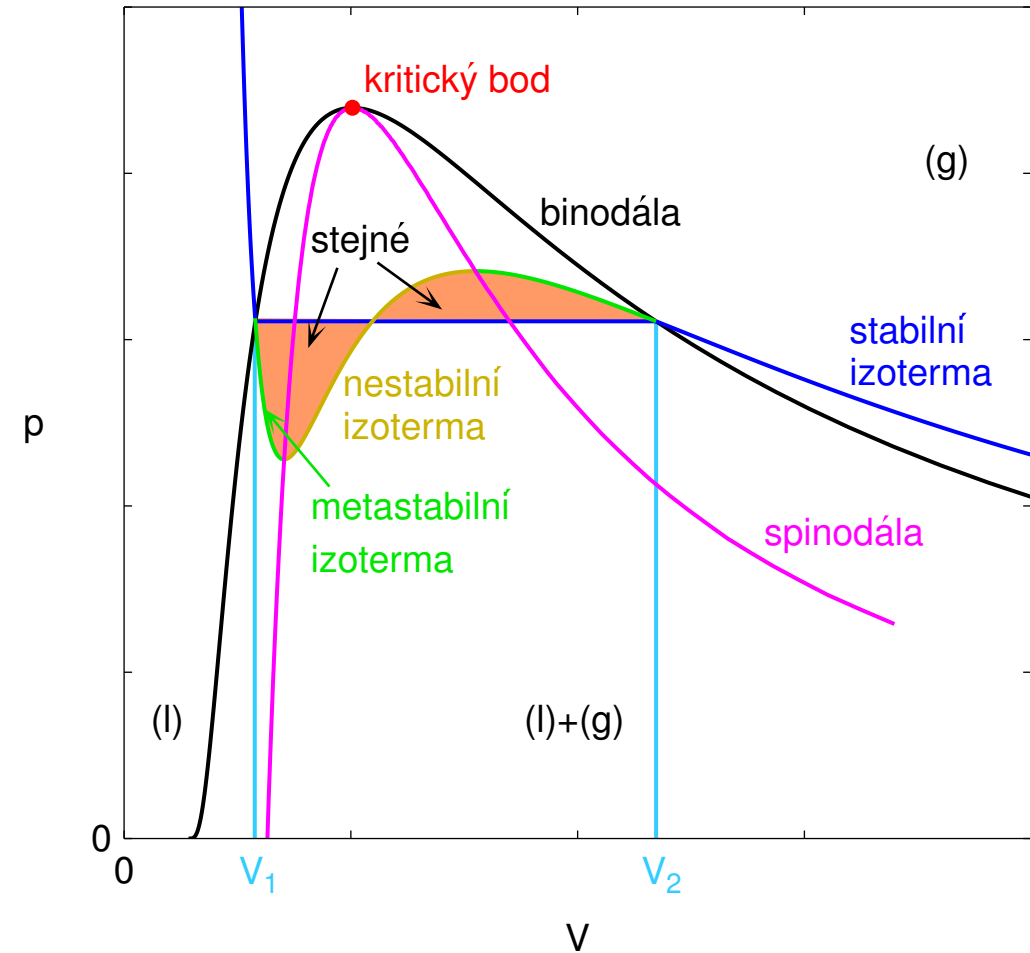
Maxwellovo pravidlo: oranžové plochy jsou stejné:

Za konst. T integrujeme plochy se znaménkem:

$$\int_{V_1}^{V_2} (p_{\text{EOS}} - p_{\text{equil}}) dV$$

$$= -(V_2 - V_1)p_{\text{equil}} + \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{EOS}} dV$$

$$= -(V_2 - V_1)p_{\text{equil}} - \Delta F = -\Delta G = 0$$



- $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$: lokálně mechanicky stabilní; uvnitř binodály metastabilní
- $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$: 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 necht' zaujímá \mathcal{N}_A mřížkových bodů (článků).

Molekula B necht' zaujímá \mathcal{N}_B mřížkových bodů.

Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů n_A je

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

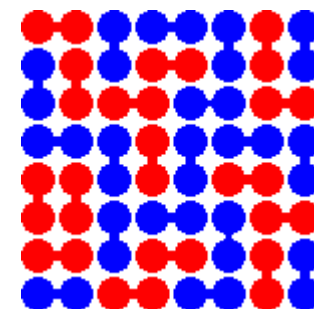
$W_{i,A}$ = počet konformací (bez ohledu na translace)

n_A = počet translací

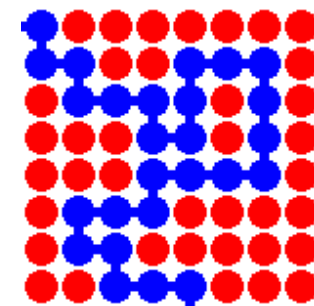
Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů $n = n_A + n_B$ je

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

(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, tj. náhodným rozmístěním molekul na mřížce, ale obecně neideální 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):

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

$$u_{ij} < 0$$

kde $\phi = \phi_A$, $\phi_B = 1 - \phi_A = 1 - \phi$

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

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

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

Helmholtzova energie směsi

Helmholtzova energie směsi (na 1 vrchol mřížky)

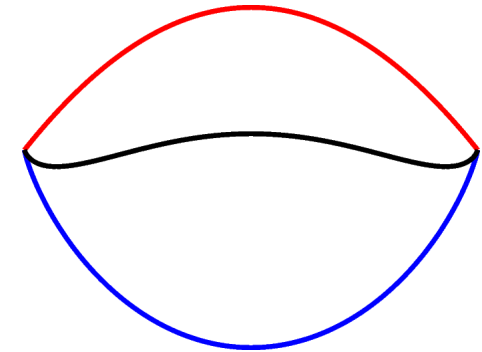
$$\Delta_{\text{mix}}\bar{F} = \Delta_{\text{mix}}\bar{U} - T\Delta_{\text{mix}}\bar{S} = k_{\text{B}}T \left[\frac{\phi}{\mathcal{N}_{\text{A}}} \ln \phi + \frac{1-\phi}{\mathcal{N}_{\text{B}}} \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \right]$$

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:

- **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 ∞ :

$$\Delta_{\text{vap}}U_V = \frac{\Delta_{\text{vap}}U_m}{V_m} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m - RT}{V_m}$$

Hildebrandův parametr rozpustnosti:

$$\delta = \sqrt{\Delta_{\text{vap}}U_V}$$

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: $-\frac{z u_{AA}}{2} = v_0 \Delta_{\text{vap}} U_V = v_0 \delta_A^2$

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

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 ($F(V)$) a Gibbsova ($G(p)$) energie systému v rovnováze jsou vždy **konvexní funkce**.

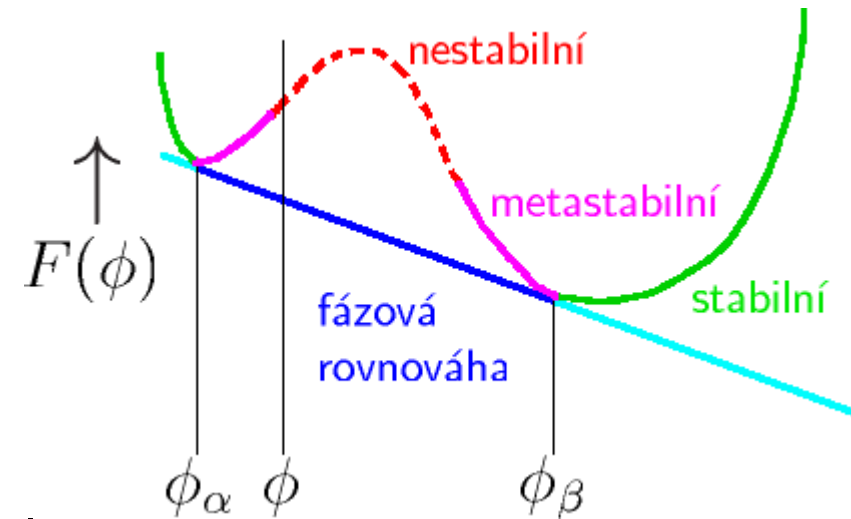
Pokud ne, rozpadne se systém na dvě fáze

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 konvexní: $<$
 konkávní: \geq
 striktně konkávní: $>$

Symetrická tavenina: $\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = \mathcal{N}$

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

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

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

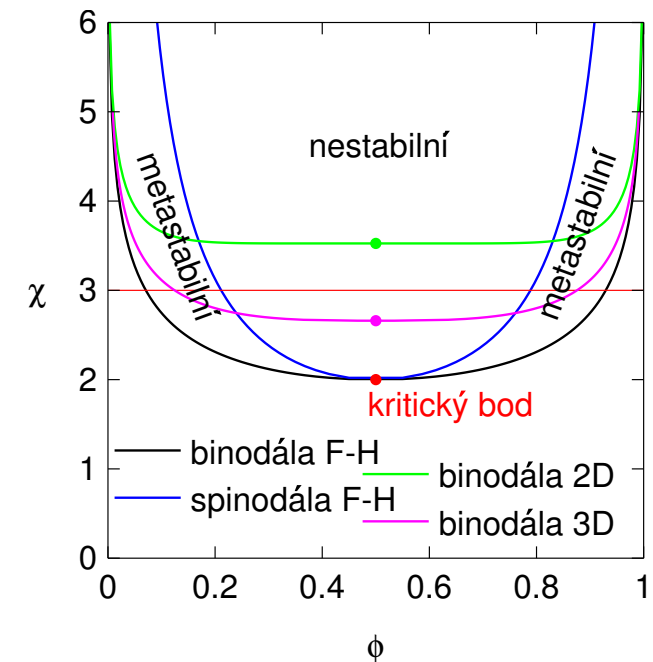
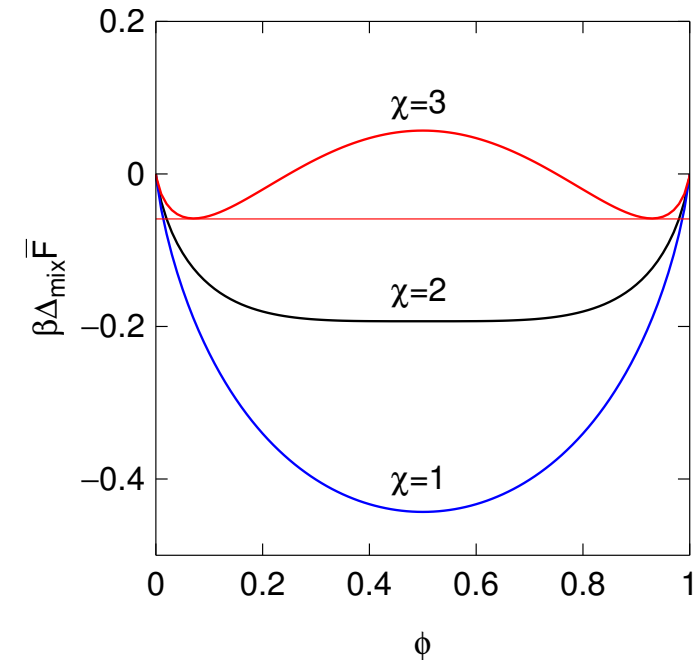
Kritický bod (symetrická směs): $\chi = \frac{2}{\mathcal{N}}, \phi = \frac{1}{2}$

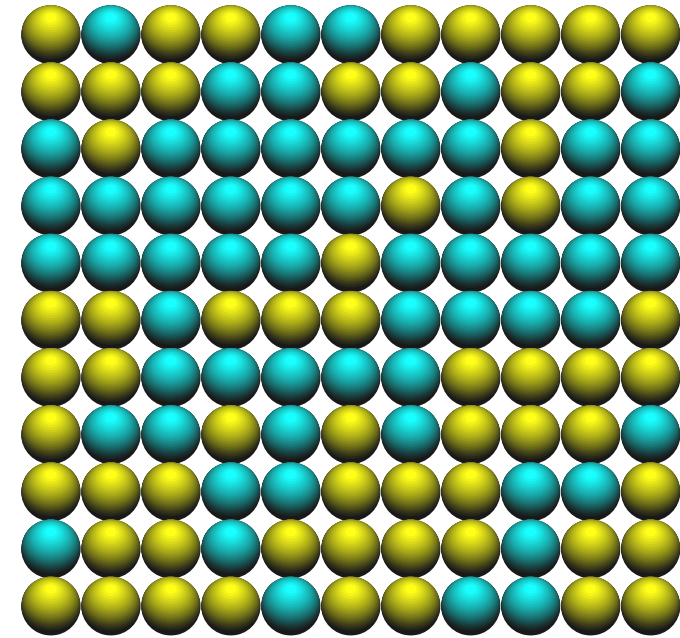
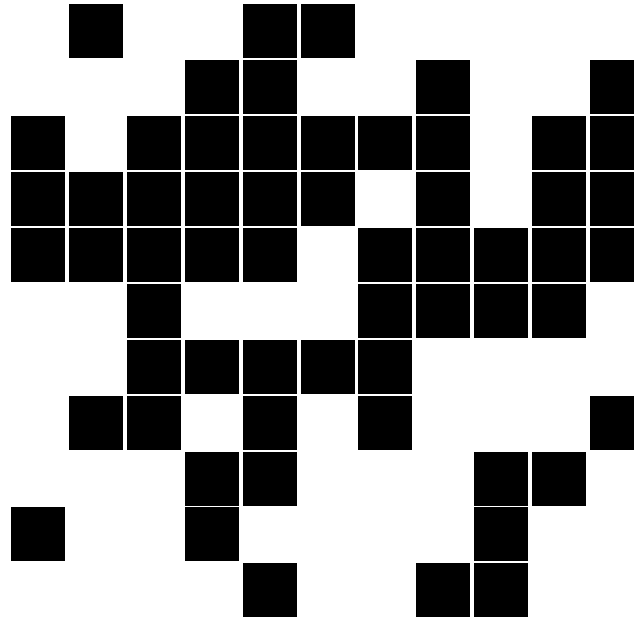
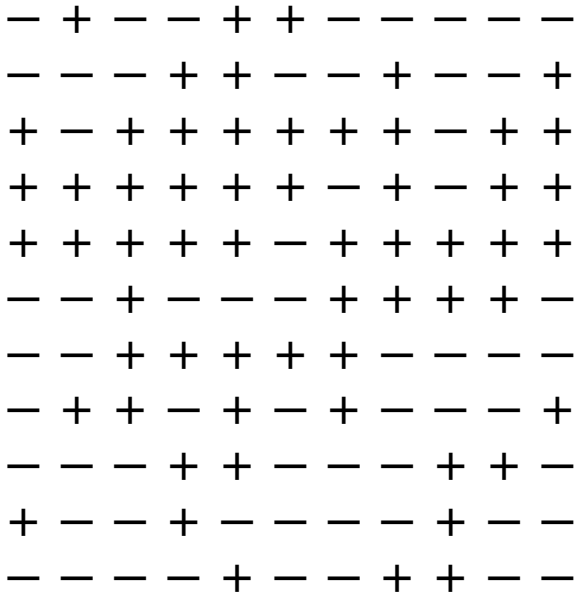
Kritický bod (obecná směs):

$$\chi = \frac{1}{2} \left(1/\sqrt{\mathcal{N}_A} + 1/\sqrt{\mathcal{N}_B} \right)^2, \quad \phi = \frac{\sqrt{\mathcal{N}_B}}{\sqrt{\mathcal{N}_A} + \sqrt{\mathcal{N}_B}}$$

● 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: $T_c/J = 2/\ln(1 + \sqrt{2})$

Jako **mřížkový plyn**:

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

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

ϵ = velikost přitažlivých sil
 μ = chemický potenciál
 Ekvivalence:

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

Jako model **binární slitiny**:

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

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

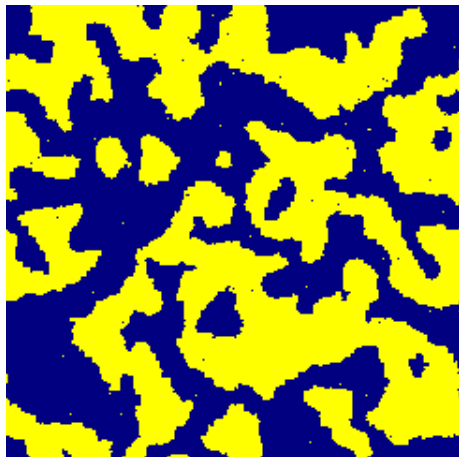
$\epsilon_{\text{blue,blue}}, \epsilon_{\text{blue,yellow}}, \epsilon_{\text{yellow,yellow}}$
 = interakce sousedních atomů
 $\mu_{\text{blue}}, \mu_{\text{yellow}}$ = chem. pot. atomů
 Ekviv.: $n_i = 0 \sim k_i = \text{blue sphere}$
 $n_i = 1 \sim k_i = \text{yellow sphere}$.

- 1. druhu: zlom na G , skok v entalpii, hustotě aj. (krystalizace, var)
- 2. druhu (Ehrenfest)/spojité: zlom v entalpii, hustotě, vyšší derivace skok; nyní i: vyšší derivace divergují
(kritický bod [CP], Curieův bod, lambda-přechod He, perkolace)
- Kosterlitz–Thouless: všechny derivace spojité; např.: $f(x) = \begin{cases} e^{-1/x} & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \leq 0 \end{cases}$
(některé 2D systémy; nově zahrnuto pod spojité)

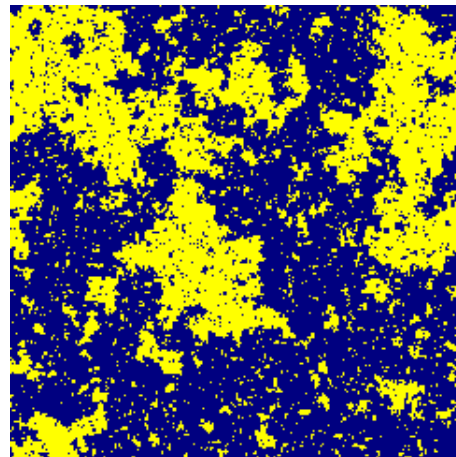
Zeskelnění (*glass transition*) = viskozita $> 10^{12}$ Pa s – není fázový přechod

Vznik micel (v CMC) není fázový přechod

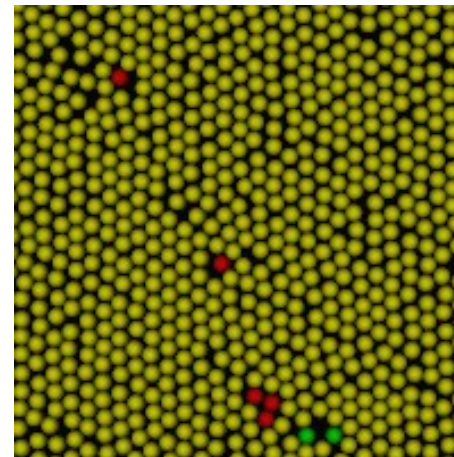
Krystalizace micel (do laminární/fibrilární fáze) je fázový přechod 1. druhu



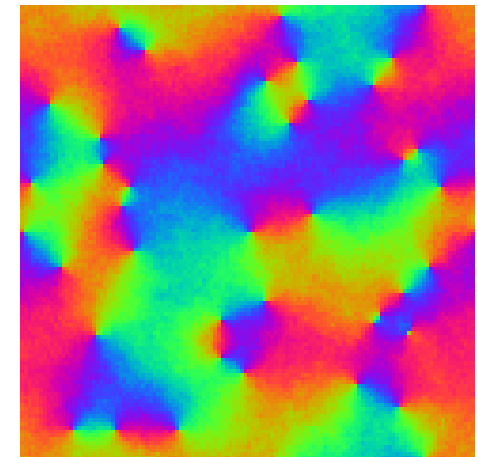
1. druh



2. druh (CP)



1. druh (?)



∞ . řád

Bonus: Kritický bod jako náhodný fraktál

Isingův model jako mřížkový plyn či binární směs. Transformace:

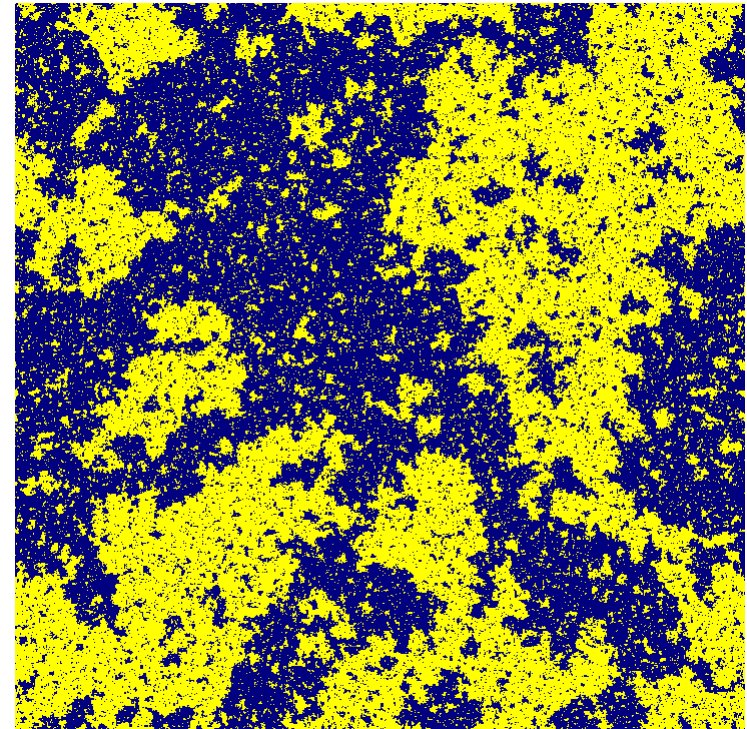
- čtvereček $3 \times 3 \rightarrow 1 \times 1$
- barva dle převládající barvy 9 čtverečků

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 $T \approx T_c$, $T < T_c$:

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

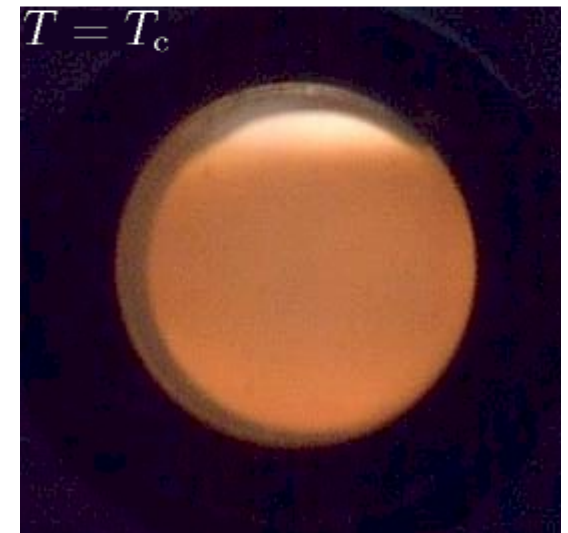
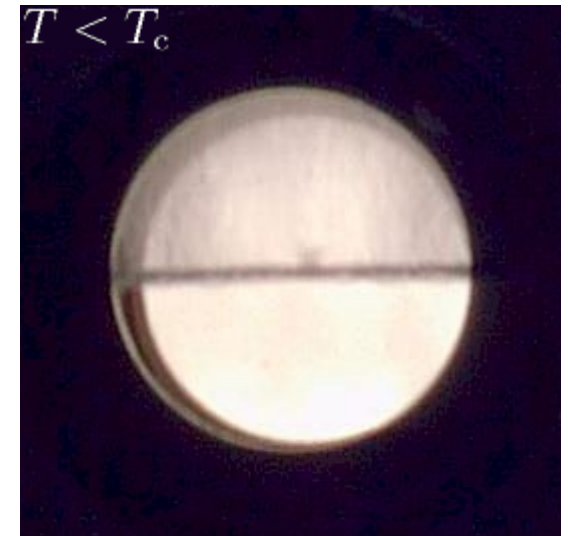
Správně je ale

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

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

Hodnota pochází z renormalizačních studií Isingova modelu a věří se, že je univerzální

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



kritická opalescence SF₆