

Wykład:

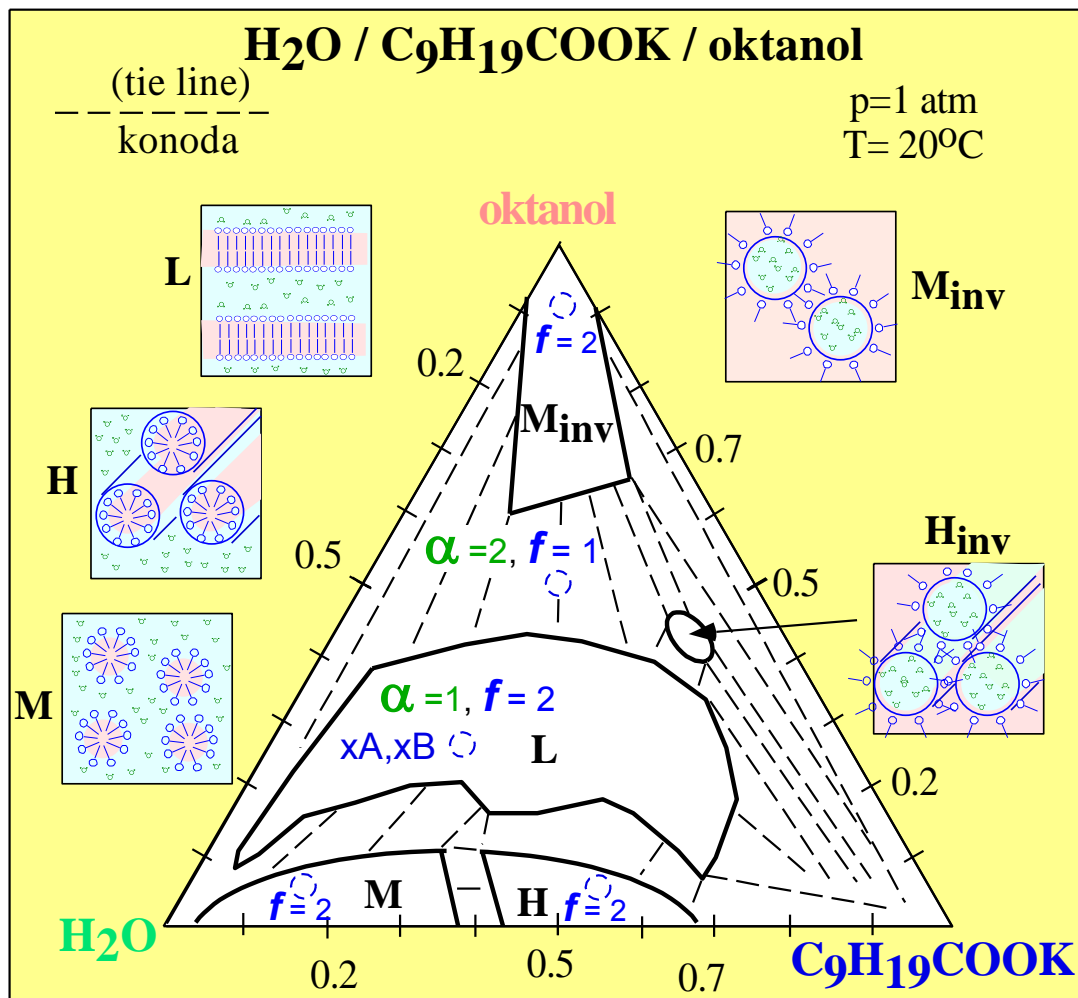
V. Diagramy i przejścia fazowe [klasyfikacja Ehrenfesta, parametr porządku; teoria Landaua]. Warunki istnienia cieczy.

Ćwicz.

Zad.V.1A. Oblicz przykładowe koncentracje dla centrów obszarów fazowych: micelli sferycznych M, cylindrycznych micelli o uporządkowaniu heksagonalnym H, lamelli L, odwróconych micelli cylindrycznych H_{inv} , odwróconych micelli sferycznych M_{inv} na diagramie fazowym (trójkącie Gibbsa) H_2O -oktanol-kaprynianu potasu.

Zad.V.1B. Diagram fazowy jak wyżej. Podaj sekwencję faz z zakresem ich występowania dla układu o stałym stosunku 1:1 H_2O : kaprynianu potasu przy zmienianej zawartości oktanolu.

Zad.V.1C. Określ naturę faz i ich skład, dla następujących stosunków totalnych kompozycji H_2O : oktanolu: kaprynianu potasu w gramach (układ j.w.) – 5 przypadków: i) 4:2:4, ii) 1:12:2, iii) 16:1.2:2.8, iv) 2.5: 10: 7.5, v) 1: 5: 4.5.



Zad.V.2. Z ekstremalnych zasad termodynamiki (dla układu w równowadze potencjały termodynamiczne osiągają minimum) wyprowadź warunki równowagi faz a i b: $T_a = T_b$, $p_a = p_b$, $\mu_a = \mu_b$. Uogólnij ten wynik na α faz w równowadze. Ile stopni swobody posiada taki układ i jak wiąże się to z regułą faz Gibbsa?

Zad.V.3. Przejście fazowe w T_c jest sklasyfikowane wg. Ehrenfesta jako n -tego rodzaju, jeżeli funkcja Gibbsa $G(p, T)$ jest klasy C^{n-1} , tzn. jest ciągła w T_c wraz z pochodnymi $\frac{\partial^{n-1}G(p, T)}{\partial(p, T)^{n-1}}$. Omów cechy charakterystyczne, tzn. ciągłości i nieciągłości w T_c dla funkcji G , objętości V , entropii S , entalpii H , pojemności cieplnej C_p oraz współczynnika ściśliwości $\beta := -1/V(dV/dp)_T$ dla przejścia fazowego I-szego oraz II-go rodzaju.

Zad.V.4. A) Podaj przykłady przejścia fazowego I i II rodzaju, dla których możesz zdefiniować parametr porządku η .

B) Przedyskutuj wyniki teorii Landaua opisujące przejście fazowe I i II rodzaju używając funkcji Gibbsa $G(\eta, T) = G_0 + a/2(T-T^*)\eta^2 - b/3\eta^3 + c/4\eta^4$, gdzie a , T^* , b i c – są stałymi dodatnimi.

B1) Wykreśl krzywe $G(\eta, T)$ dla różnych temperatur dla parametrów: $a = 0.0033$, $T^* = 300$, $b/3 = 0$ i $c/4 = 1$. Jaki jest charakter przejścia fazowego w T^* ?

B2) Wykreśl krzywe $G(\eta, T)$ dla różnych temperatur (z zakresu 300-500) dla parametrów: $a = 0.0033$, $T^* = 300$, $b/3 = 1$ i $c/4 = 1$. Jaki jest teraz charakter przejścia fazowego? Oblicz temperaturę przejścia fazowego $T_0 = T^* + 2b^2/(9ac)$. Oblicz wartość parametru porządku dla temperatury przejścia $\eta_0 = -2b/(3c)$.

C) Oblicz zależność parametru porządku od temperatury

$$\eta(T) = \frac{-b}{2c} + \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}(T - T^*)}$$
 dla przejścia fazowego I rodzaju (przypadek **B2**).

Wskazówka: Skorzystaj z zależności $\partial G / \partial \eta = 0$. Oblicz wartość parametru porządku dla temperatury przejścia η_0 (skorzystaj z ze współistnienia faz z parametrem $\eta = 0$ oraz $\eta = \eta_0$ czyli z warunku $G(0, T_0) = G(\eta_0, T_0)$ jak też z relacji $\eta(T)$) oraz temperaturę przejścia T_0 .

D) Dla obecnego zewnętrznego pola H funkcja Gibbsa zostaje zmodyfikowana $G(\eta, T, H) = G(\eta, T) - H\eta$ i można wprowadzić pojęcie podatności $\chi = \partial \eta / \partial H$. Ile wynoszą wykładniki krytyczne dla parametru porządku η (poniżej) oraz podatności χ (powyżej) w okolicy przejścia fazowego II rodzaju (przypadek **B1**)? Wykładnik krytyczny Θ dla wielkości termodynamicznej f w funkcji zredukowanej temperatury $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ definiuje się jako:

$$\Theta = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(|\varepsilon|)}{\ln |\varepsilon|}.$$