

▶ III ZASADA TERMODYNAMIKI

Zgodnie z postulatem Nernsta-Plancka entropia wszystkich zamkniętych układów w temperaturze zera bezwzględnej jest uniwersalną stałą i może zostać wybrana jako zero, czyli

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, X) = 0, \quad (9.1.)$$

gdzie X to dowolny zbiór parametrów. Treść zasady termodynamiki nie stosuje się do substancji, które mogą istnieć w niskich temperaturach jako "zamrożone" stany metastabilne, o bardzo długim czasie relaksacji.

■ ZADANIA

① Pokazać, że III zasada termodynamiki implikuje, że pojemność cieplna przy stałym X dąży do zera, gdy $T \rightarrow 0$.

Rozwiązanie:

Zgodnie z definicją C_x mamy: $C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$

Na podstawie III zasady termodynamiki:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T S}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial(TS)}{\partial T} \right)_x / \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_x \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left(S + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \right) = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} S + \lim_{T \rightarrow 0} C_x, \text{ czyli z racji tego, że } \lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \end{aligned}$$

mamy:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0$$

② Pokazać, że izotermiczna podatność magnetyczna $\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T$, gdzie $M = Vm$ to całkowita magnetyzacja, spełnia równanie $(d\chi_T/dT) \rightarrow 0$ dla $T \rightarrow 0$. Konstruując z tego wniosek pokazać, że nie można osiągnąć 0 K wykorzystując proces demagnetyzacji adiabatycznej.

Rozwiązania:

Zgodnie z III zasadą termodynamiki entropia $S(T, h)$ ma wartość graniczną przy $T \rightarrow 0$ nie zależną od h , czyli

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = 0$$

Konstansujemy z tego, że $dU = TdS + \mu_0 h dM + \dots$, czyli

$dU[T, h] = -SdT - \mu_0 m V dh + \dots$, co pozwala na napisanie tożsamości Maxwella ($V = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = \mu_0 V \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_h \quad (*)$$

konstansując z tego, że $m = \chi_T(T)h$ dostajemy, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\mu_0 V h \left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T} \right)_h \right] = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T} \right)_h \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Teraz skonstansujemy z potencjału $dF^* = dU[T] = -SdT + \mu_0 h dM + \dots$,

a stąd mamy: $\left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_M = -S$ oraz $\left(\frac{\partial F^*}{\partial M} \right)_T = \mu_0 h$ (**)

wstawiając $m = \chi_T h$ do równania (**), dostajemy, że

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial M} \right)_T = \mu_0 \chi_T^{-1} m$$

odcałkowując to równanie przy założeniu, że $V = \text{const}$ mamy:

$$F^*(T, m) = F^*(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 V \chi_T^{-1} m^2 = F^*(T, 0) + \frac{\mu_0}{2} \chi_T V h^2$$

Następnie różniczkując po T wyrażenie F^* dostajemy:

$$S(T, h) = S(T, 0) - \frac{\mu_0}{2} V \left(\frac{d\chi_T}{dT} \right) h^2$$

Jak pokazaliśmy wyżej w granicy

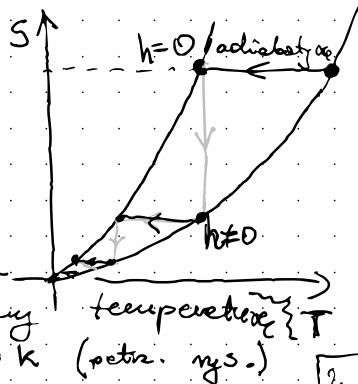
$T \rightarrow 0$ mamy $\left(\frac{d\chi_T}{dT} \right) \rightarrow 0$, czyli

S dąży do zera dla $h=0$ i $h \neq 0$

w granicy $T \rightarrow 0$.

Zmniejszając pole magnetyczne magnetyka

w procesie adiabatycznym zmniejszamy temperaturę T do pewnej skrajnej wartości $T > 0$ K (patrz. rys.)



► PRZEMIANY FAZOWE

• Równowaga fazowa, reguła faz Gibbsa i diagramy fazowe

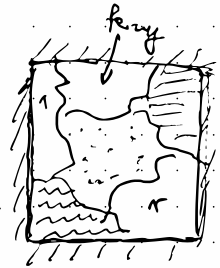
Substancja, która jest fizycznie i chemicznie jednorodna jest nazywana fazą.

Niech układ składa się z różnych substancji chemicznych (numerowane w dolnym indeksie) oraz występuje w nim r faz (numerowane w górnym indeksie). Układ znajduje się w równowadze termicznej, mechanicznej i chemicznej, gdyż (wynika to z II Z.T. - porównaj zadanie 2, ćwiczenia #6):

• równowaga termiczna: $T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(r)} = T$

• równowaga mechaniczna: $p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(r)} = p$

• równowaga chemiczna: $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(r)}$
 $\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)}$
 $\mu_s^{(1)} = \mu_s^{(2)} = \dots = \mu_s^{(r)}$



Dla każdej fazy suma ułamków molowych wynosi 1, tj.

$$\forall k \in \{1, \dots, r\}: \sum_{i=1}^s x_i^{(k)} = \sum_{i=1}^s \frac{N_i^{(k)}}{N^{(k)}} = 1, \text{ gdzie } N^{(k)} = \sum_{i=1}^s N_i^{(k)}$$

czyli w danej fazie ważne są proporcje między składnikami

a nie ich bezwzględne ilości, czyli korzystając z intensywności $\mu_k^{(1)}$ dostajemy, że

$$\mu_k^{(r)} = \mu_k^{(1)}(T, p, N_1^{(1)}, \dots, N_s^{(1)}) \stackrel{\text{intensywność}}{=} \mu_k^{(1)}(T, p, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_{s-1}^{(1)}) = \mu_k^{(1)}(T, p, x_1^{(1)}, \dots, x_{s-1}^{(1)})$$

$\sum_{i=1}^s x_i^{(1)} = 1$

czyli liczba niewiadomych wynosi: $2 + r(s-1)$;

a liczba równań wynosi $s(r-1)$, czyli dostępna liczba stopni swobody (tj. ilość parametrów intensywnych, które mogą zmieniać) wynosi

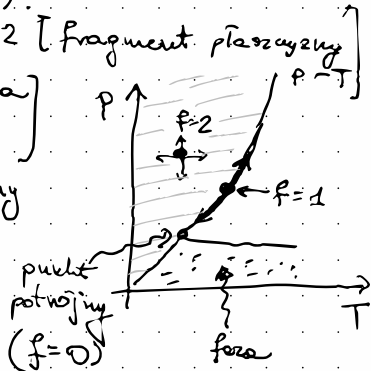
$$f = s - r + 2$$

(9.2.)

jest to tzw. reguła faz Gibbsa.

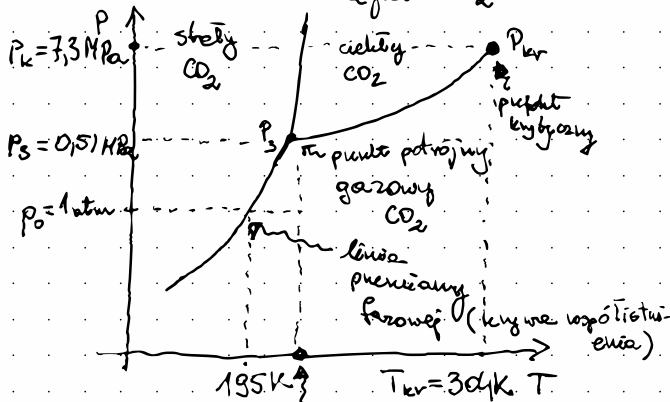
Dla układu jednościankowego ($s=1$):

- dla pojedynczej fazy ($r=1$), wtedy $f=2$ [fragment płaszczyzny]
- dla dwóch faz ($r=2$), wtedy $f=1$ [linia]
- dla trzech faz ($r=3$), wtedy $f=0$ [punkt] dostajemy punkt (tzw. punkt potrójny dla którego te trzy fazy współistnieją)

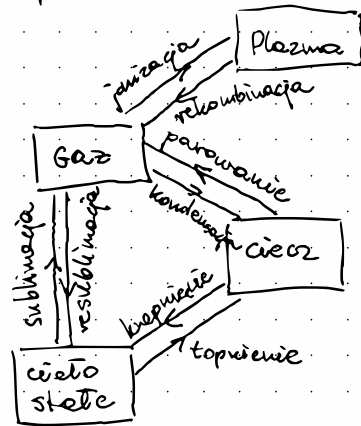


Przykładowe diagramy fazowe dla substancji jednościankowych:

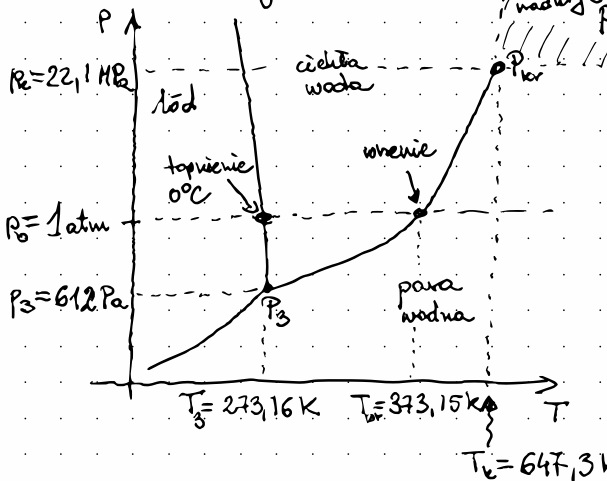
- dla dwutlenku węgla CO_2



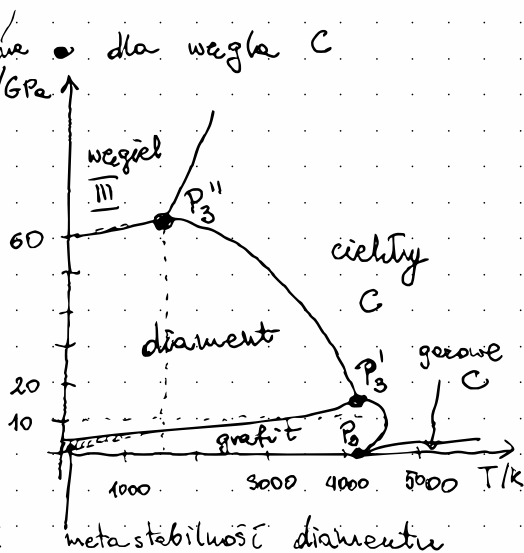
Antypia układów

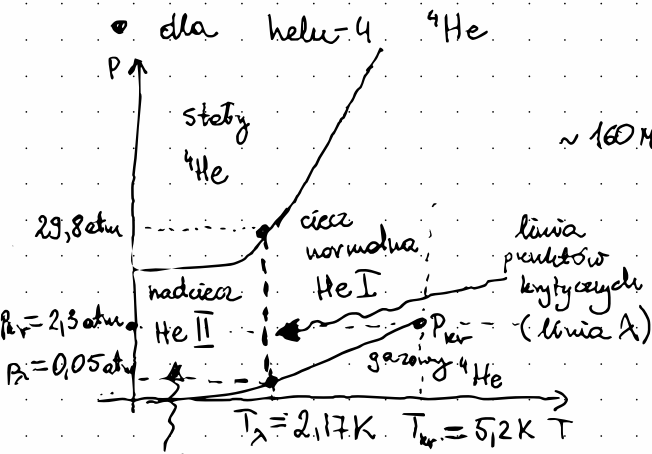


- dla wody H_2O

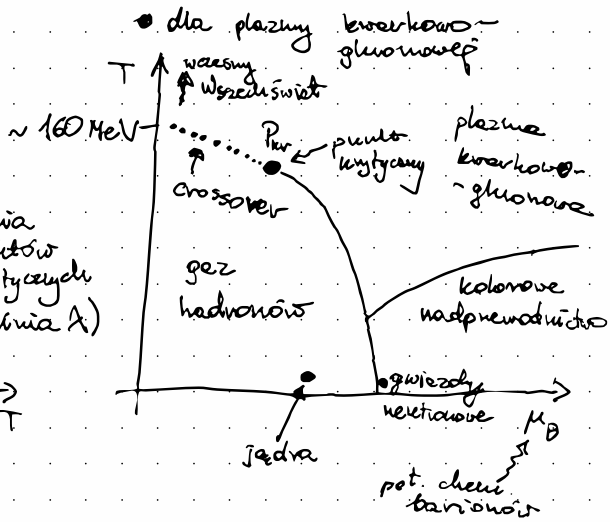


- dla węgla C





jest to faza kwantowa (podobnie jak faza nadprzewodząca)



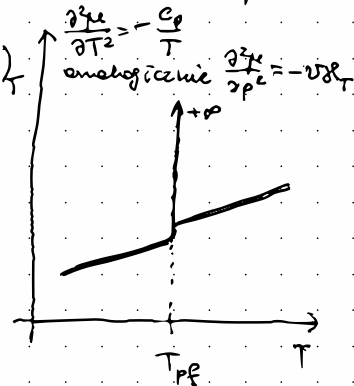
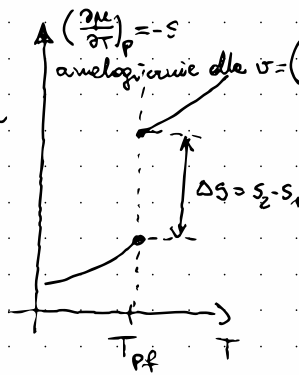
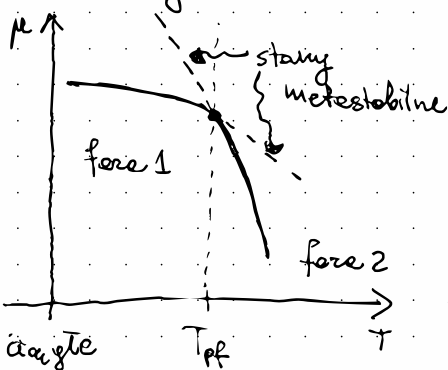
• Klasyfikacja Ehrenfesta i równanie Clausiusa-Clapeyrona

Zgodnie z klasyfikacją Ehrenfesta przemiana n -tego rodzaju nazywamy taką przemianą dla której wszystkie pochodne potencjału chemicznego aż do rzędu $n-1$ włącznie są ciągłe, natomiast pochodna rzędu n doznaje skończonego skoku. My będziemy zajmować się przemianami I i II rodzaju.

Przemianą I rodzaju jest np. topnienie, skraplanie, wrzenie, etc. i natomiast przemiana II rodzaju zachodzi dla punktów krytycznych.

• Przemiany I rodzaju

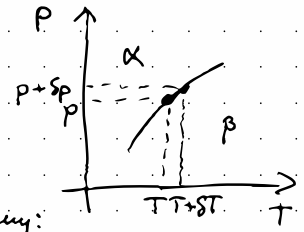
Konstanty z równania Gibbsa-Duhema: $d\mu = -s dT + v dp$



temp. przemiany fazy

Dla przemiany I rodzaju możemy znaleźć nachylenie linii współistnienia faz na diagramie p-T.
 W stanie równowagi między fazą α i β wzdłuż krzywej współistnienia mamy:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$$



oraz

$$d\mu_\alpha(p, T) = d\mu_\beta(p, T)$$

korzystając z równania Gibbsa-Duhema mamy:

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dp = -s_\beta dT + v_\beta dp$$

$$\Rightarrow (s_\beta - s_\alpha) dT = (v_\beta - v_\alpha) dp$$

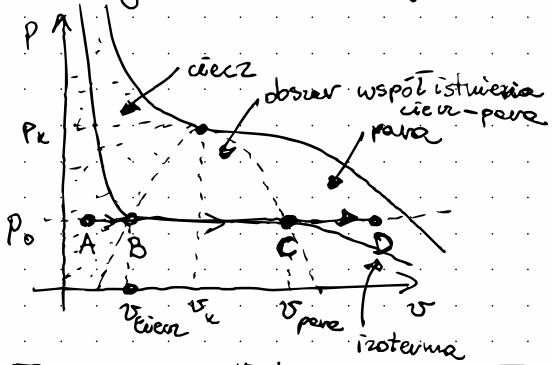
czyli

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{l}{T \Delta V}$$

(9.3)

gdzie $l = T \Delta S$ to tzw. ciepło utajone przemiany I rodzaju, $\Delta S = s_\beta - s_\alpha$ i $\Delta V = v_\beta - v_\alpha$. Jest to tzw. równanie Clausiusa-Clapeyrona, które obowiązuje na linii współistnienia faz.

Co się dzieje w trakcie ogrzewania ciała dla którego zachodzi przemiana fazowa I rodzaju?
 Opiszmy to na przykładzie gazu van der Waalsa.



A → B: dostarczamy ciepło ciec się ogrzewa

$$Q_{A \rightarrow B} = m c_{w, \text{ciecz}} (T_{pf} - T_A)$$

B → C: temperatura jest stała, ciepło jest wykorzystane na odparowanie cieczy

$$Q_{B \rightarrow C} = m \cdot l / \mu$$

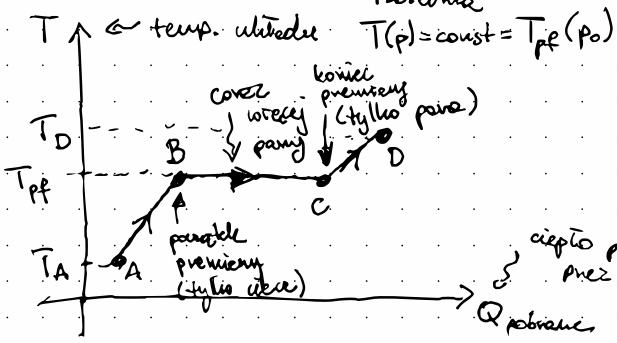
C → D: zostaje sucha para i ogrzewa się dalej; pobrane ciepło

$$Q_{C \rightarrow D} = m c_{w, \text{para}} (T_D - T_{pf})$$

m - masa cieczy
 μ - masa molowa substancji

$c_{w, \text{ciecz}}$ - ciepło właściwe cieczy

$c_{w, \text{para}}$ - ciepło właściwe pary



W trakcie przemiany fazowej entropia i objętość molarne jest dana przez:

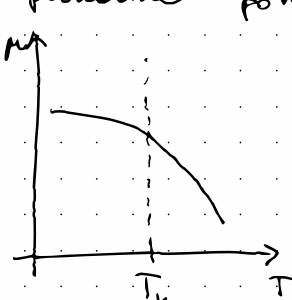
$$S = (1-x)S_{\text{ciecz}} + xS_{\text{para}}$$

$$V = (1-x)V_{\text{ciecz}} + xV_{\text{para}}$$

gdzie x to ułamek molarowy pary w mieszaninie.

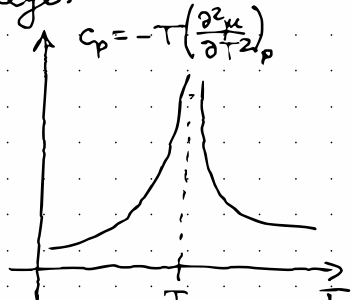
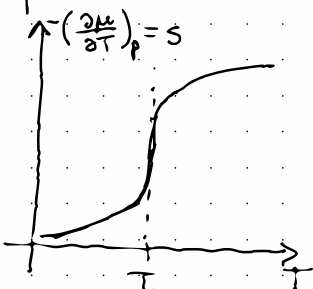
• Przemiany II rodzaju, wykładniki krytyczne

Dla przemiany II rodzaju skoki doznają drugie pochodne potencjału chemicznego.

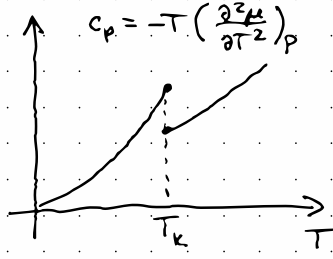
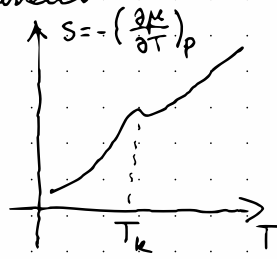


ciężkie

lub inny warient



"przemiana lambda"



W pobliżu punktu krytycznego fluktuacje gęstości stają się bardzo silne, co prowadzi do zjawiska opalescencji krytycznej.

Zachowanie układu w pobliżu punktów krytycznych jest uniwersalne, tj. zależy od wymiarowości i zasięgu oddziaływania, ale nie od szczegółów mikroskopowych.

W pobliżu punktu krytycznego pewne wielkości rozbiegają i są opisywane za pomocą praw potęgowych (Landau).

Dla przemiany ciec-ciepła definiujemy, że:

$$V_{\text{para}} - V_{\text{ciecz}} \sim (T_k - T)^{\beta}$$

(9.40)

$$p - p_k \sim (v - v_k)^8$$

(9.5.)

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{\gamma}$$

(9.6.)

β , γ i δ nazywamy wykładnikami krytycznymi i utrudny posiadające ten sam zestaw wykładników krytycznych są w tej samej klasie uniwersalności. Precyzyjne zbadanie wartości tych wykładników jest możliwe przy zastosowaniu zaawansowanych metod teorii pola takich jak teoria renormalizacji. My zniejdujemy je w najprostszym przypadku dla tzw. teorii średniego pola (gaz van der Waalsa jest tego przykładem).

■ ZADANIA

3) Korzystając z równania Clausiusa-Clapeyrona wyznaczyć zależność ciśnienia pary nasyconej od temperatury przy założeniu, że para nasycona można w przybliżeniu traktować jak gaz doskonały.

Rozwiązanie:

Korzystamy z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_{para} - v_{ciecz})} \approx \frac{l}{T v_{para}}$$

bo $v_{para} \gg v_{ciecz}$. Traktując parę jak gaz doskonały mamy, że $v_{para} \approx \frac{RT}{p}$, czyli

$$\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{l dT}{RT^2}$$

Całkując otrzymujemy, że

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + const \Rightarrow p = C e^{-\frac{l}{RT}} (*)$$

Punktem rosy nazywamy temperaturę w której ciśnienie par cząsteczek danego składnika ($p_i = x_i p$, p - ciśnienie gazu, x_i - ułamek mowy składnika i -tego w mieszaninie gazu)

jest równe ciśnieniu pary nasyconej tego składnika. W punkcie rosy może rozpocząć się skraplanie tego składnika. Dla mieszanin gazów spełnione jest prawo Daltona:

$$p = \sum_{i=1}^s p_i$$

(9.7.)

Dla wody:

- punkt wrzenia $T_w = 373,16 \text{ K}$; $p_w = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
- punkt potrójny $T_3 = 273,16 \text{ K}$; $p_3 = 612 \text{ Pa}$

Korzystając z (*) mamy:

$$\ln \frac{p_w}{p_3} = -\alpha \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_3} \right) \Rightarrow \alpha = \frac{\ln(p_w/p_3)}{\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_3}} = 5206,3 \text{ K} \Rightarrow l = R\alpha = 43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$c = \frac{p_3}{e^{-\alpha/T_3}} = 1,159 \times 10^{11} \text{ Pa}$$

4) Zwykle ciśnienie parcjale wody w powietrze jest mniejsze niż ciśnienie pary nasyconej w danej temperaturze. Jest to powód dla którego woda w kubku spontanicznie paruje. Stosunek ciśnienia parcjalego wody do ciśnienia pary nasyconej nazywamy względną wilgotnością RH.

Zakładając, że temperatura wynosi 30°C jaka jest wartość temperatury punktu rosy, gdy $RH = 90\%$, a jaka gdy $RH = 30\%$?

Rozwiązanie:

Dla $T = 30^\circ\text{C}$ mamy, że $p_{\text{nas.}} = c e^{-\frac{\alpha}{T}} = 5,5 \text{ kPa}$

Ciśnienie parcjale pary wodnej wynosi $p = RH \cdot p_{\text{nas.}}$, czyli

Dla $RH = 90\%$ mamy: $p_{90\%} = 4,95 \text{ kPa}$, a stąd

temperatura punktu rosy wynosi $T_{90\%} = \frac{\alpha}{\ln(c/p_{90\%})} = 304,2 \text{ K}$

Dla $RH = 30\%$ mamy $p_{30\%} = 1,65 \text{ kPa}$, a stąd

$T_{30\%} = 283,2 \text{ K}$.

5) Zakładając, że powietrze zawiera parę masy wody i rozważamy rozprężanie adiabatyczne takiej pary, a także zachodzi w niej skraplanie pary, jaki będzie gradient temperatury w warunkach równowagi hydrostatycznej? Pując, że woda stanowi bardzo małą część pary.

Rozwiązanie:

Konstansujemy z I zasady termodynamiki oraz tego, że rozważamy rozprężanie adiabatyczne:

$$dU = dQ + dW = -l dN_w - p dV, \text{ gdzie } N_w - \text{liczba moli } H_2O$$

ponieważ większość pary stanowi powietrze, więc

$$dU = N c_v dT \approx \frac{5}{2} N R dT, \text{ gdzie } c_v = \frac{5}{2} R \text{ dla gazu dwuatomowego.}$$

Konstansujemy z równaniem stanu gazu doskonałego:

$$pV = NRT \Rightarrow d(pV) = p dV + V dp = NR dT$$

$$\Rightarrow p dV = NR dT - V dp,$$

czyli

$$N c_v dT = -l dN_w + V dp - NR dT \Rightarrow N(c_v + R) dT = V dp - l dN_w$$

czyli dla gazu doskonałego ($c_p = c_v + R$):

$$N c_p dT = V dp - l dN_w$$

Konstansując z równaniem stanu otrzymujemy:

$$N c_p dT = -l dN_w + NRT \frac{dp}{p} \Rightarrow dT = \frac{R}{c_p} \frac{T}{p} dp - \frac{l}{N c_p} dN_w,$$

czyli

$$\frac{dT}{dz} = \frac{R}{c_p} \frac{T}{p} \frac{dp}{dz} - \frac{l}{N c_p} \frac{dN_w}{dz} \quad (*)$$

Zakładamy równowagę hydrostatyczną, czyli

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \Rightarrow \frac{dp}{dz} = -\frac{\mu p}{RT} g, \text{ gdzie } \mu - \text{masa molowa powietrza}$$

Musimy wyznaczyć teraz $\frac{dN_w}{dz}$.
 Przyjmując, że powietrze i woda to gazy doskonałe,
 a także, że $p_w \ll p$ (p_w - ciśnienie osmowe wody) mamy:

$$\frac{N_w}{N} \approx \frac{p_w}{p}, \quad \text{ponadto mamy: } dN_w = \left(\frac{\partial N_w}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial N_w}{\partial p}\right)_T dp$$

czyli:

$$\frac{dN_w}{dz} = \left(\frac{\partial N_w}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dz} + \left(\frac{\partial N_w}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dz}, \quad \text{ponadto}$$

$$\left(\frac{\partial N_w}{\partial T}\right)_p = \frac{N}{p} \frac{dp_w}{dT} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial N_w}{\partial p}\right)_T = -\frac{N p_w}{p^2}$$

Wykonujemy równanie Clausiusa - Clapeyrona:

$$\frac{dp_w}{dT} = \frac{l}{T \Delta v} \approx \frac{l p_w}{R T^2}$$

czyli

$$\frac{dN_w}{dz} = \frac{N l p_w}{p R T^2} \frac{dT}{dz} - \frac{N p_w}{p^2} \frac{dp}{dz} \quad (***)$$

Wstawiamy do (*) wyrażenie (***) i (***)
 i dostajemy, że:

$$\frac{dT}{dz} \left(1 + \frac{l^2 p_w}{c_p R p T^2} \right) = - \left(\frac{g \mu}{c_p} + \frac{p_w g \mu}{c_p R T p} \right) =$$

$$= - \left(\frac{g \mu}{c_p} \right) \left[1 + \frac{l p_w}{R T p} \right]$$

czyli

$$\frac{dT}{dz} = - \left(\frac{g \mu}{c_p} \right) \frac{1 + \frac{p_w}{p} \frac{l}{R T}}{1 + \frac{p_w}{p} \frac{l^2}{c_p R T^2}}$$

$\underbrace{\quad}_{\text{gradient dla suchego powietrza}} \approx 9,8 \text{ K/km}$
 $\underbrace{\quad}_{\text{poprawka związane ze skraplaniem pary}}$

Dla $T = 25^\circ\text{C}$ i $p = 1 \text{ bar}$ mamy, że:

$$p_w = C e^{-a/T} = 3000 \text{ Pa}, \quad \text{czyli} \quad \frac{p_w}{p} = 0,03$$

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

$$(poprawka) = \frac{1 + 0,03 \cdot 17,8}{1 + 0,03 \cdot \frac{2}{7} (17,8)^2} = 0,41, \text{ a zatem}$$

$$\frac{dT}{dz} = - 9,8 \cdot 0,41 \text{ K/km} \approx -4 \frac{\text{K}}{\text{km}}$$

Gradient jest mniejszy niż dla suchego powietrza, bo wydula się ciepło w trakcie skraplania.

6 W niektórych przypadkach musimy uwzględnić napięcie powierzchniowe występujące na granicy faz. Takim problemem jest proces mchleacji, tzn. tworzenia niewielkich zanadków fazy powstającej w wyniku zachodzącej przemiany fazowej. Takimi zanadkami są formujące się w chmurach kropki deszczu. Zbadaj stabilność pojedynczej kropki zamkniętej w naczyniu zawierającym N moli wody (para + ciecz) w statym p i T .

Rozwiążcie:

Dla układów z powierzchniami mamy:

$$U = TS - pV + \sigma A + \mu_c N_c + \mu_p N_p$$

wykonujemy transformację Legendre'a do potencjału Gibbse:

$$G = U[T, -p] = U - TS + pV = \sigma A + \mu_c N_c + \mu_p N_p$$

Konstansy z tego, że $N = N_c + N_p$, czyli

$$G = N \mu_p + N_c (\mu_c - \mu_p) + \sigma A = \left\{ N_c = \frac{\rho}{\mu} V_c \right\} =$$

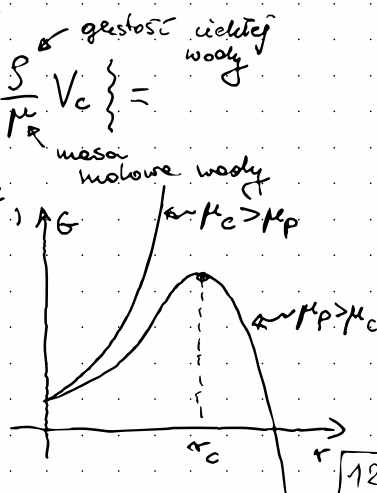
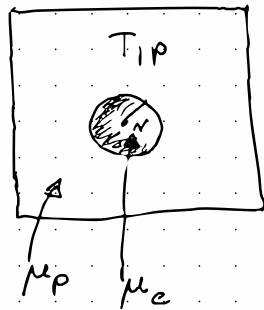
$$= N \mu_p + \frac{\rho}{\mu} (\mu_c - \mu_p) \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma 4 \pi r^2$$

Gdy $\mu_c > \mu_p$, wtedy $r \rightarrow 0$

(G przyjmuje minimum dla $r=0$)

Gdy $\mu_p > \mu_c$, wtedy

$$0 = \frac{dG}{dr} \Big|_{r_c} = - \frac{\rho}{\mu} 4 \pi r_c^2 (\mu_p - \mu_c) + 8 \pi \sigma r_c$$



$$\text{czyli } r_c = \frac{2\sigma\mu}{\rho(\mu_p - \mu_c)}$$

Jest to niestabilny punkt równowagi, ale gdy $r < r_c$, wtedy kropla wyparuje, a gdy $r > r_c$ kropla rośnie tak długo aż kropla wyserpie parę i tzn. $\mu_c = \mu_p$.

Korzystając z wyniku na potencjał chemiczny gazu doskonałego z ciżnienia # 6, rad. 5 mamy:

$$\mu_p = \mu_p^\circ + RT \ln(P/P_0), \text{ gdzie } p_0 \text{ to}$$

pewne ciśnienie referencyjne, gdy wybraliśmy je jako ciśnienie pary nasyconej w temp. T, wtedy

$$\mu_p = \mu_p^\circ + RT \ln(RH)$$

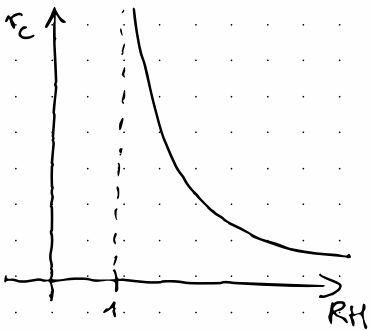
i co więcej $\mu_p^\circ = \mu_c$ zgodnie z definicją pary nasyconej, czyli

$$r_c = \frac{2\sigma\mu}{\rho RT \ln(RH)}, \quad \left(\begin{array}{l} \text{równanie} \\ \text{Kelvine.} \end{array} \right)$$

czyli ciśnienie pary nad kropką w punkcie równowagi (nieatrakcyj) wynosi

$$P = P_{\text{nas}} \exp \left[\frac{2\sigma\mu}{\rho RT} \frac{1}{r_c} \right]$$

i jest większe niż pod płaską powierzchnią cieczy.



Dla $RH \leq 1$ kropla zawsze wyparuje ($r_c \rightarrow \infty$).

Wartości r_c w 20°C i dla

$$\sigma = 0.073 \text{ J/m}^2, \quad \mu = 18 \text{ g (H}_2\text{O)}$$

$$\rho = 1 \text{ g/cm}^3 \text{ oraz } RH = 2 \text{ mamy:}$$

$$r_c = \frac{1108 \text{ nm}}{\ln 2} = 1.56 \text{ nm.}$$

7 W przemianie fazowej drugiego rodzaju ciepło przemiany wynosi zero (wynika to z braku skoku entropii molowej) i nie obserwuje się skoku objętości molowej. Jak wówczas określić krzywą równowagi faz?

Rozwiązanie:

Korzystamy z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{0}{0}$$

wyrażenie to jest nie określone, więc stosujemy regułę de l'Hôspitala

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{d}{dT}(s_p - s_a)}{\frac{d}{dT}(v_p - v_a)} \quad (*)$$

Dla dowolnej funkcji f temperatury i ciśnienia przemierzamy się wzdłuż krzywej przemiany fazowej, czyli $f = f(p(T), T)$.

Korzystając z pochodnej funkcji złożonej mamy:

$$\frac{df}{dT} = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p$$

czyli

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Korzystając z tego, że $dg = -sdT + vdp$ dostajemy relację Maxwella: $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\gamma_p v$

Korzystając z definicji:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p, \quad \alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

dostajemy:

$$\frac{ds}{dT} = -\gamma_p v \frac{dp}{dT} + \frac{1}{T} c_p \quad i \quad \frac{dv}{dT} = -\alpha_T v \frac{dp}{dT} + \gamma_p v$$

Wstawiając to do (*) dostajemy, że:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-\frac{dp}{dT}(\gamma_p^{(p)} - \gamma_p^{(u)})v + \frac{1}{T}(c_p^{(p)} - c_p^{(u)})}{-\frac{dp}{dT}(\gamma_T^{(p)} - \gamma_T^{(u)})v + (\gamma_p^{(p)} - \gamma_p^{(u)})v} = \frac{0}{0}$$

pry równując licznik i mianownik do zera dostajemy równanie Ehrenfesta:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{Tv \Delta \gamma_p}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \gamma_p}{\Delta \gamma_T} \quad (9.8.)$$

8) Wyznaczyć wykładniki krytyczne β, γ i δ dla gazu van der Waalsa.

Rozwiązanie:

Cisnienie na danej izotermie w obszarze współistnienia faz jest takie samo dla punktu odpowiadającego ω_p i dla ω_c przy ustalonej temperaturze. Dla $T < T_k$ w zmiennych zredukowanych mamy, że

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega_c - 1} - \frac{3}{\omega_c^2} = \frac{8\tau}{3\omega_p - 1} - \frac{3}{\omega_p^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \omega = \frac{v}{v_k}, \\ \tau = T/T_k \end{array} \right.$$

rozwiązujemy to równanie ze względu na τ :

$$\tau = \frac{(3\omega_c - 1)(3\omega_p - 1)(\omega_c + \omega_p)}{8\omega_p^2 \omega_c^2} \quad (*)$$

Zbliżając się do punktu krytycznego $\omega_p \rightarrow 1$ i $\omega_c \rightarrow 1$ czyli zgodnie z (*) $\tau \rightarrow 1$, więc wszystko się zgadza.

Niech $\varepsilon = \omega_p - \omega_c$ będzie małym parametrem, wtedy $\omega_p = 1 + \varepsilon/2$ oraz $\omega_c = 1 - \varepsilon/2$, wtedy

$$\tau = \frac{(3\omega_c - 1)(3\omega_p - 1)(\omega_p + \omega_c)}{8\omega_p^2 \omega_c^2} = \frac{[3(1 - \frac{\varepsilon}{2}) - 1][3(1 + \frac{\varepsilon}{2}) - 1]2}{8[1 - \frac{\varepsilon}{2}]^2 [1 + \frac{\varepsilon}{2}]^2} =$$

$$\approx 1 - \frac{1}{16} \varepsilon^2 = 1 - \frac{1}{16} (\omega_p - \omega_c)^2$$

rozwiązanie $\omega \varepsilon$

$$T_k - T = \frac{T_k}{16\sigma_k^2} (\sigma_p - \sigma_c)^2 \Rightarrow v_p - v_c \sim (T_k - T)^{1/2} \Rightarrow \beta = 1/2$$

W $T = T_k$ wiemy, że $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_k = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_k = 0$, co oznacza, że w rozwinięciu Taylora pierwszy nieznikający człon pojawia się przy członie trzeciego rzędu, czyli

$$p - p_k \sim (v - v_k)^3 \Rightarrow \gamma = 3$$

Na koniec wiemy, że $\chi_T \sim -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$, czyli w $T = T_k$ mamy, że $\chi_T^{-1} = 0$. Rozwinięcie w szeregu Taylora powinno być ujemne dla $T_k > T$, czyli w najniższym rzędzie:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, v_c} \sim -\alpha (T - T_k) \Rightarrow \chi_T \sim (T - T_k)^{-1} \Rightarrow \gamma = 1$$

9) Wiele metali staje się nadprzewodnikami w niskich temperaturach T oraz polach magnetycznych B . Pojemności cieplne dwóch faz są w przybliżeniu dane wyrażeniami:

$$C_s(T) = V\alpha T^3, \quad (\text{w fazie nadprzewodzącej})$$

$$C_n(T) = V[\beta T^3 + \gamma T], \quad (\text{w fazie normalnej})$$

gdzie V to objętość, a α , β i γ są stałymi. W trakcie tej przemiany można zaniedbać zmiany objętości.

a) Znaleźć entropię $S_s(T)$ oraz $S_n(T)$ dla obu faz w zerowym polu magnetycznym wykorzystując III zasadę termodynamiki.

b) Eksperymenty wskazują, że przemiana między fazą nadprzewodzącą, a normalną, nie wiąże się z wymianą ciepła utajonego ($l=0$) w zerowym polu magnetycznym. Wykorzystaj tę informację aby otrzymać temperaturę przemiany T_c jako funkcję α , β i γ .

c) w zerowej temperaturze elektrony w nadprzewodniku tworzą związane pary Coopera. Skutkuje to zmniejszeniem energii wewnętrznej nadprzewodnika o $V\Delta$,

zj. $U_n(T=0) = U_0$ oraz $U_s(T=0) = U_0 - V\Delta$
 odpowiednio dla metalu i nadprzewodnika.
 Oblicz energię wewnętrzną w skrajnych temperaturach
 dla obu faz.

d) Poprzez porównanie entalpii swobodnej Gibbsa
 (lub potencjałów chemicznych) w obu fazach
 wyznacz wartość przerw energetycznej Δ w
 funkcji α, β i γ .

e) Faza nadprzewodząca jest doskonałym dia-
 magnetykiem, tzn. wypycha pole magnetyczne ze swego
 wnętrza tak, że $M_s = -\frac{Vb}{4\pi}$. Normalny metal
 może zostać potraktowany jako nie magnetyczny,
 czyli $M_n = 0$. Korzystając z tej informacji pokaż,
 że faza nadprzewodząca staje się normalna
 dla pól magnetycznych większych niż:

$$b_c(T) = b_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right).$$

Podaj wyrażenie na b_0 .

Rozwiązanie:

a) Korzystamy z tego, że $C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$ oraz $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$:

$$\bullet C_s = T \frac{dS_s}{dT} = V\alpha T^3 \Rightarrow \int_{S_s(T)}^{S_s(T)} dS_s' = \int_0^T V\alpha T'^2 dT' \Rightarrow S_s(T) = \frac{V\alpha}{3} T^3$$

$$\bullet C_n = T \frac{dS_n}{dT} = V(\beta T^3 + \gamma T) \Rightarrow \int_{S_n(T)}^{S_n(T)} dS_n' = \int_0^T V(\beta T'^2 + \gamma) dT' \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S_n(T) = V\left(\gamma T + \frac{\beta T^3}{3}\right)$$

b) ciepło utajone znikła, czyli

$$l = T_c \frac{1}{N} (S_n(T_c) - S_s(T_c)) = 0 \Rightarrow \frac{\alpha T_c^3}{3} = \frac{\beta T_c^3}{3} + \gamma T_c$$

$$\Rightarrow T_c = \sqrt{\frac{3\gamma}{\alpha - \beta}}$$

c) Konstata z tego, że

$$dU = TdS + b dM + \mu dN \quad \text{dla } dN=0 \text{ oraz } b=0 \text{ mamy:}$$

$$dU = TdS = CdT$$

całkujemy to równanie:

$$\int_{U_0 - V\Delta}^{U_S(T)} dU = \int_0^T \alpha T'^3 dT' \Rightarrow U_S(T) = U_0 + V \left[-\Delta + \frac{\alpha}{4} T^4 \right]$$

$$\int_{U_0}^{U_n(T)} dU = V \int_0^T (\gamma T' + \beta T'^3) dT' \Rightarrow U_n(T) = U_0 + V \left[\frac{\beta}{4} T^4 + \frac{\gamma}{2} T^2 \right]$$

d) Wykonujemy entalpie swobodną Gibbsa dla $b=0$: $G = U - TS - BM = \mu N$ dostajemy:

$$\begin{cases} G_S(T) = U_S(T) - TS_S(T) = U_0 - V \left[\Delta + \frac{\alpha}{12} T^4 \right] \\ G_n(T) = U_n(T) - TS_n(T) = U_0 - V \left[\frac{\beta}{12} T^4 + \frac{\gamma}{2} T^2 \right] \end{cases}$$

W punkcie przemiany ($T = T_c$) dostajemy, że

$$G_S(T_c) = G_n(T_c) \Rightarrow \Delta + \frac{\alpha}{12} T_c^4 = \frac{\beta}{12} T_c^4 + \frac{\gamma}{2} T_c^2.$$

$$\Rightarrow \Delta = \frac{\gamma}{2} T_c^2 - \frac{\alpha - \beta}{12} T_c^4$$

Wstawiając $T_c = \sqrt{\frac{3\gamma}{\alpha - \beta}}$ mamy:

$$\Delta = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2}{\alpha - \beta}$$

e) Do G_S dodajemy człon pochodzący od pola magnetycznego, czyli

$$-\int_0^b M_S db' = \frac{V}{4\pi} \int_0^b b' db' = \frac{V}{8\pi} b^2, \text{ czyli}$$

$$\begin{cases} G_S(T, b) = U_0 - V \left[\Delta + \frac{\alpha}{12} T^4 \right] + V \frac{b^2}{8\pi} \\ G_n(T, b) = U_0 - V \left[\frac{\beta}{12} T^4 + \frac{\gamma}{2} T^2 \right] \end{cases}$$

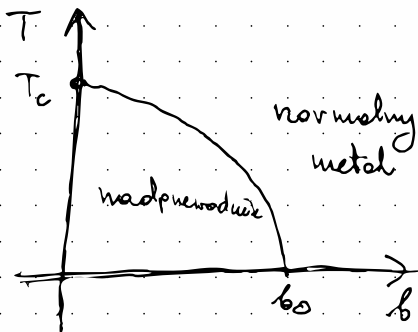
Wzdłuż linii przewidywanej fazowej $G_s(T, b_c) = G_n(T, b_0)$ mamy

$$\frac{b_c^2}{8\pi} = \Delta - \frac{\gamma}{2} T^2 + \frac{\alpha - \beta}{12} T^4 = \frac{3}{4} \frac{\gamma^2}{\alpha - \beta} - \frac{\gamma T^2}{2} + \frac{\alpha - \beta}{12} T^4 =$$

$$= \frac{\alpha - \beta}{12} \left[\left(\frac{3\gamma}{\alpha - \beta} \right)^2 - \frac{6\gamma T^2}{\alpha - \beta} + T^4 \right] = \frac{\alpha - \beta}{12} (T_c^2 - T^2)^2,$$

czyli $b_c = b_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)$, gdzie

$$b_0 = \sqrt{\frac{2\pi}{3} (\alpha - \beta)} T_c^2 = \sqrt{\frac{6\pi\gamma^2}{\alpha - \beta}} = T_c \sqrt{2\pi\gamma}$$



Przebiega nadprzewodnik - metal jest przykładem przewidywanego II rodzaju. Można je w pełni opisać dopiero w odwołaniu do teorii kwantowej.