

Wykres 8

---

•) punkt krytyczny

---

---

---

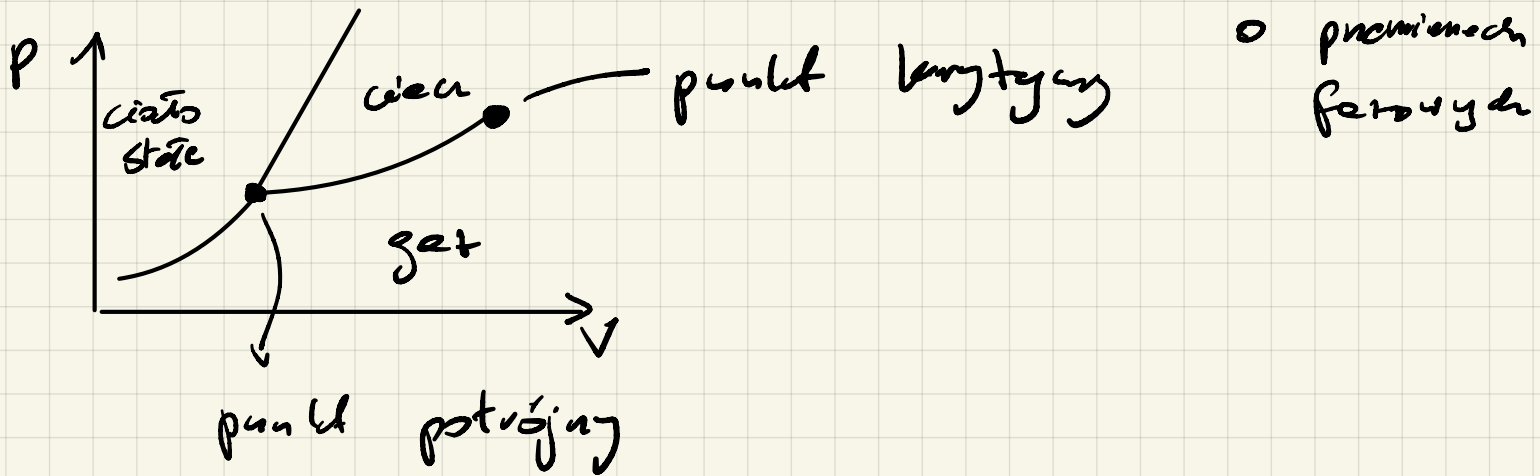
---



# 9. Punkt i wyłączenie krytyczne

## 9.1 Punkt krytyczny

Przybliżenie do węższych wyłączeń



Punkt krytyczny - koniec krzywej współistnienia faz  
 rozróżnienia faz  
 dalej staje się niestabilny

Równanie gaz van der Waals i jego izotermy

$$(V-b)(P + \frac{a}{V^2}) = RT \quad \Leftrightarrow \quad PV^3 - (bP + RT)V^2 + a = 0$$



C - punkt przegięcia  
 $\Leftrightarrow$  punkt krytyczny

dla krytycznej temperatury  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} < 0$  *wieźnijmy!*

$\Rightarrow$  warunki na punkt krytyczny

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

2 równanie van der Waalsa

$$p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-k_B T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad \left| \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \right.$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2k_B T}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad \left| \quad \Rightarrow \quad v_c = 3b \right.$$
$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

Wartości punktów krytycznych zależą od  $a$  i  $b$   
które zależą od ~~stosunku~~ ~~między~~ ~~parametrami~~  
~~modelu.~~

Ale wprowadzając przeskalowane  $p_r = \frac{p}{p_c}, T_r = \frac{T}{T_c}, v_r = \frac{v}{v_c}$

dostajemy *uniwersalne* równanie stanu

$$p_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v_r^2}$$

$$\Rightarrow \frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \frac{2}{8} = 0,25$$

↓ doświadczenia

$\approx (0,28; 0,33)$  (w praktyce)

## 9.2. Wygładzenia krzyżowe

By dalej analizować **uniwersalne** zachowanie w dołoty punktu krytycznego  $(p_c, T_c, v_c)$  możemy rozwinąć Taylor dla  $p(v, T)$  w dokoło  $v_c$  dla dowolnego  $T > T_c$ :

$$p(v, T) = p(T, v_c) + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right) \Big|_T (v - v_c) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right) \Big|_T (v - v_c)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right) \Big|_T (v - v_c)^3 + \dots$$

Jeżeli, że  $\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T_c} = 0 = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_{T_c}$ , to

$$p(T, v_c) = p_c + a(T - T_c) + O((T - T_c)^2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_{T, v_c} = -a(T - T_c) + O((T - T_c)^2)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \Big|_{T, v_c} = b(T - T_c) + O((T - T_c)^2)$$

Wtedy:

$$p(T, v) = p_c + \alpha (T - T_c) - a (T - T_c)(v - v_c) + \frac{b}{2} (T - T_c)(v - v_c)^2 - \frac{c}{6} (v - v_c)^3 + \dots$$

To rozwinięcie sugeruje następujące zależności:

•) dla skrajności wzdłuż  $v = v_c$

$$T \approx T_c^+ : \quad \kappa(T, v_c) = \frac{-1}{v_c} \left( \frac{\partial p}{\partial v_c} \right)_T^{-1} \approx \frac{1}{v_c \alpha (T - T_c)}$$

•) dla ciotermu  $T = T_c$

$$p = p_c - \frac{c}{6} (v - v_c)^3$$

•) powstało po dodatkowej pracy

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}} \approx (T_c - T)^{1/2} \quad T \approx T_c^-$$

Dane doświadczalne pokazują że

$$\kappa(T, v_c) \approx (T - T_c)^{-\delta} \quad \delta = 1,3$$

$$(p - p_c) \approx (v - v_c)^\delta \quad \delta \approx 5,0$$

$$(v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}}) \approx (T - T_c)^\beta \quad \beta \approx 0,3$$

$\beta, \delta, \delta$  - wykładniki krytyczne