

Kilka ważnych tożsamości

Poznaliśmy wcześniej tożsamość termodynamiczną:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Chcemy teraz skorzystać z faktu, że energia wewnętrzna jest funkcją ekstensywną. Oznacza to, że:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_i, \dots)$$

Obliczmy różniczki obydwu stron:

$$dU(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_i, \dots) = d(\lambda U) = \lambda dU + U d\lambda$$

lewa strona:

$$\begin{aligned} dU &= T d(\lambda S) - p d(\lambda V) + \sum_i \mu_i d(\lambda n_i) \\ &= \lambda \left(T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \right) + d\lambda \left(TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \right) \end{aligned}$$

Porównując strony widzimy, że musi zachodzić:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$$

Otrzymaliśmy:

$$\boxed{U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i} \longrightarrow \boxed{G = \sum_i \mu_i n_i} \quad (U + pV - TS = G)$$

obliczmy różniczkę U :

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

jednocześnie musi zachodzić:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

z czego wynika, że:

$$\boxed{S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0} \quad \text{równanie Gibbsa – Duhema}$$

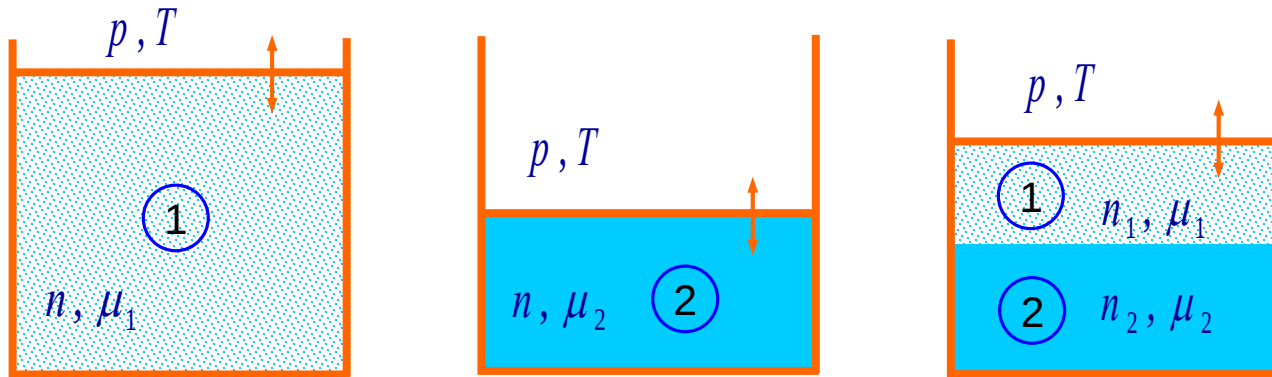
Gdy mamy tylko jeden składnik to

$$G = n \mu \quad d\mu = -\frac{1}{n}(S dT - V dp)$$

- W przypadku jednego składnika, to potencjał chemiczny jest po prostu równy energii swobodnej Gibbsa przypadającej na jeden mol substancji.

Linia równowagi faz

Chcemy dokładniej opisać linię równowagi między fazami na wykresie $p(T)$. Na linii tej funkcja Gibbsa ma taką samą wartość dla obu faz (bo fazy są w równowadze, a więc obie są trwałe).

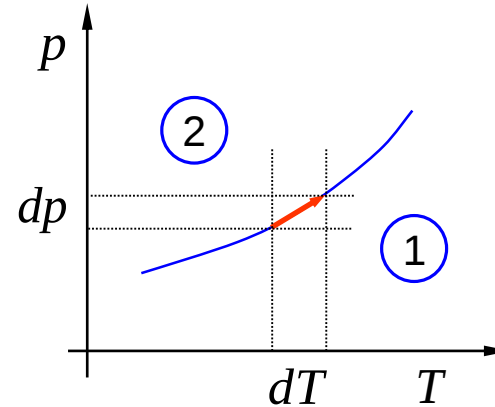
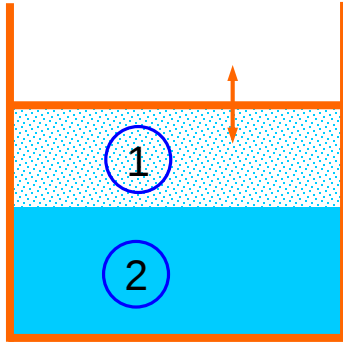


$$G_1 = n \mu_1 = G_2 = n \mu_2 \implies \mu_1 = \mu_2 = \mu \quad G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = (n_1 + n_2) \mu = n \mu$$

- Równowaga między dwiema fazami, to przykład równowagi chemicznej, której warunkiem jest równość potencjałów chemicznych ($\Rightarrow$ poprzednie wykłady).

Zależność potencjału chemicznego od temperatury i ciśnienia:

$$d\mu = -\frac{1}{n}(SdT - Vdp) = -s dT + v dp$$



Gdy przesuwamy się z jednego punktu równowagi wzdłuż linii równowagi, to

$$d\mu_1 = d\mu_2 \implies -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \implies dp(v_1 - v_2) = dT(s_1 - s_2)$$

Ostatecznie:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}$$

Różnicę entropii molowych między fazami możemy wyrazić poprzez ciepło przemiany fazowej:

$$s_1 - s_2 = \frac{1}{n} \frac{Q}{T} = \frac{L}{T} \implies \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} \quad (\text{równanie Clausiusa-Clapeyrona})$$

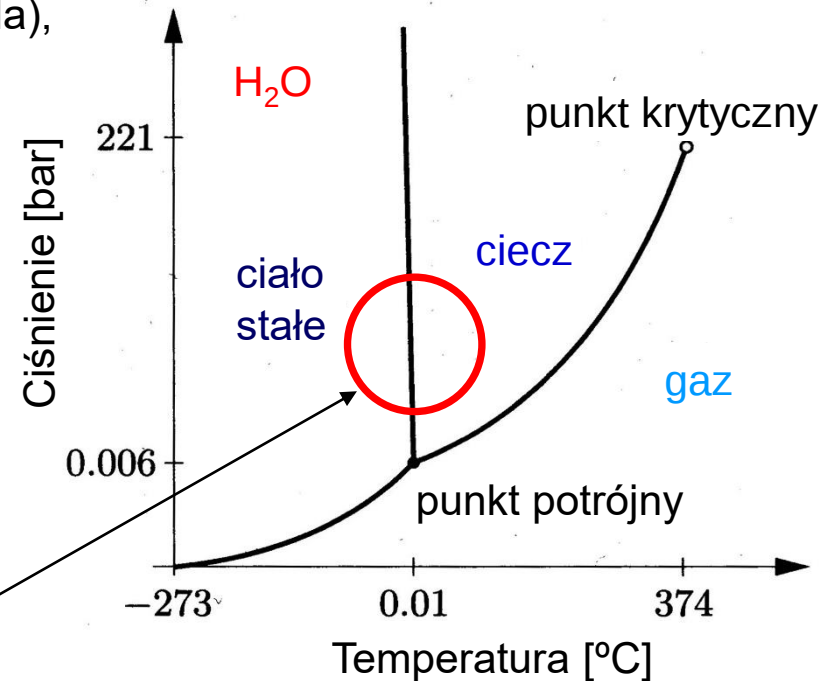
Przykład 1:

Poprzednio mówiliśmy, że linia współistnienia fazy stałej i ciekłej ma ujemne nachylenie dla substancji, które się kurczą przy topnieniu (woda), a dodatnie, gdy się rozszerzają przy topnieniu (parafina). Teraz możemy to zrozumieć i ująć ilościowo.

Np. dla **wody**:

topienie lodu wymaga dostarczenia ciepła ($L > 0$), ale objętość molowa wody jest mniejsza niż lodu ($\Delta v < 0$).

Wynika z tego, że: $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} < 0$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K} \cdot (18 - 19.6) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} = -13.8 \cdot 10^6 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = -138 \frac{\text{bar}}{\text{K}}$$

Przykład 2:

Równowaga między cieczą a parą.

Objętość cieczy jest dużo mniejsza od objętości pary więc w przybliżeniu można ją zaniedbać. Parę możemy potraktować jako gaz doskonały.

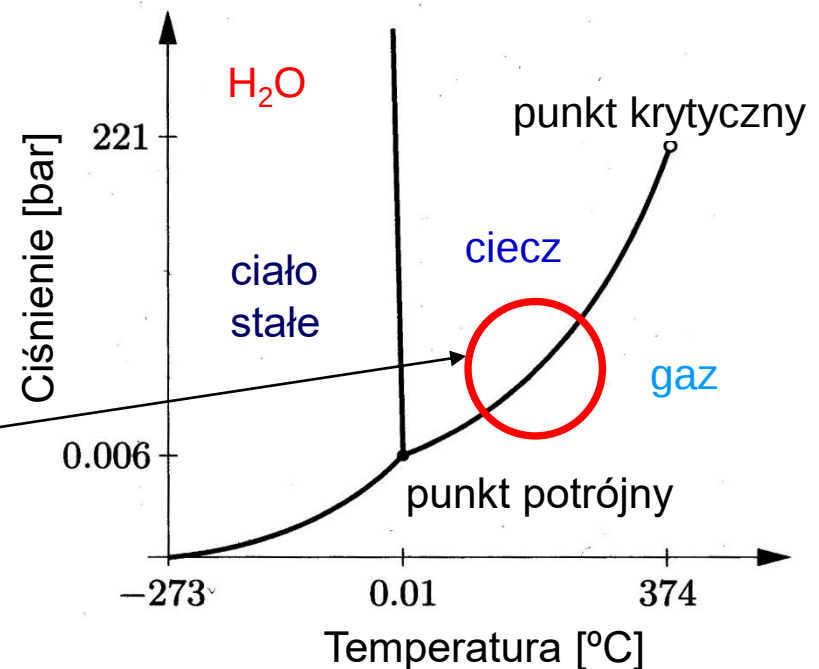
$$\Delta v = v_p - v_c \cong v_p = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

Podstawiamy do r-nia Clausiusa-Clapeyrona i zakładamy, że ciepło parowania jest wielkością stałą:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} = \frac{L p}{T R T} = \frac{L p}{R T^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + C$$

$$p(T) = C \exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

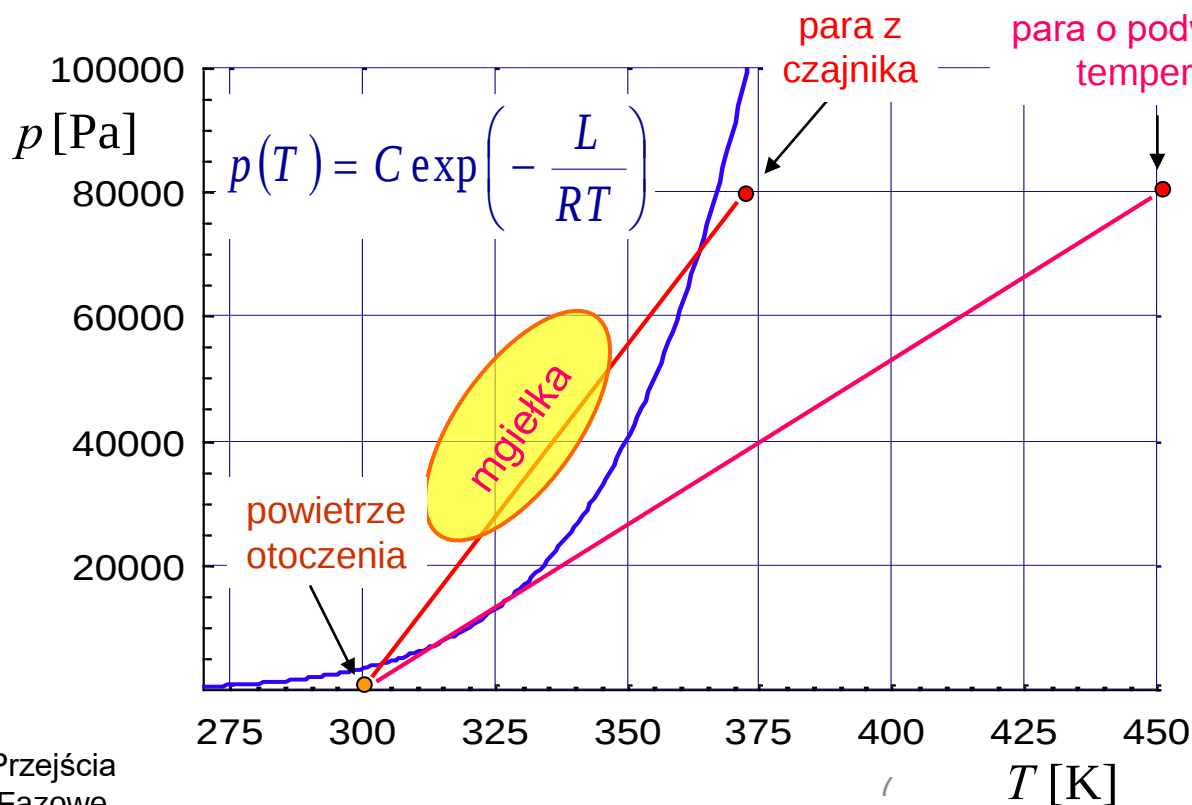


 para z czajnika

Równanie krzywej równowagi ciecz-para dla wody możemy z dobrym przybliżeniem otrzymać podstawiając wartości temperatury i ciśnienia dla punktu potrójnego i punktu wrzenia pod ciśnieniem normalnym:

$$\left. \begin{array}{ll} T_3 = 273.16 \text{ K} & p_3 = 612 \text{ Pa} \\ T_w = 373.2 \text{ K} & p_w = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right\} \begin{array}{l} C = 1.159 \cdot 10^{11} \text{ Pa} \\ L/R = 5206 \text{ K} \end{array} \longrightarrow L = 43.3 \text{ kJ/mol}$$

(wartość tablicowa wynosi 40.7 kJ/mol)



Mgiełka powstaje dlatego, że mieszanie warstw powietrza o różnych temperaturach i zawierających nienasyconą parę wodną, może utworzyć obszar, w którym para jest przesycona

Punkt potrójny wody (filmik)

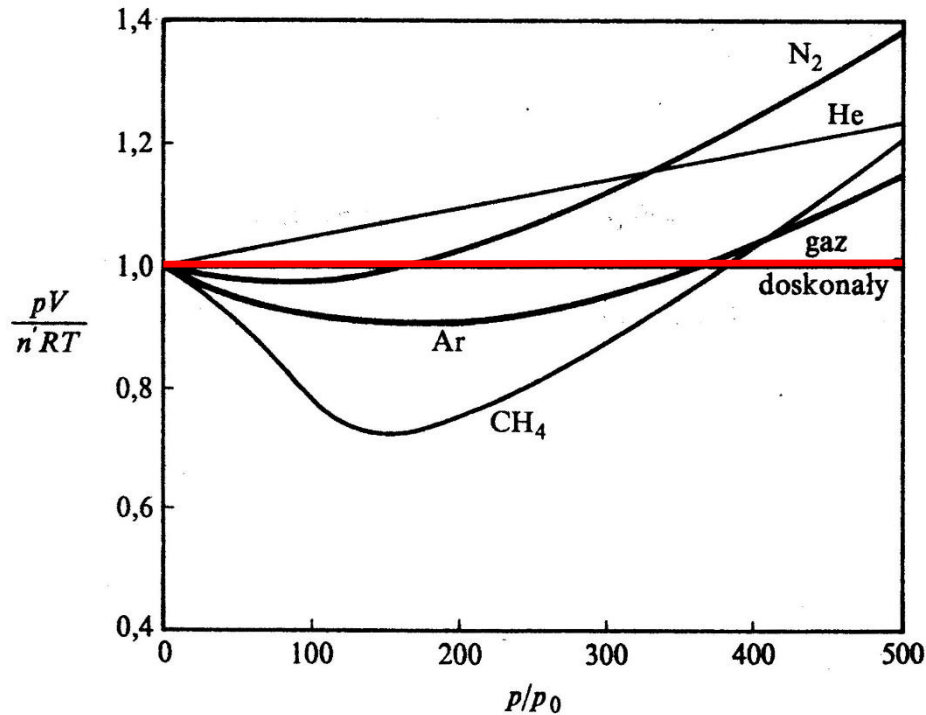
Ciecz, ciało stałe i gaz (tj. woda, lód i para wodna)
są w równowadze

$T = + 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 611,7 \text{ Pa}$

<https://www.youtube.com/watch?v=Juz9pVVsmQQ>

Gazy rzeczywiste

W temperaturze bliskiej pokojowej i przy ciśnieniu normalnym przybliżenie gazu doskonałego jest bardzo dobre. Odstępstwa pojawiają się przy niskich temperaturach i dużych ciśnieniach.



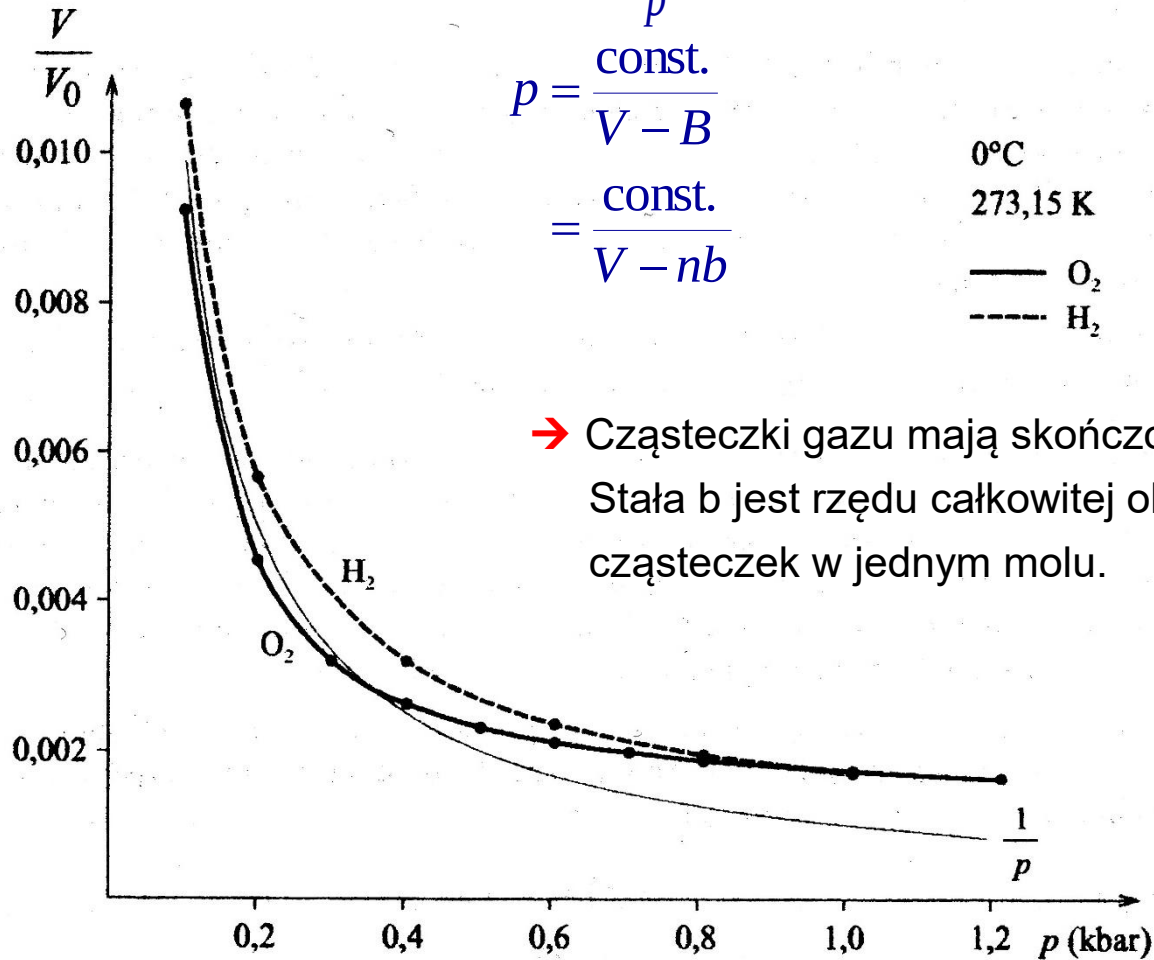
$T = 0^\circ C,$
 p_0 – ciśnienie normalne

Przy rosnącym ciśnieniu ($p \rightarrow \infty$) objętość rzeczywistego gazu dąży do pewnej stałej wielkości.

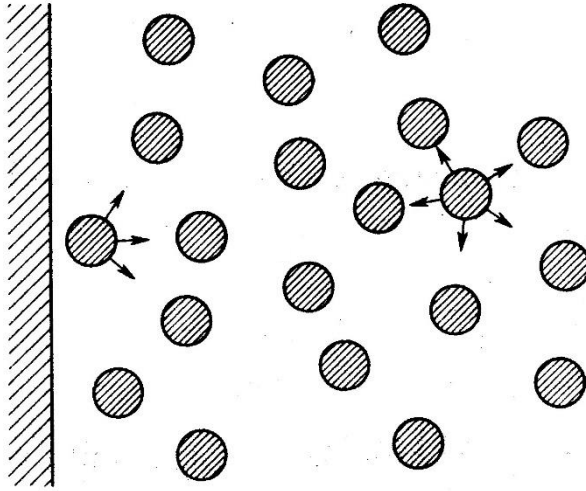
$$V(p) = \frac{\text{const.}}{p} + B,$$

$$p = \frac{\text{const.}}{V - B}$$

$$= \frac{\text{const.}}{V - nb}$$



Cząsteczki gazu przyciągają się, przez co wywierają nieco mniejsze ciśnienie na ścianki naczynia, niż przy braku oddziaływań.



Na cząstki w pobliżu ścianki działa nie zrównoważona siła pochodząca od otaczających ją cząstek.

$$F \propto \rho \propto n/V.$$

Ciśnienie wewnętrzne (zmniejszające wartość ciśnienia jakie gaz wywiera na ścianki) związane z tą siłą jest też proporcjonalne do gęstości:

$$p_w \propto \rho F \propto n^2/V^2.$$

Uwzględniając objętość cząsteczek i ich oddziaływania można zaproponować:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

(**równanie stanu van der Waalsa**, Nobel 1910)

gdzie a i b są stałymi zależnymi od substancji.

Równanie van der Waalsa

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{albo} \quad \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Ustalmy ilość substancji na jeden mol ($n = 1$) i pomnożmy obie strony równania przez $V^2(V - b)$:

$$\begin{aligned} pV^2(V - b) &= RTV^2 - a(V - b), \\ pV^3 - pbV^2 - RTV^2 + aV - ab &= 0, \\ V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + V \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} &= 0. \end{aligned}$$

Jest to równanie 3-go stopnia względem V . Równanie to ma albo trzy pierwiastki rzeczywiste albo jeden. Zatem dla ustalonej wartości T , każdej wartości p odpowiadają albo trzy wartości V albo jedna.

Entropia dla gazu van der Waalsa

$$S(U, V) = nR \left\{ \ln \left((V - nb) \left(U + \frac{an^2}{V} \right)^{3/2} \right) - \ln(n) \right\} + nS_0$$

Energia wewnętrzna dla gazu van der Waalsa

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{3}{2} nRT - \frac{an^2}{V}$$

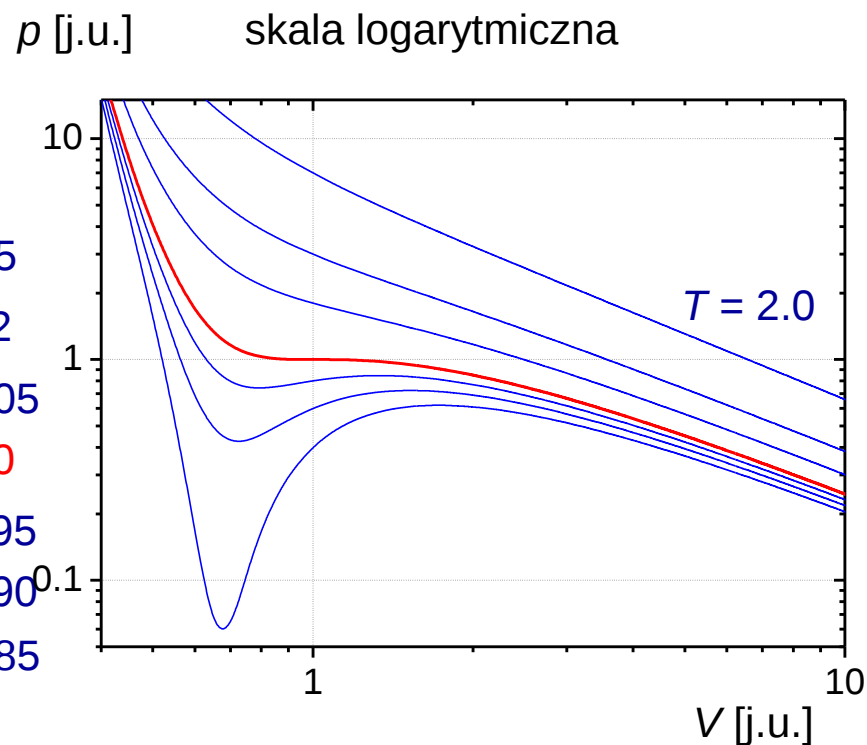
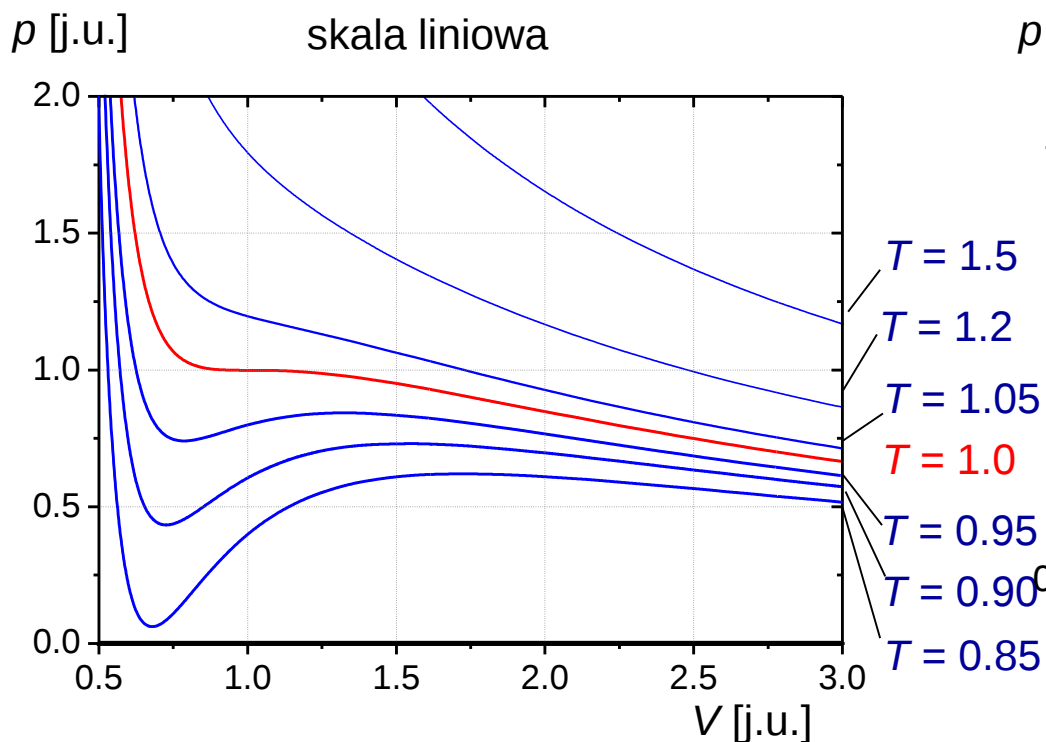
Różniczkowanie entropii po objętości daje nam poprawne równanie stanu gazu van der Waalsa (proszę sprawdzić)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

Izotermy van der Waalsa

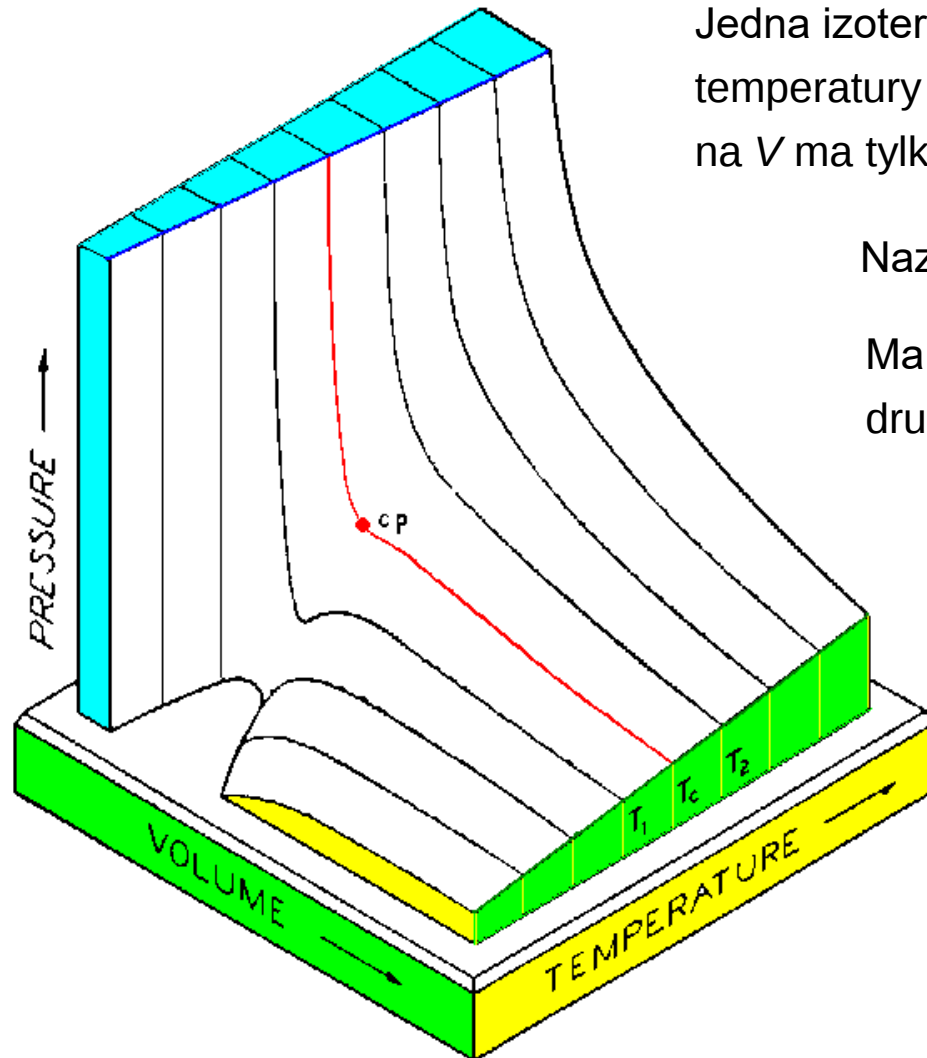
Kładziemy $n = 1$ i rozważamy izotermy, czyli linie $T = \text{const.}$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$



Dla dużych wartości T izotermy są takie jak dla gazu doskonałego.

Powierzchnia stanów wg równania van der Waalsa



Jedna izoterma jest wyróżniona. Jest to linia dla takiej temperatury T_k , że dla każdej wartości $T \geq T_k$ równanie na V ma tylko jeden pierwiastek rzeczywisty.

Nazywamy ją **izotermą krytyczną**.

Ma ona punkt przegięcia (znika pierwsza i druga pochodna). Jest to **punkt krytyczny**.

Wartości T_k , V_k i p_k w punkcie krytycznym to **parametry krytyczne** substancji.

Można wykazać ($\Rightarrow$ **ćwiczenia**), że parametry krytyczne dla r-nia van der Waalsa (dla $n = 1$) wynoszą:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Wartości parametrów a i b w r-niu
van der Waalsa dla wybranych substancji

Sub- stancja	a [J·m ³ /mol ²]	b [cm ³ /mol]
He	0.00346	23.7
H ₂	0.0248	26.6
N ₂	0.141	39.1
O ₂	0.138	31.8
CO ₂	0.364	42.7
Xe	0.425	51.0

Łatwo pokazać, że parametry krytyczne
dla r-nia van der Waalsa spełniają
związek:

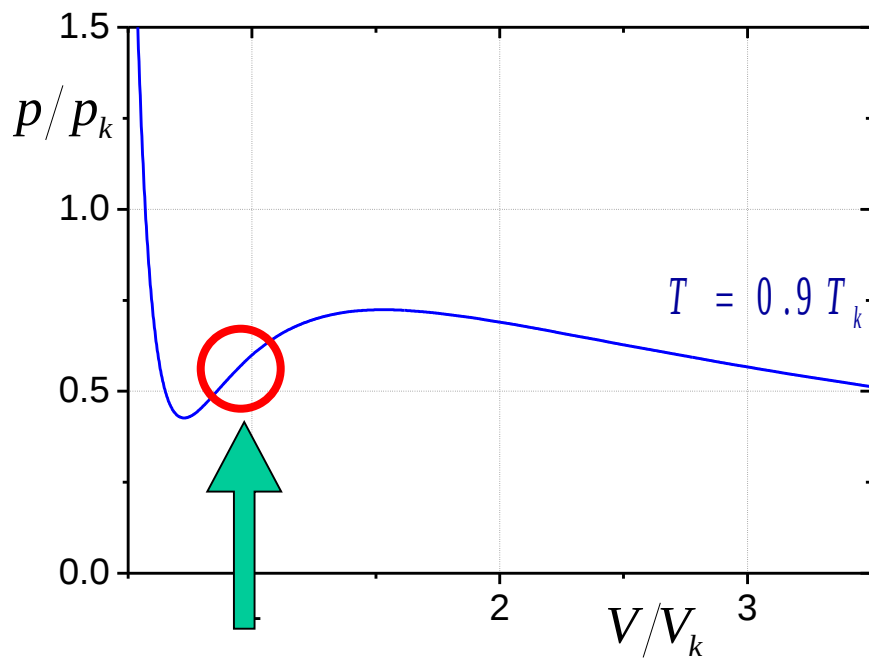
$$z_k \equiv \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0.375$$

(współczynnik krytyczny)

Parametry krytyczne
wybranych substancji

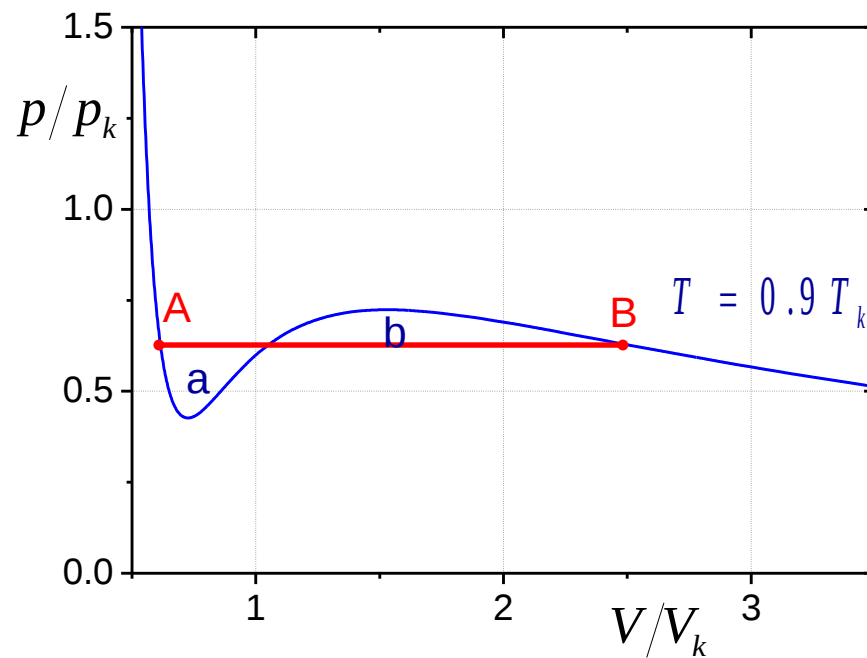
Sub- stancja	p_k [atm]	V_k [cm ³ /mol]	T_k [K]	z_k
He	2.26	57.8	5.20	0.306
H ₂	12.8	61.8	33	0.292
N ₂	33.5	90.1	126.3	0.291
O ₂	50.14	78	154.8	0.308
CO ₂	72.85	94	304.2	0.274
H ₂ O	218.4	56	647.3	0.230
Hg	1640	48	1460	0.657
Li	680	66	3200	0.171

Rozważmy izotermę dla $T < T_k$



Przebieg izotermy w tym miejscu jest niefizyczny ! Ciśnienie nie może maleć przy izotermicznym sprężaniu!

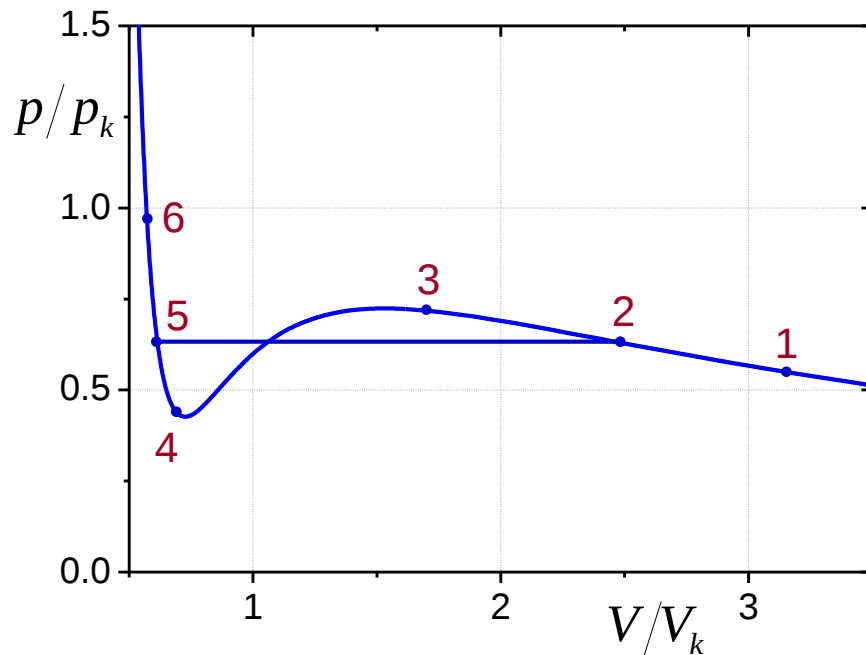
Konstrukcja Maxwella



Wprowadzamy odcinek AB tak, aby pole części a było równe polu części b .

Twierdzimy, że odcinek ten reprezentuje rzeczywisty przebieg izotermy między punktami A i B .

Interpretacja izotermy v.d.W. po „wyprostowaniu”



Punkty 3 i 4 opisują stany fizycznie możliwe, ale nietrwałe.

W punkcie 3 mamy parę przesyconą, a w punkcie 4 ciecz przegrzaną.

1 – 2: Gaz (para) jest izotermicznie sprężany, objętość maleje, ciśnienie rośnie.

W punkcie 2 mamy parę nasyconą.

Dalsze sprężanie przez stany równowagi biegnie prostym odcinkiem 2 – 5.

2 – 5: Skraplanie pary, na tym odcinku współistnieją dwie fazy: ciekła i gazowa.

W punkcie 5 mamy samą ciecz.

5 – 6: Sprężanie cieczy, ciśnienie rośnie gwałtownie wraz ze zmniejszaniem się objętości.

Diagram fazowy w modelu van der Waalsa

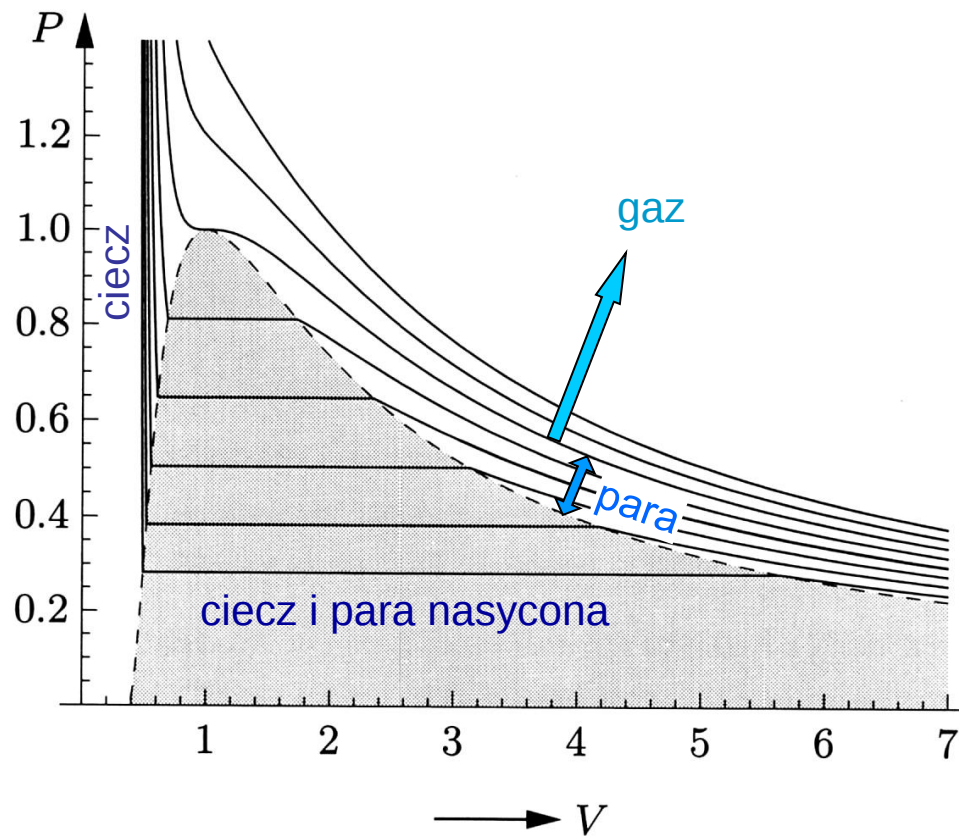
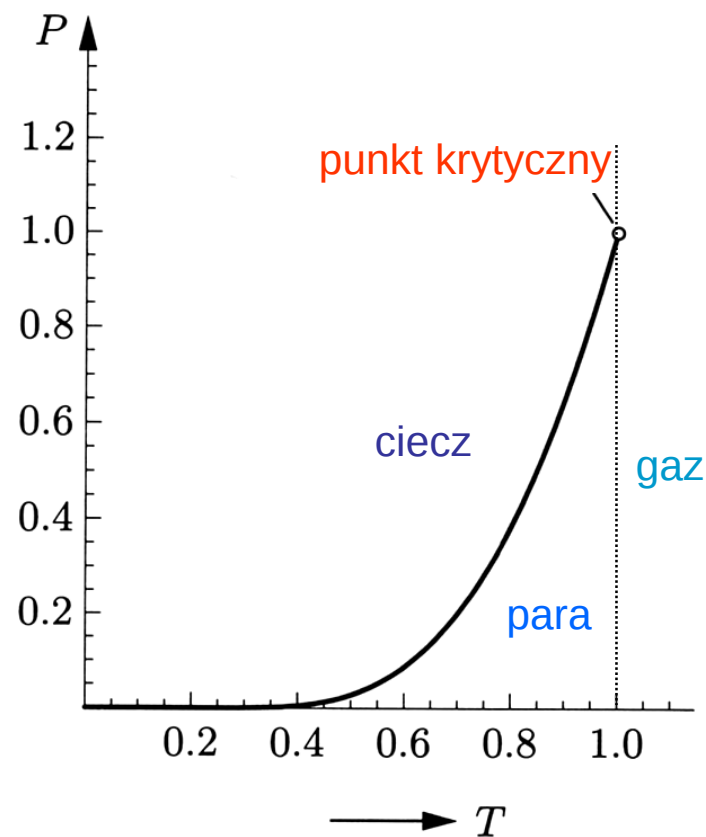
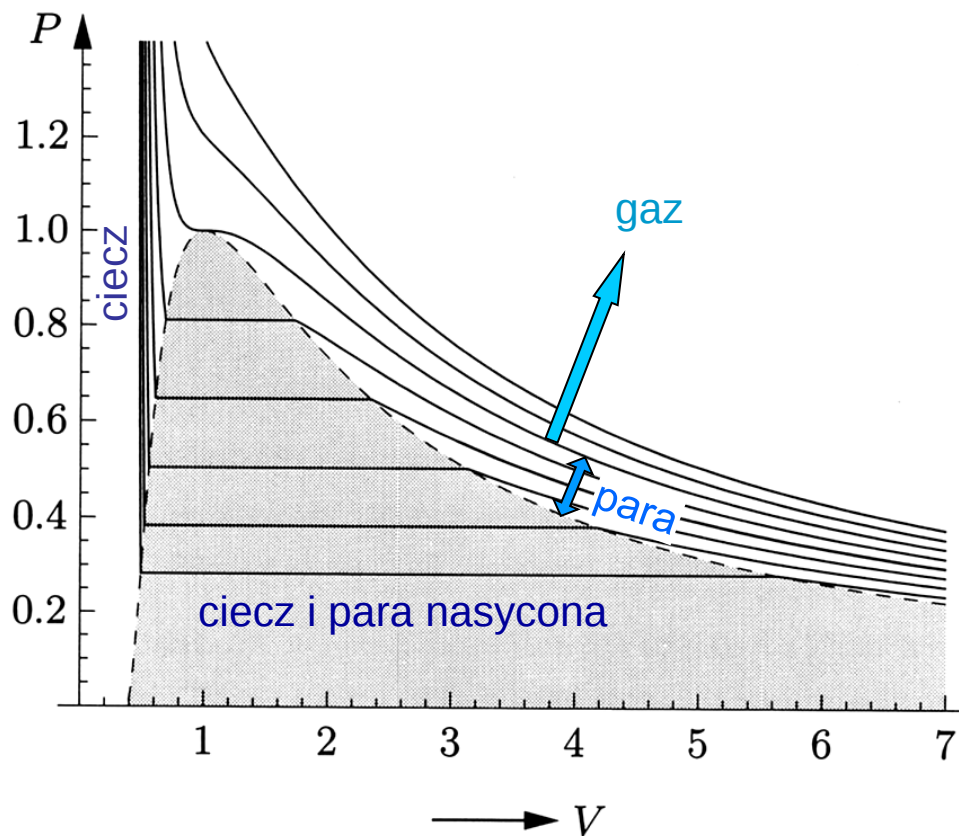
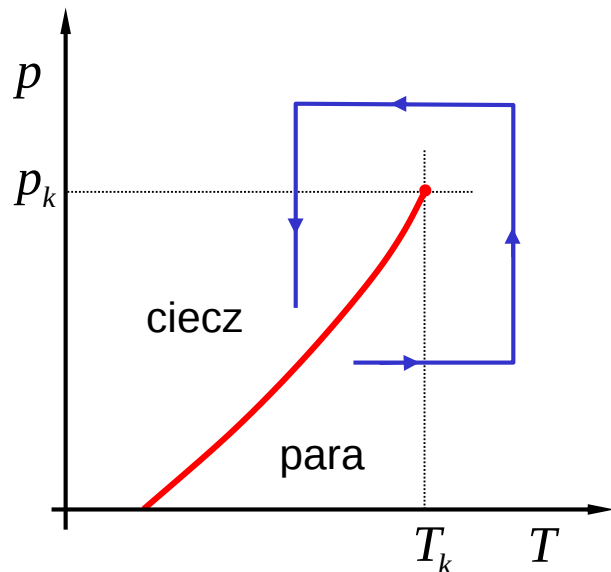


Diagram fazowy w modelu van der Waalsa

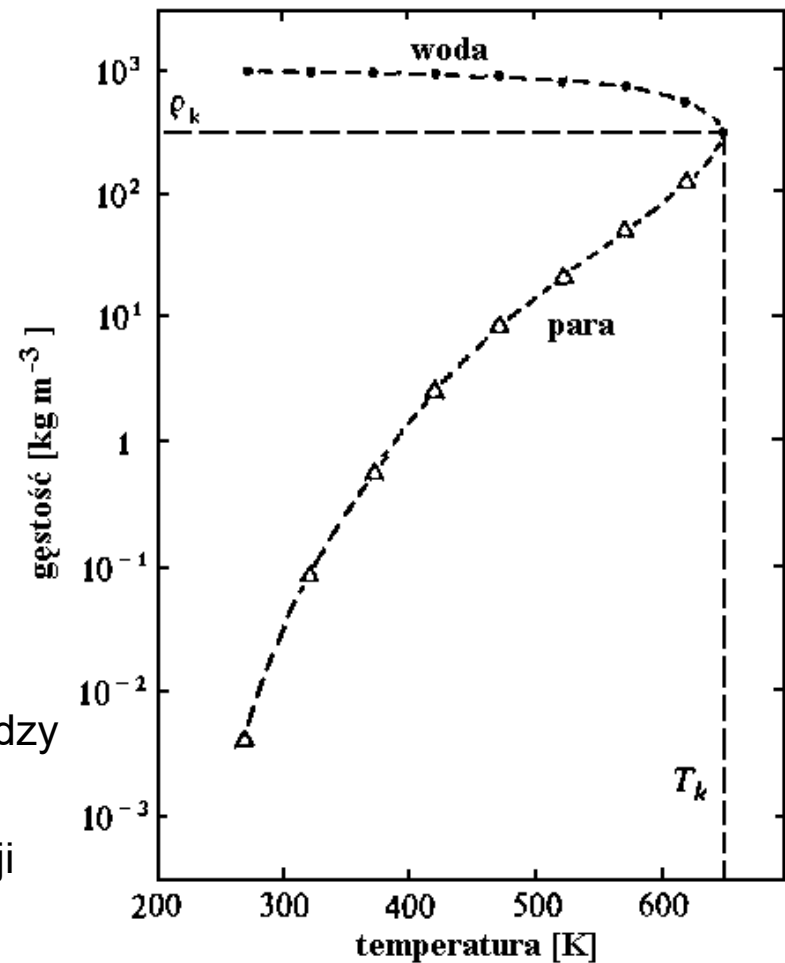


Przy temperaturze $T > T_k$ nie da się skroplić gazu przez zwiększanie ciśnienia



Okrążając punkt krytyczny możemy w sposób ciągły przekształcić parę w ciecz.

W punkcie krytycznym znika różnica pomiędzy fazą ciekłą a gazową. Występują znaczne fluktuacje gęstości – przyczyna opalescencji krytycznej.



Izotermy van der Waalsa

Omawialiśmy wcześniej interpretację izoterm v.d. Waalsa i wprowadziliśmy konstrukcję Maxwella. Teraz wreszcie możemy ją uzasadnić i zrozumieć.

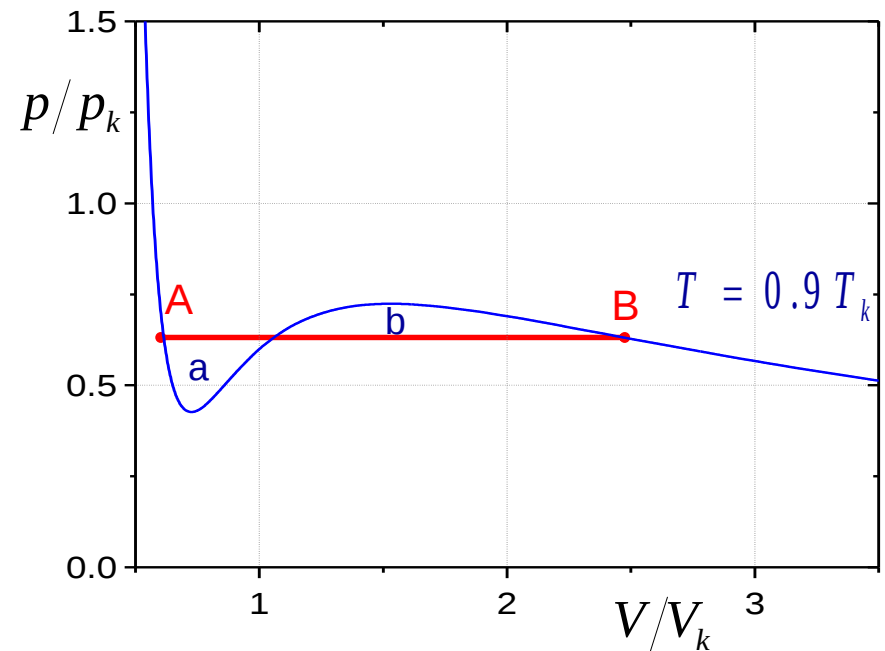
Równanie stanu i wartości parametrów krytycznych (których używamy jako jednostek) dla jednego mola gazu:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}.$$

Twierdziliśmy, że stany opisane przez wzór v.d. Waalsa między punktami A i B są nietrwałe.

- Zbadajmy funkcję Gibbsa na izotermie v.d. Waalsa!



Wprowadzamy odcinek **AB** tak, aby pole części **a** było równe polu części **b**.

Wiemy, że: $dG = -S dT + V dp + \mu dn$

Liczba cząstek i temperatura są stałe, czyli: $dG = V dp$

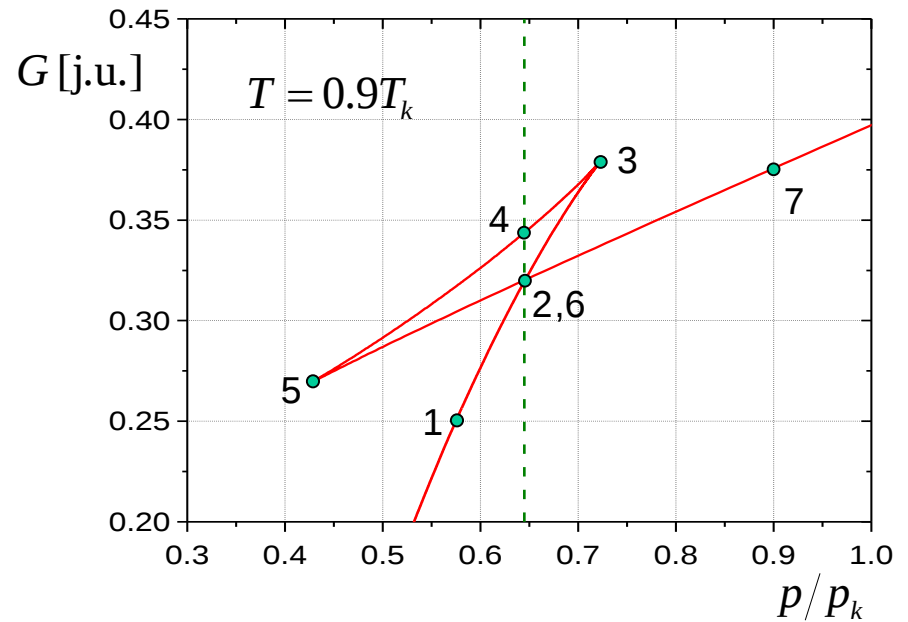
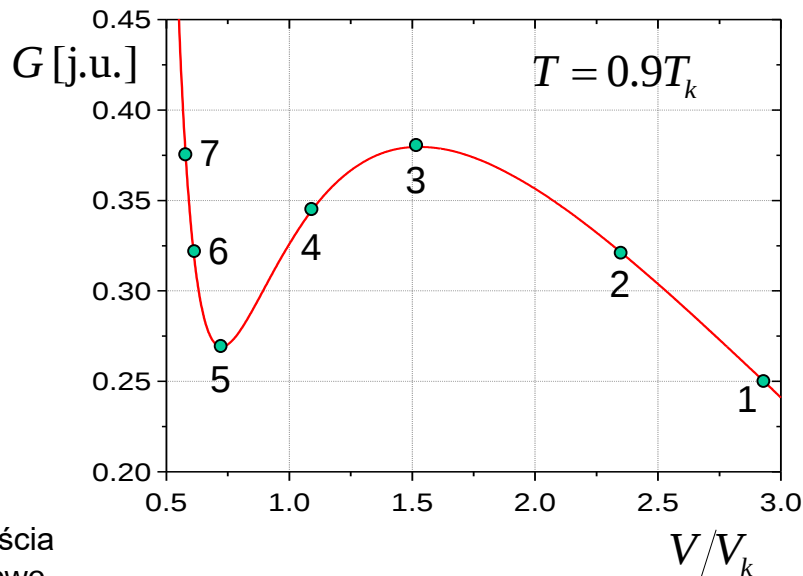
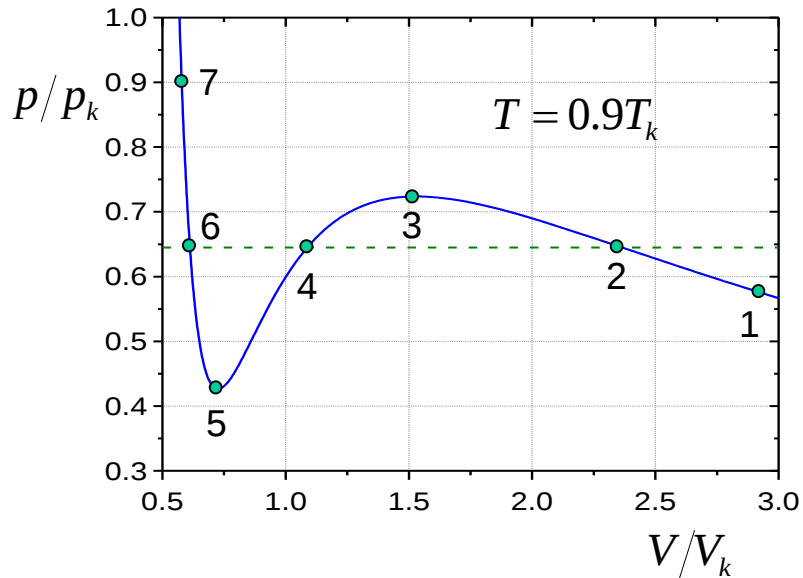
Potencjał chemiczny obliczamy: $\mu_A - \mu_B = \frac{1}{n} \int_A^B V dp$

Z równania stanu obliczamy (dla jednego mola, $n = 1$):

$$\Rightarrow G = -RT \ln(V - b) + \frac{RTb}{V - b} - \frac{2a}{V} + c(T)$$

Możemy teraz narysować wartości funkcji G dla ustalonej temperatury w zależności od V albo, przy użyciu r-nia stanu, w zależności od p .

Rozważmy izotermę dla $T = 0.9 T_k$



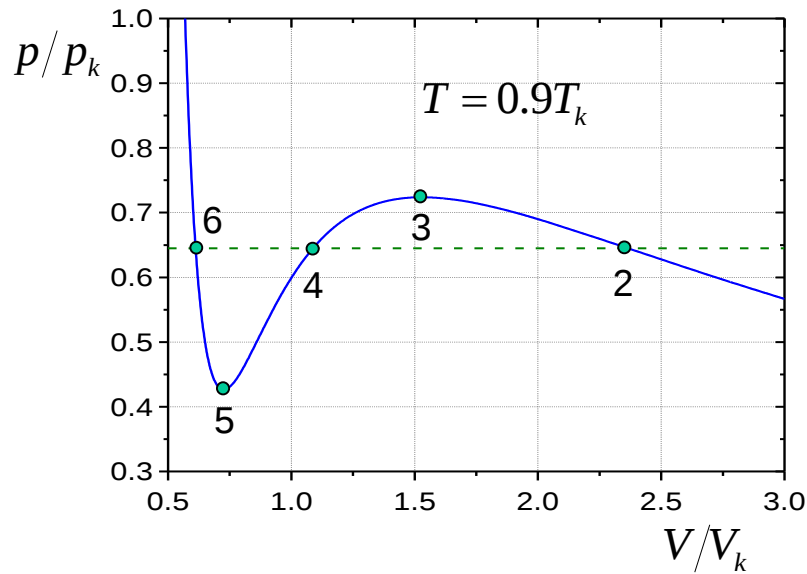
Stany na odcinkach 2-3-4-5-6 są nietrwałe!

Po dojściu do punktu 2, następnym punktem równowagi trwałej jest punkt 6.

Zmiana funkcji μ na drodze 2-3-4-5-6 wynosi zero:

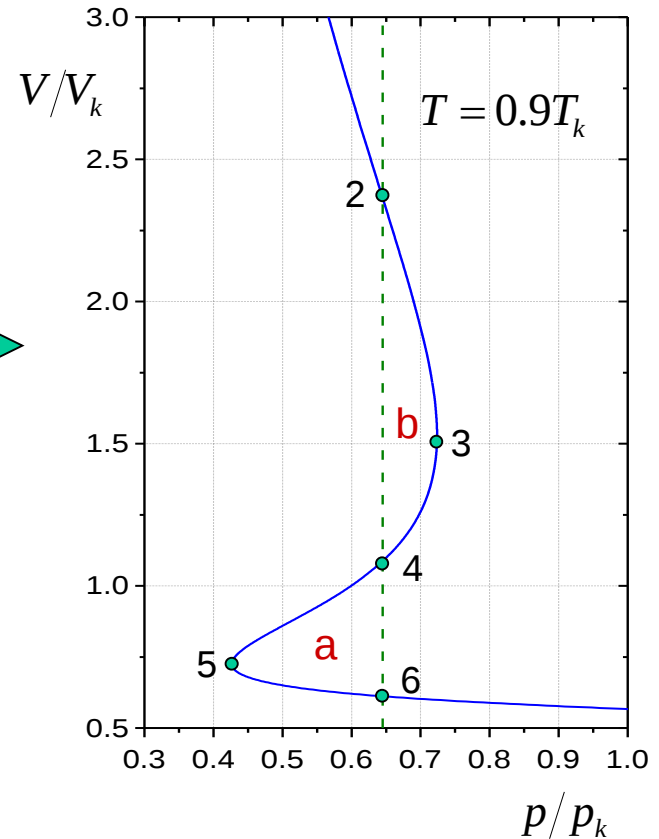
$$\int_{2-3-4-5-6} V dp = 0$$

$$0 = \int_{2-3-4-5-6} dG = \int_{2-3-4-5-6} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = \int_{2-3-4-5-6} V dp$$



$$0 = \int_{2-3-4-5-6} V dp = \int_{2-3-4} V dp + \int_{4-5-6} V dp$$

$\underbrace{\hspace{100pt}}_b$
 $\underbrace{\hspace{100pt}}_{-a}$



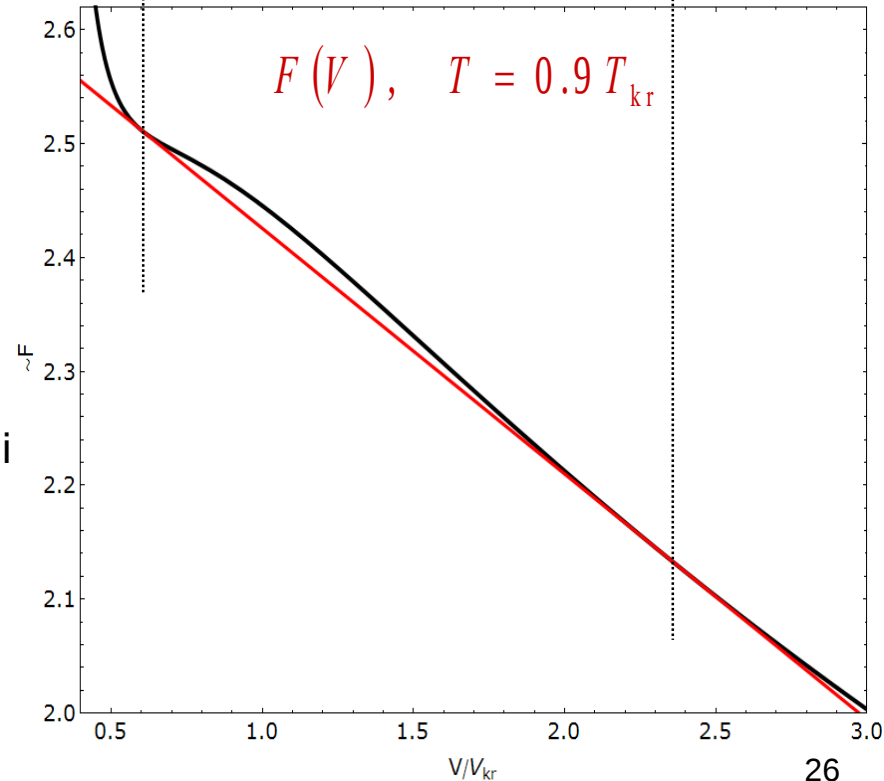
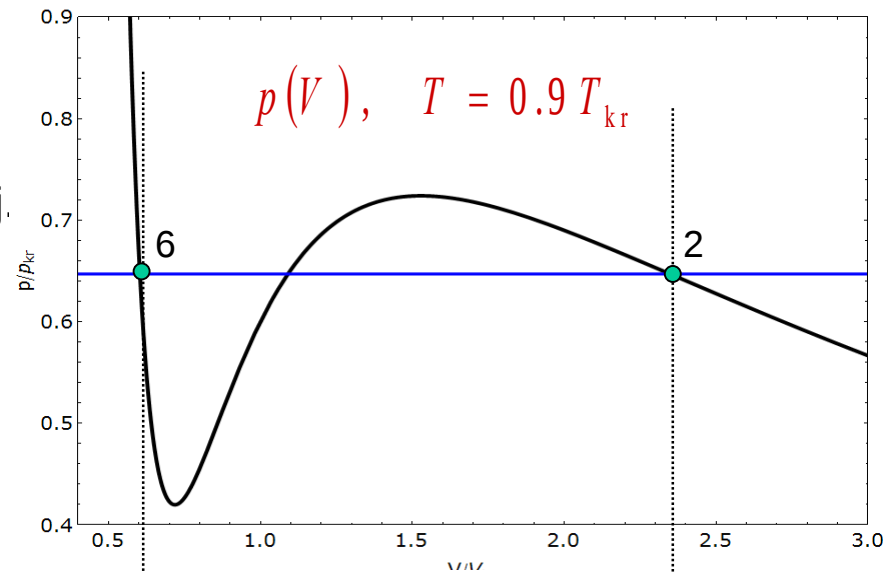
Widać, że pole powierzchni części **a** jest równe polu części **b** !

Możemy też spojrzeć na izotermę van der Waalsa z punktu widzenia energii swobodnej. Dla ustalonej objętości gazu w równowadze z termostatem o temperaturze T , warunek równowagi odpowiada minimum energii swobodnej F (Helmholtza).

W zmiennych zredukowanych funkcja F :

$$\begin{aligned}
 F &= U - TS \\
 &= -\frac{a}{3b} \frac{1}{\omega} - \frac{8a}{27b} \tau \ln(3\omega - 1) + c(\tau) \\
 \frac{3b}{a} F &= \tilde{F} = -\frac{1}{\omega} - \frac{8}{9} \tau \ln(3\omega - 1) + c'(\tau)
 \end{aligned}$$

Widzimy, że dla objętości pomiędzy punktami 2 i 6 funkcja F „wybrzusza” się do góry i leży ponad linią prostą styczną do niej w tych dwóch punktach.

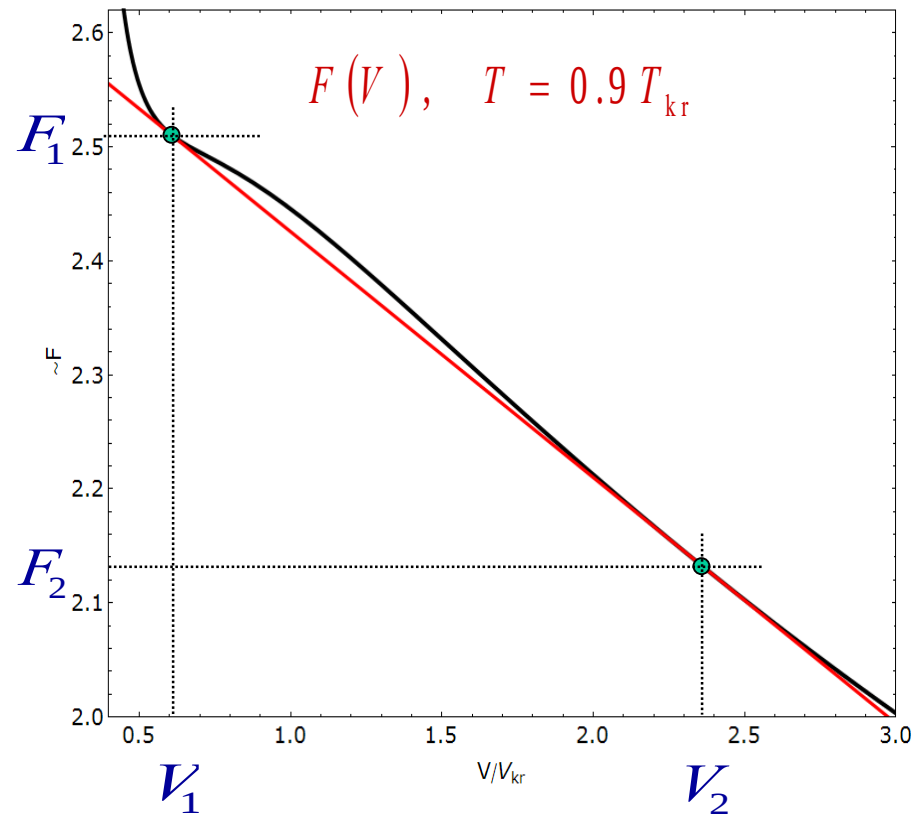


$$F(V) = F_1 \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} + F_2 \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$$

Jest to równanie prostej przechodzącej przez punkty (V_1, F_1) i (V_2, F_2) !

➤ Oznacza to, że dla objętości pomiędzy wartościami V_1 i V_2 stanem równowagi jest **układ dwóch, rozdzielonych faz!**

Dla $V \geq V_2$ mamy samą parę, zaś dla $V \leq V_1$ samą ciecz, a energię swobodną F opisuje czarna linia.



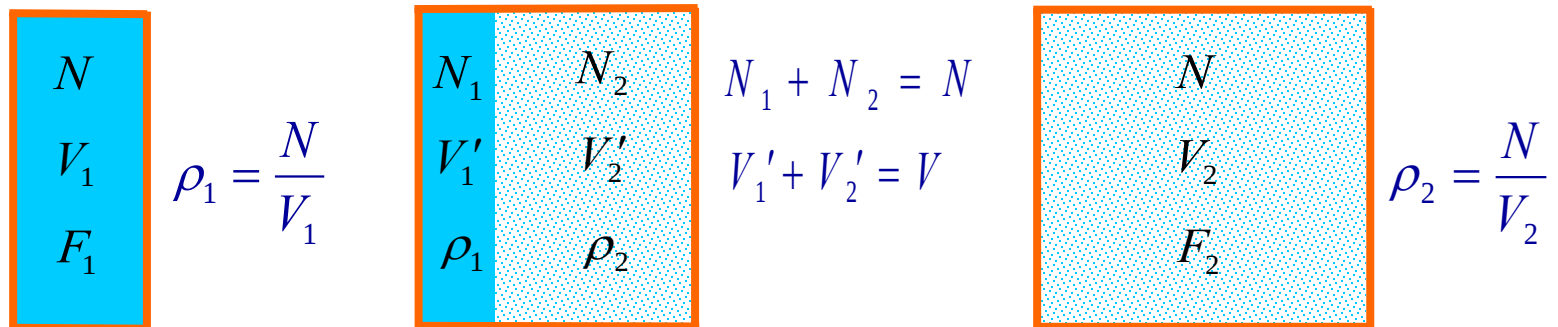
Pomiędzy tymi punktami układ składa się z rozdzielonych faz: ciekłej i gazowej, dzięki czemu energia swobodna przyjmuje wartości opisane przez linię prostą, styczną do izotermy van der Waalsa i leżącą niżej!

Nachylenie linii na wykresie : $F(V) - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = p$

➔ Na odcinku prostej, przemiana pary w ciecz zachodzi w stałym ciśnieniu!

Jaką interpretację ma prosta styczna do wykresu energii swobodnej w dwóch punktach i leżąca poniżej między nimi?

Rozważmy układ N cząstek, które mogą występować w dwóch fazach, o dużej gęstości $\rho_1 = N/V_1$ i o energii swobodnej F_1 oraz o małej gęstości $\rho_2 = N/V_2$ i energii swobodnej F_2



Gdy objętość wynosi $V_1 < V < V_2$ obie fazy są rozdzielone. Jaka jest wtedy energia swobodna układu w funkcji V ?

Funkcja F jest ekstensywna, zatem: $F = F_1 N_1/N + F_2 N_2/N$

Łatwo też sprawdzić, że $\frac{N_1}{N} = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1}$ $\frac{N_2}{N} = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$

→
$$F(V) = F_1 \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} + F_2 \frac{V - V_1}{V_2 - V_1}$$

Ciepła przemian fazowych

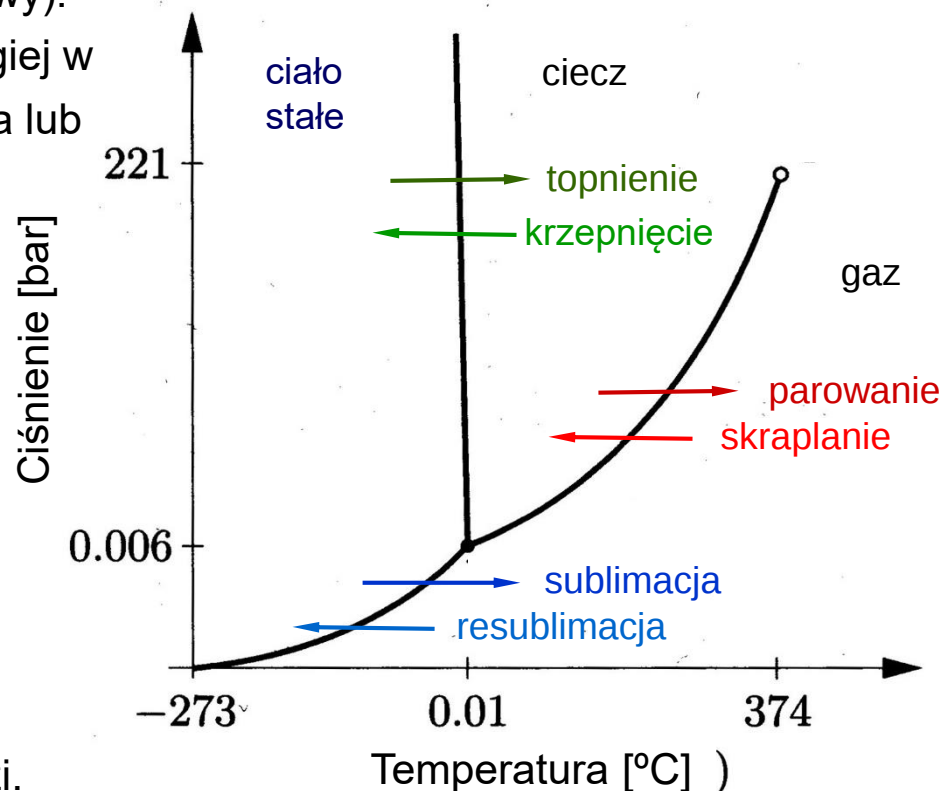
W przemianach fazowych właściwości substancji zmieniają się w sposób skokowy. W wielu przemianach, np. przy zmianach stanu skupienia, bądź przy zmianach struktury krystalicznej zmienia się np. gęstość, energia wewnętrzna, entalpia ciała. Jeśli ustalimy ciśnienie, to równowaga między dwoma fazami występuje przy ściśle określonej temperaturze (diagram fazowy).

Podczas przejścia z jednej fazy do drugiej w takim punkcie ciało oddaje do otoczenia lub od niego pobiera ciepło.

Energię konieczną do całkowitej przemiany 1 mola substancji przy stałym ciśnieniu nazywamy **molowym ciepłem (entalpią) przemiany fazowej**:

$$L_x = \frac{1}{n} Q_x \quad [L] = \frac{\text{J}}{\text{mol}},$$

gdzie x określa o jaką przemianę chodzi.



Podobnie jak dla ciepła właściwego, definiuje się też ciepło (entalpię) konieczne do całkowitej przemiany jednostkowej masy substancji:

$$l_x = \frac{1}{m} Q_x \quad [l] = \frac{\text{J}}{\text{kg}}.$$

W tablicach molowe ciepło przemiany oznacza się często przez ΔH_x , (w J/mol), mając na myśli zmianę entalpii jednego mola substancji. (Ściśle rzecz biorąc przez ΔH powinno się oznaczać różnicę entalpii (J)).

Przykład (wrzenie wody w 99.974°C)

W tablicach znajdujemy, że przy ciśnieniu normalnym woda wrze w temperaturze 99.974°C i molowe ciepło tej przemiany wynosi:

$$\Delta H_{\text{wrz}} = 40660 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \text{Pamiętamy, że} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Jeśli pominiemy objętość wody w porównaniu z objętością pary, którą potraktujemy jak gaz doskonały, to:

$$p\Delta V = p(V_{\text{para}} - 0) = pV_{\text{para}} = RT = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 373 \text{ K} = 3101 \text{ J} \quad (\text{na 1 mol})$$

➤ Ogromna większość ciepła parowania idzie na zwiększenie energii wewnętrznej.

W tablicach można odnaleźć wartości entalpii dla wody w temperaturze 298 K

Przykład (wrzenie wody w 298K)

W tablicach znajdujemy, że przy ciśnieniu normalnym woda wrze w temperaturze 99.974°C i molowe ciepło tej przemiany wynosi:

$$\Delta H(H_2O)(c) = -285.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H(H_2O)(g) = -241.82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

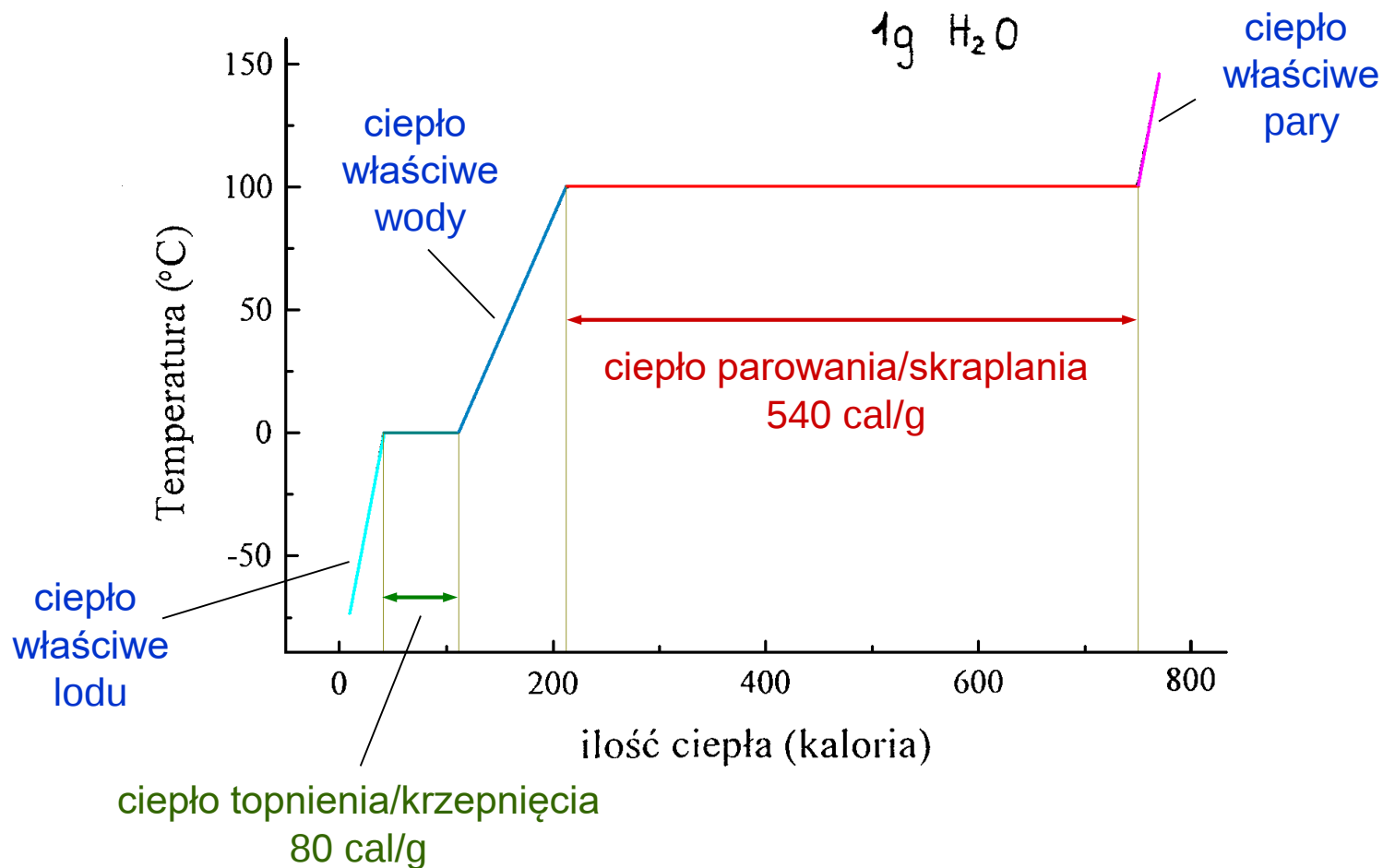
$$\Delta H_{\text{wiz}} = \Delta H(H_2O)(g) - \Delta H(H_2O)(c) = 44010 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

To jest ciepło parowania wody w temperaturze 298 K (wg Tablic z podręcznika Schroedera)

Na poprzedniej stronie było podane ciepło parowania wody dla $T=99.974^\circ\text{C}$

Wynosiło ono 40660 J/mol.

Ogrzewanie wody przy ciśnieniu normalnym



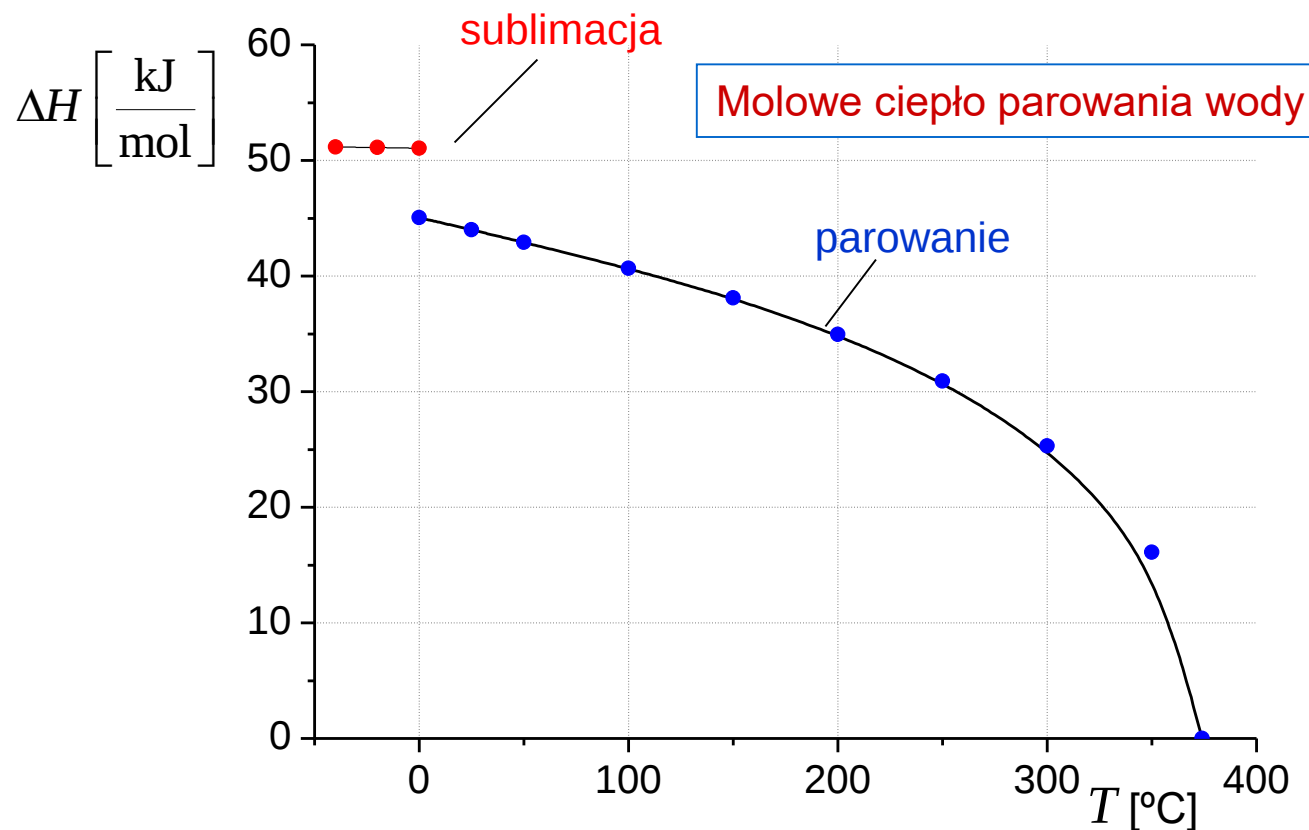
chłodzenie przez parowanie



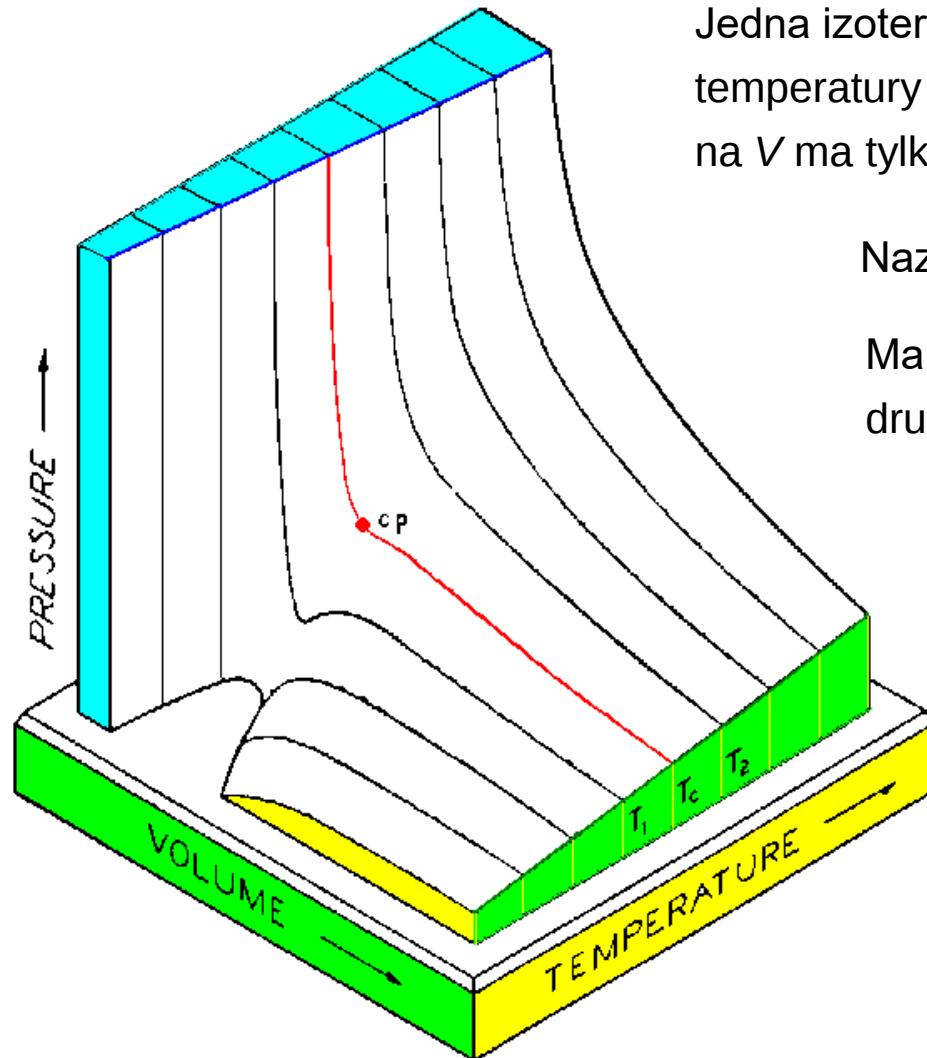
wrzenie wody w czajniku

Ciepło parowania zależy od temperatury

Ciepło parowania zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury i znika w temperaturze krytycznej (bo w punkcie krytycznym znika różnica między cieczą a parą).



Powierzchnia stanów wg równania van der Waalsa



Jedna izoterma jest wyróżniona. Jest to linia dla takiej temperatury T_k , że dla każdej wartości $T \geq T_k$ równanie na V ma tylko jeden pierwiastek rzeczywisty.

Nazywamy ją **izotermą krytyczną**.

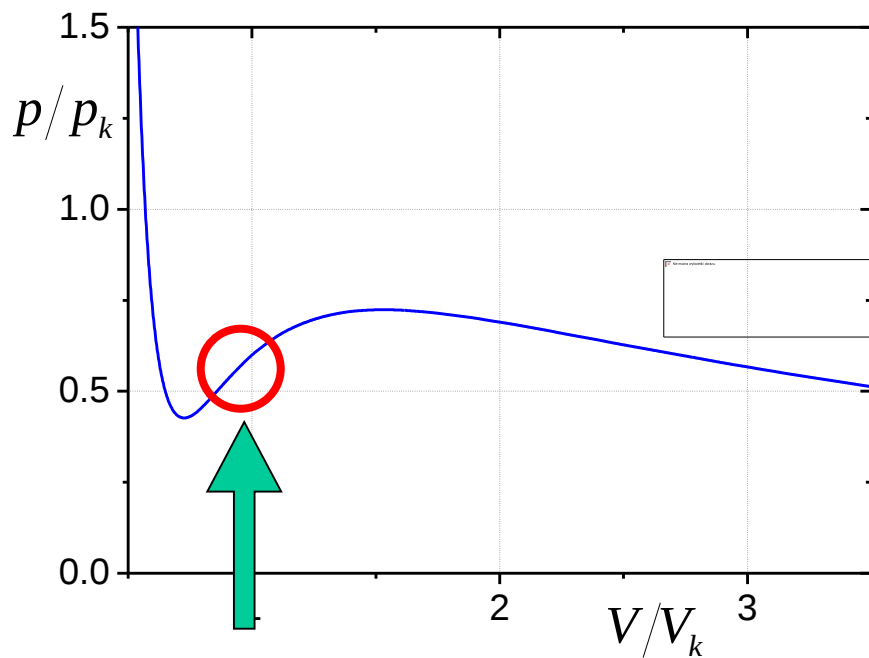
Ma ona punkt przegięcia (znika pierwsza i druga pochodna). Jest to **punkt krytyczny**.

Wartości T_k , V_k i p_k w punkcie krytycznym to **parametry krytyczne** substancji.

Można wykazać ($\Rightarrow$ **ćwiczenia**), że parametry krytyczne dla r-nia van der Waalsa (dla $n = 1$) wynoszą:

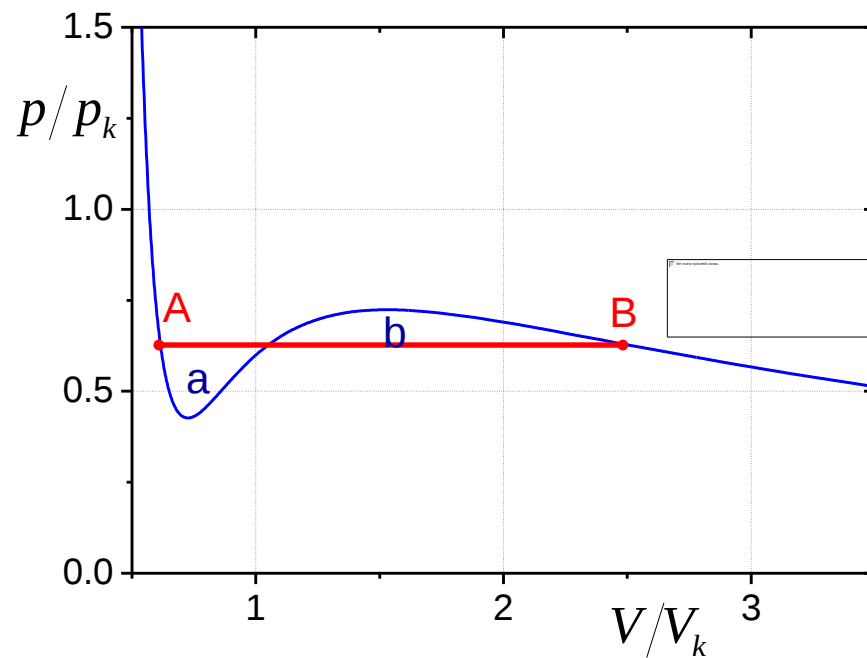


Rozważmy izotermę dla $T < T_k$



Przebieg izotermy w tym miejscu jest niefizyczny! Ciśnienie nie może maleć przy izotermicznym sprężaniu!

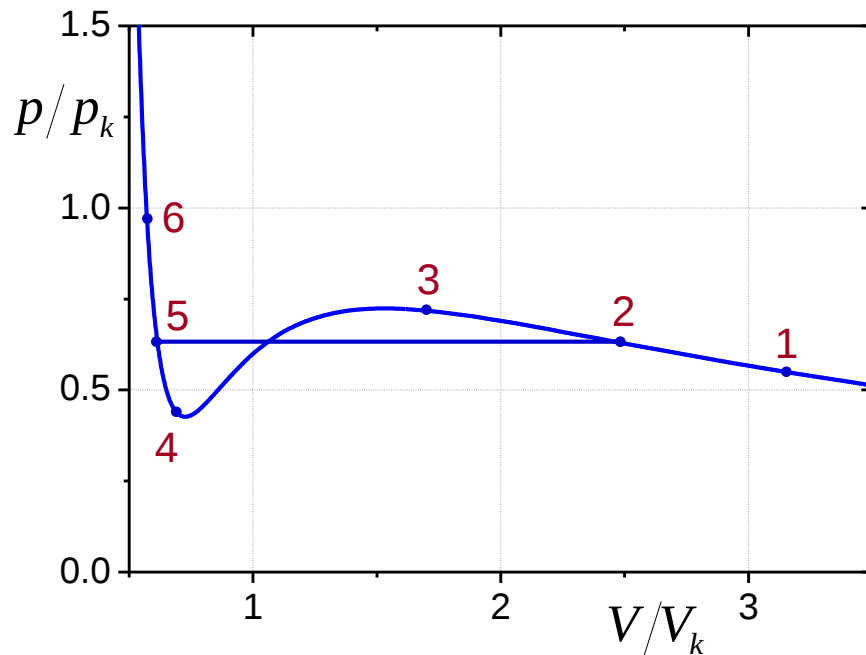
Konstrukcja Maxwella



Wprowadzamy odcinek **AB** tak, aby pole części **a** było równe polu części **b**.

Twierdzimy, że odcinek ten reprezentuje rzeczywisty przebieg izotermy między punktami **A** i **B**.

Interpretacja izotermy v.d.W. po „wyprostowaniu”



Punkty 3 i 4 opisują stany fizycznie możliwe, ale nietrwałe.

W punkcie 3 mamy parę przesyconą, a w punkcie 4 ciecz przegrzaną.

1 – 2: Gaz (para) jest izotermicznie sprężany, objętość maleje, ciśnienie rośnie.

W punkcie 2 mamy parę nasyconą.

Dalsze sprężanie przez stany równowagi biegnie prostym odcinkiem 2 – 5.

2 – 5: Skraplanie pary, na tym odcinku współistnieją dwie fazy: ciekła i gazowa.

W punkcie 5 mamy samą ciecz.

5 – 6: Sprężanie cieczy, ciśnienie rośnie gwałtownie wraz ze zmniejszaniem się objętości.

Diagram fazowy w modelu van der Waalsa

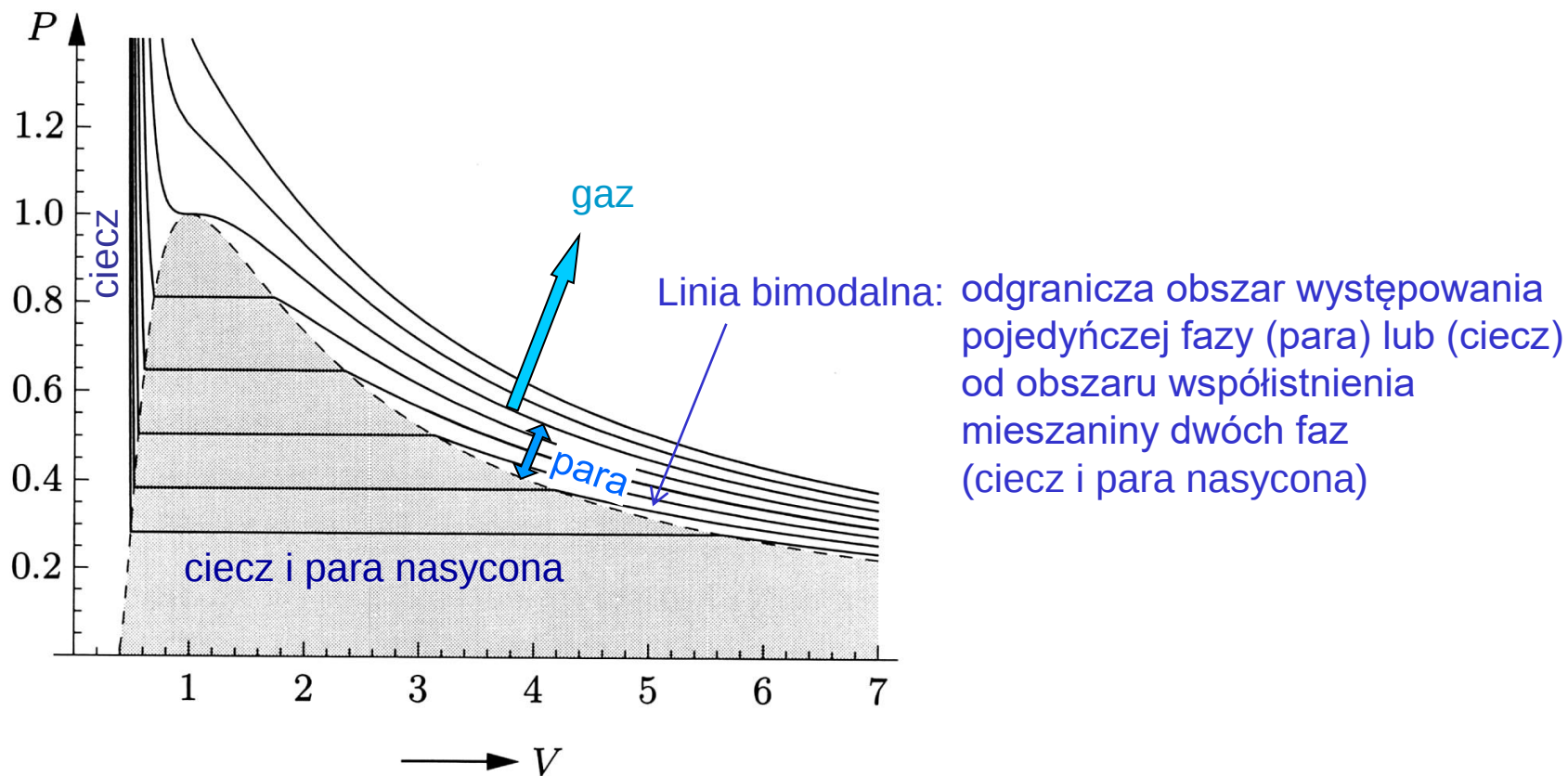
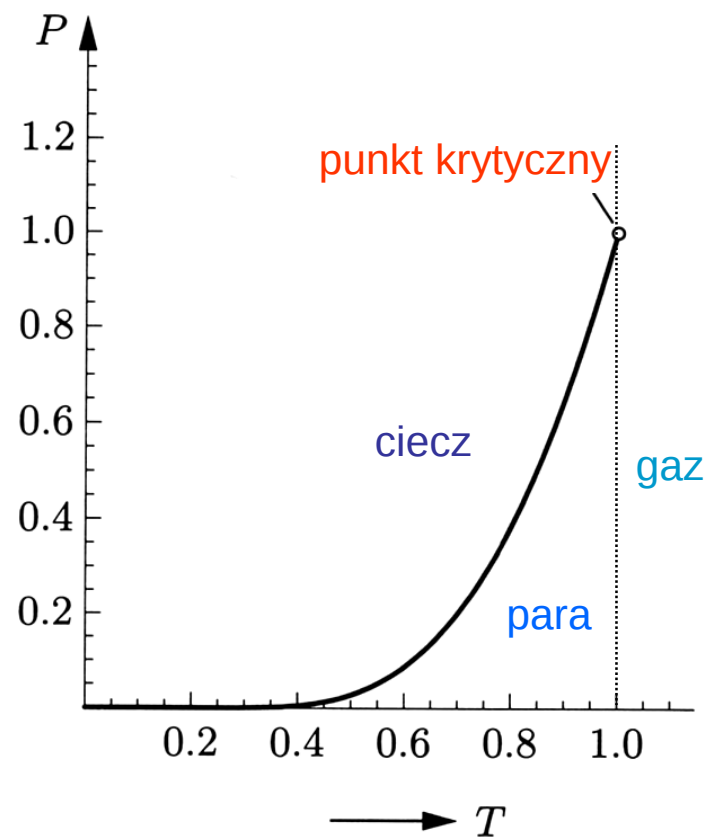
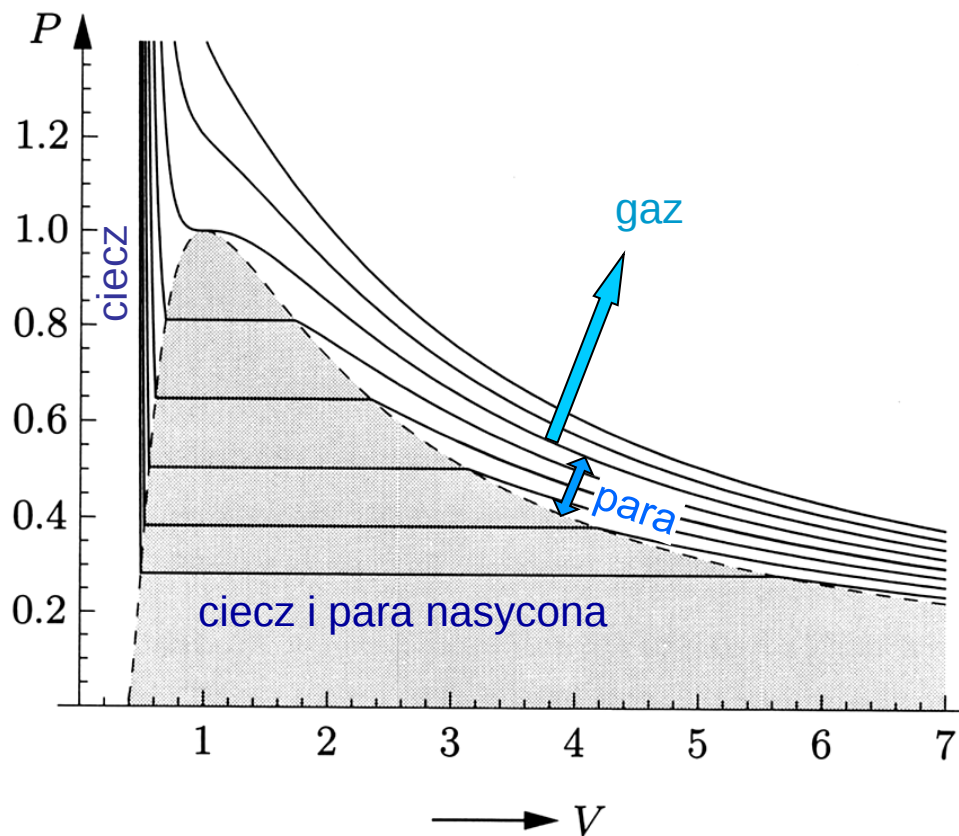
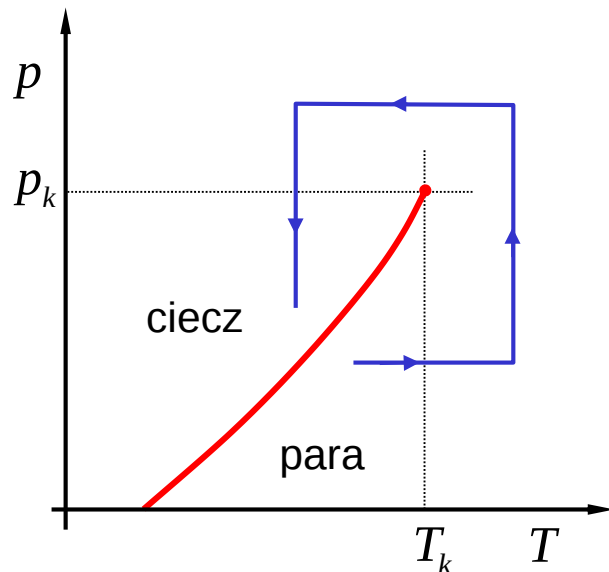


Diagram fazowy w modelu van der Waalsa

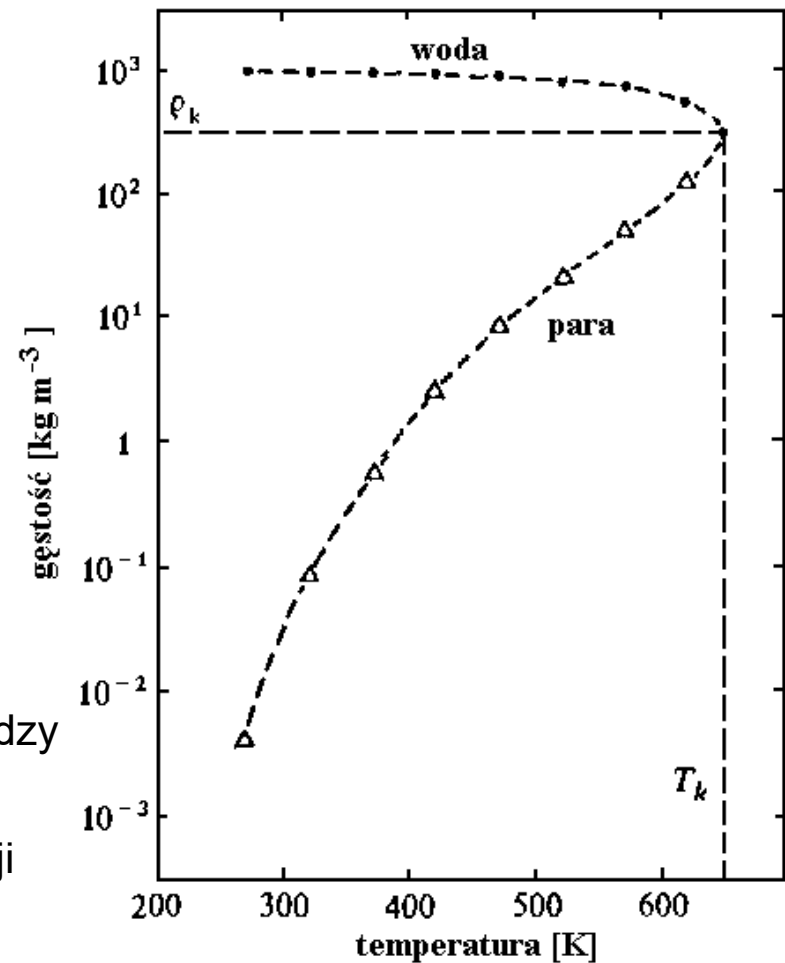


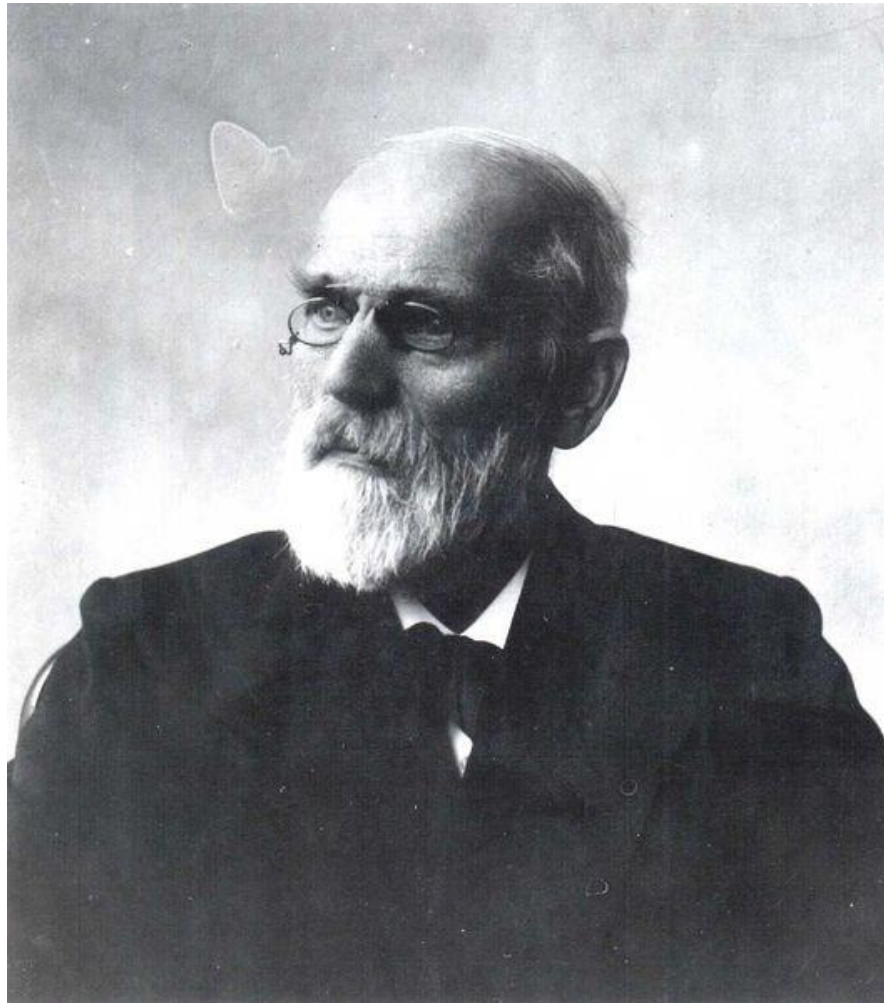
Przy temperaturze $T > T_k$ nie da się skroplić gazu przez zwiększanie ciśnienia



Okrążając punkt krytyczny możemy w sposób ciągły przekształcić parę w ciecz.

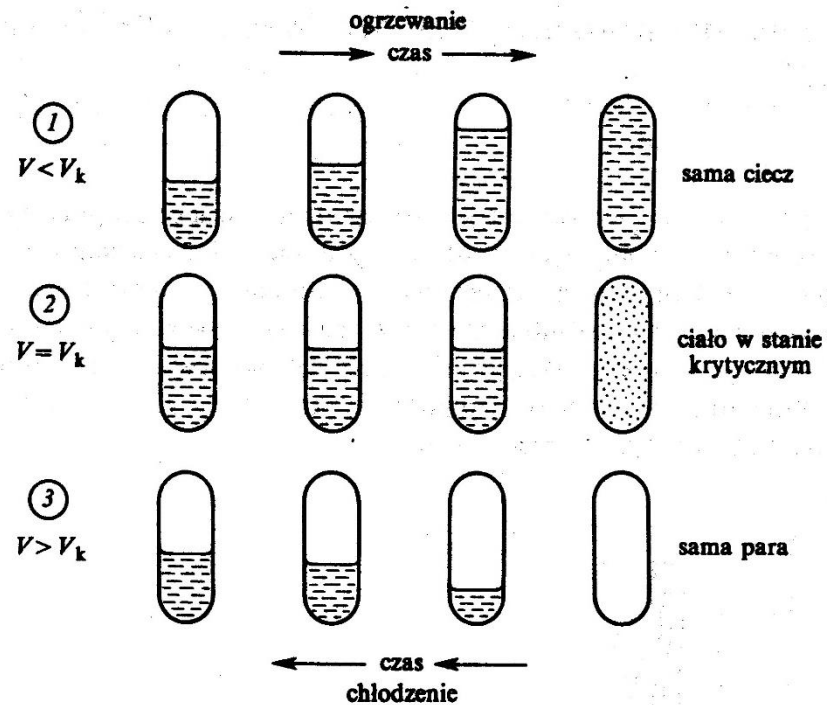
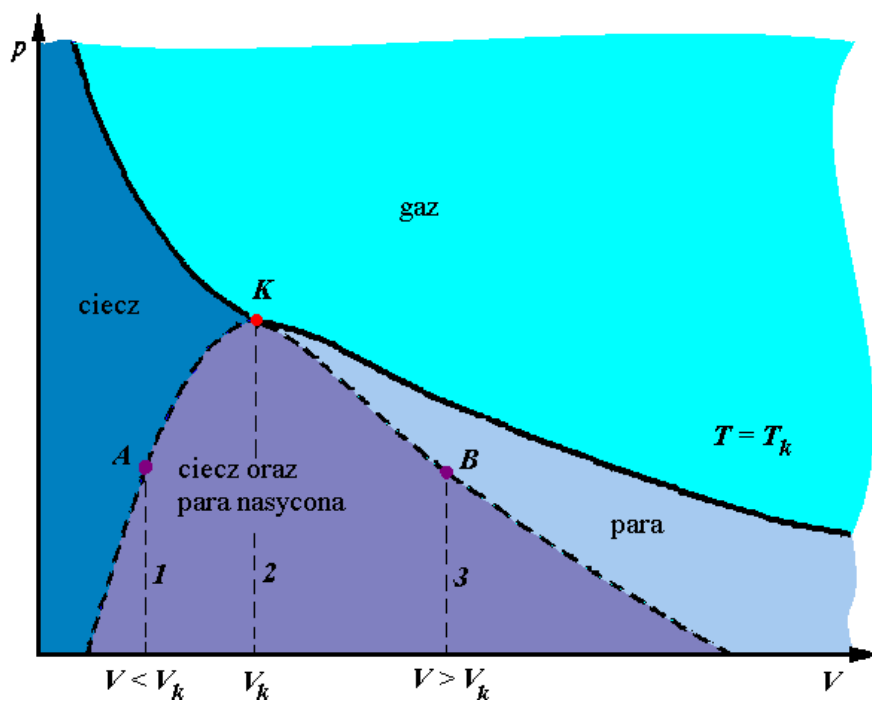
W punkcie krytycznym znika różnica pomiędzy fazą ciekłą a gazową. Występują znaczne fluktuacje gęstości – przyczyna opalescencji krytycznej.



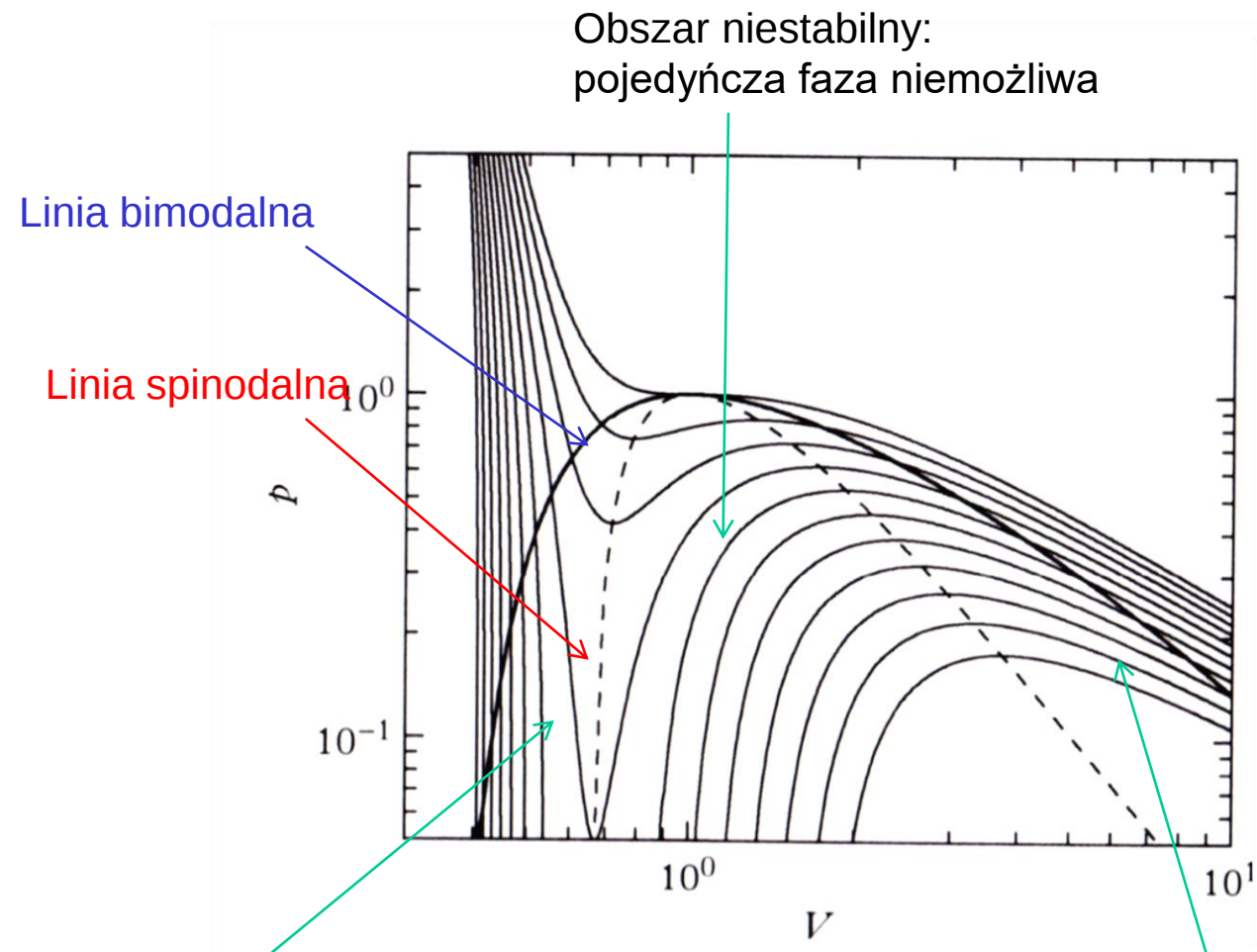


Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

☀ obserwacja stanu krytycznego w ampułce z eterem



Gaz Van der Waalsa: obszary stabilne, metastabilne i niestabilne



Przełączona ciecz

Przełączona para

Obszary metastabilne: możliwe występowanie pojedynczej fazy

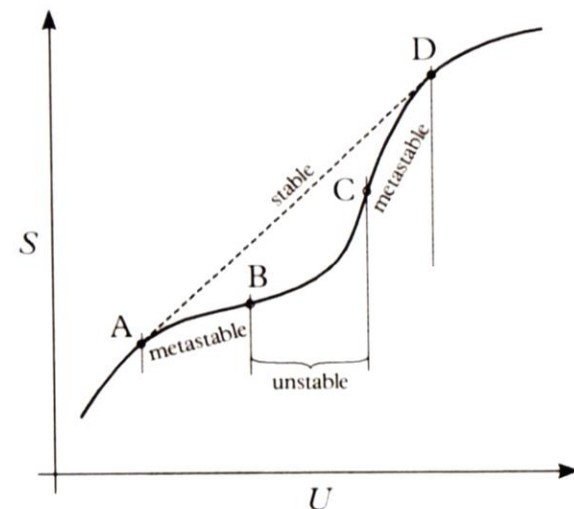
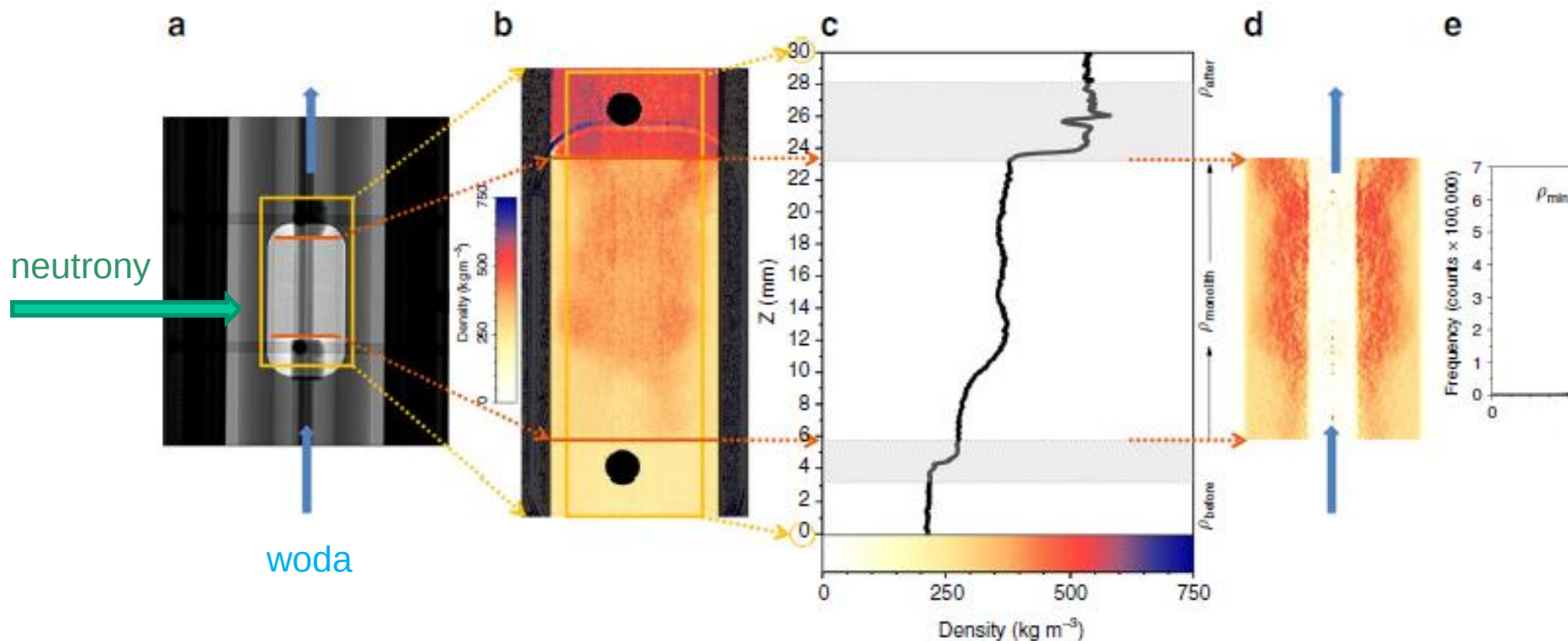


Fig. 24.2 Entropy as a function of internal energy for a closed system of fixed volume near a first-order phase transition.

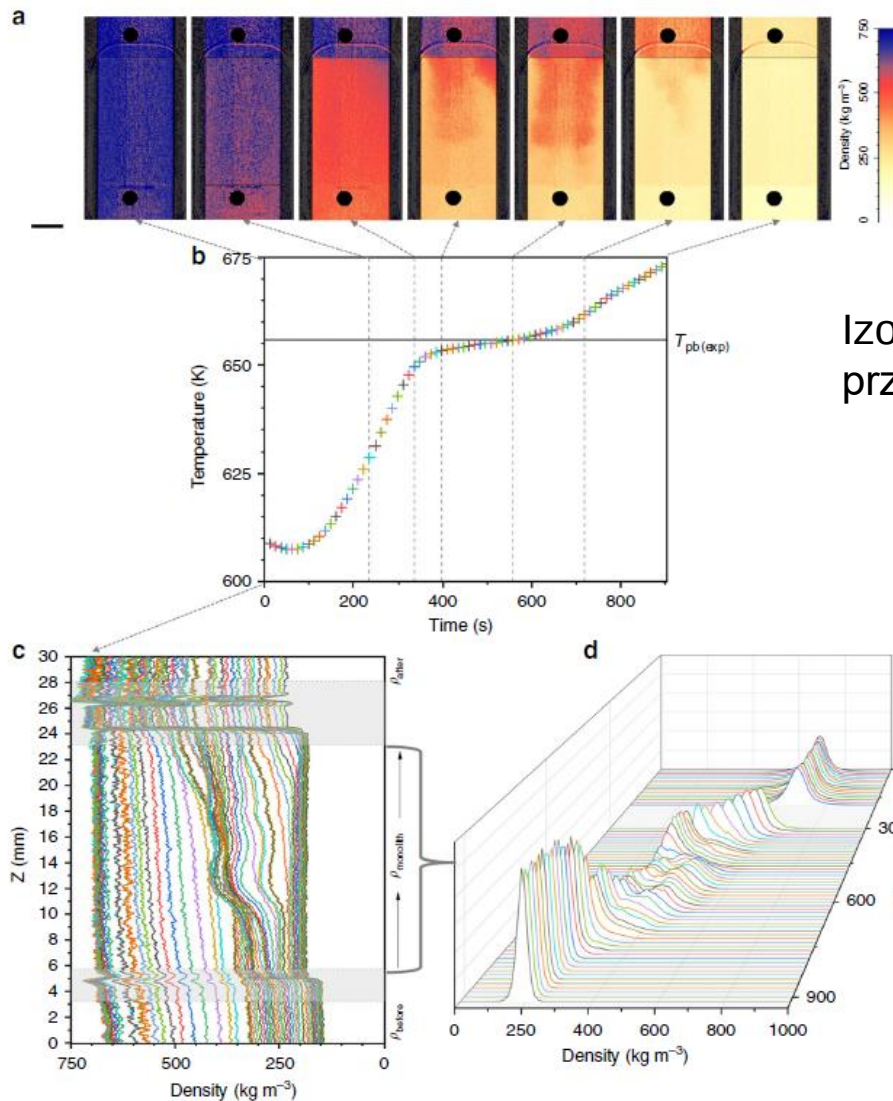
Parowanie eteru dietylowego

<https://www.youtube.com/watch?v=ThbSNajAD1o>

Badanie gęstości wody w stanie nadkrytycznym
($T > T_C = 647 \text{ K}$ oraz $p > p_c = 221 \text{ bar}$)
przy pomocy rozpraszania neutronów termicznych



F. Maxim, C. Contescu, P. Boillat, B. Niceno, K. Karalis, A. Testino
and C. Ludwig, Nature Comm. (2019) 10:4114



Izobaryczne ogrzewanie
przy ciśnieniu 250 bar

F. Maxim, C. Contescu, P. Boillat, B. Niceno, K. Karalis, A. Testino
and C. Ludwig, Nature Comm. (2019) 10:4114

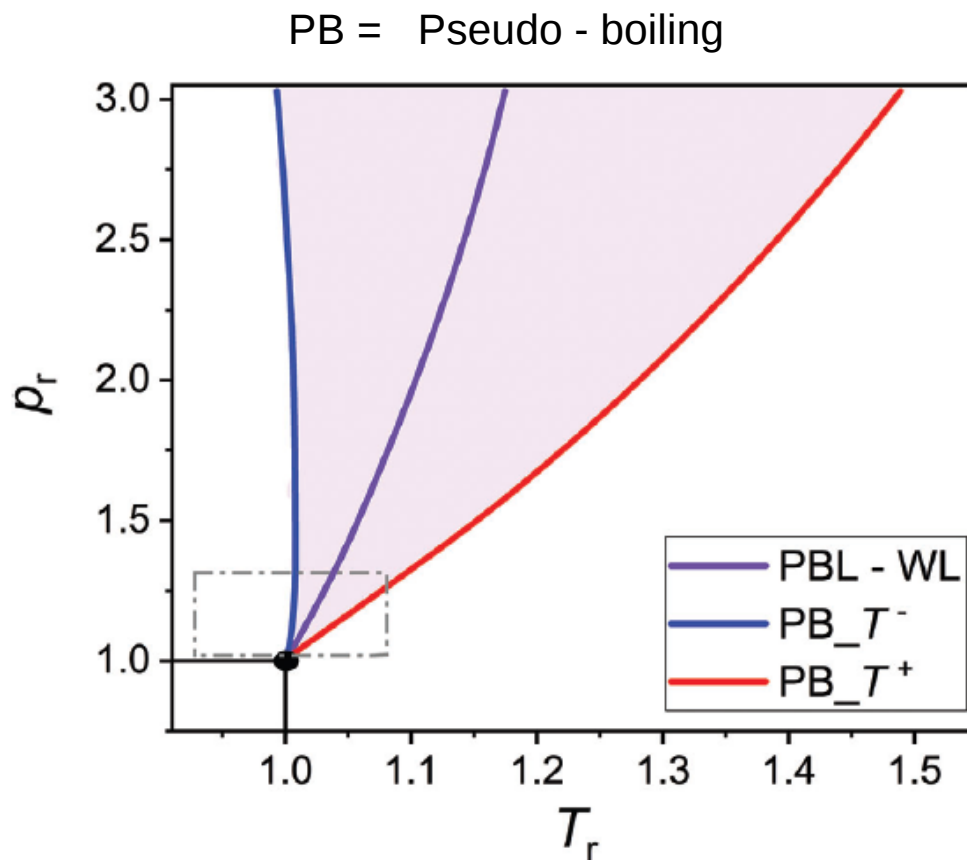


Figure 1. Water phase diagram in reduced pressure–reduced temperature space showing the PB transitional region (light violet); it is calculated from NIST data and based on Banuti's theory;^[19] at constant pressure, the PB starts at the blue line (corresponding to T^-) and ends at the red line (corresponding to T^+); the violet line is the PB–Widom line, corresponding to T_{PB} ; PB transitional region widens as the pressure increases; gray dashed square shows the region in the water phase diagram of our analysis by neutron imaging and MD.

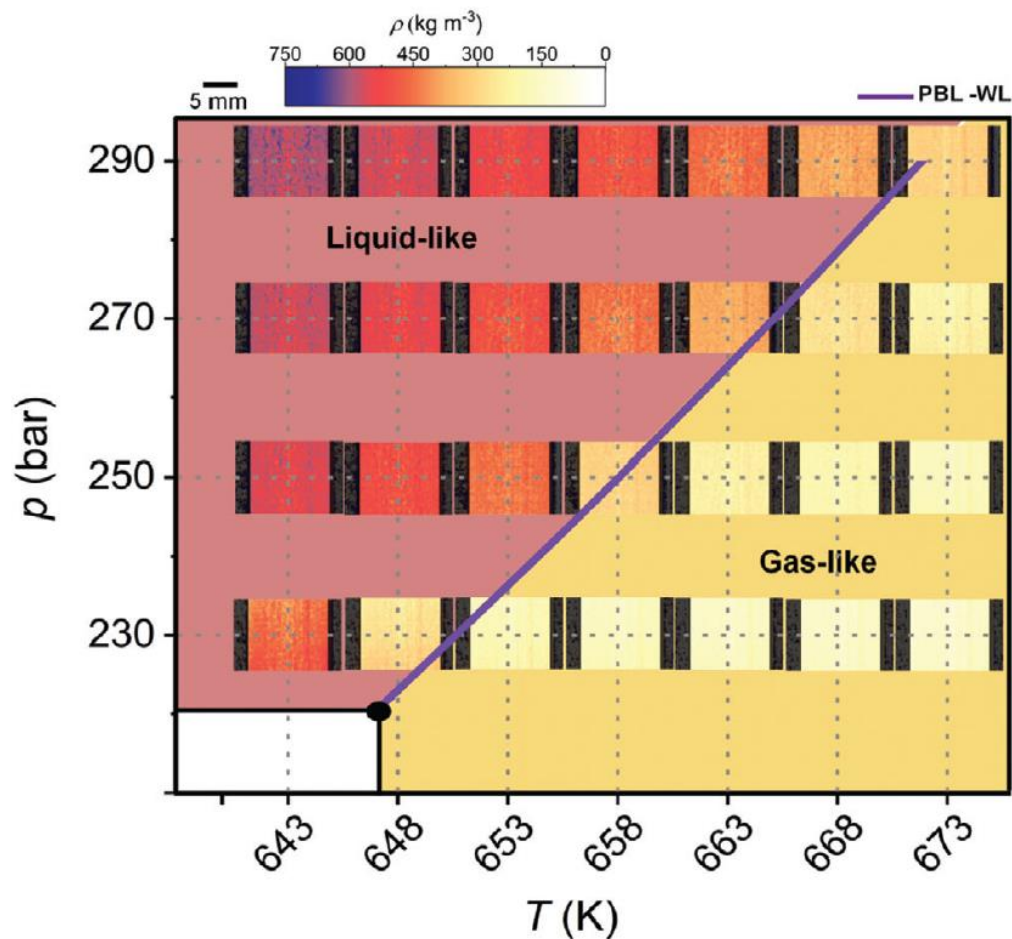


Figure 4. Water phase diagram across the PB-Widom line in p - T space

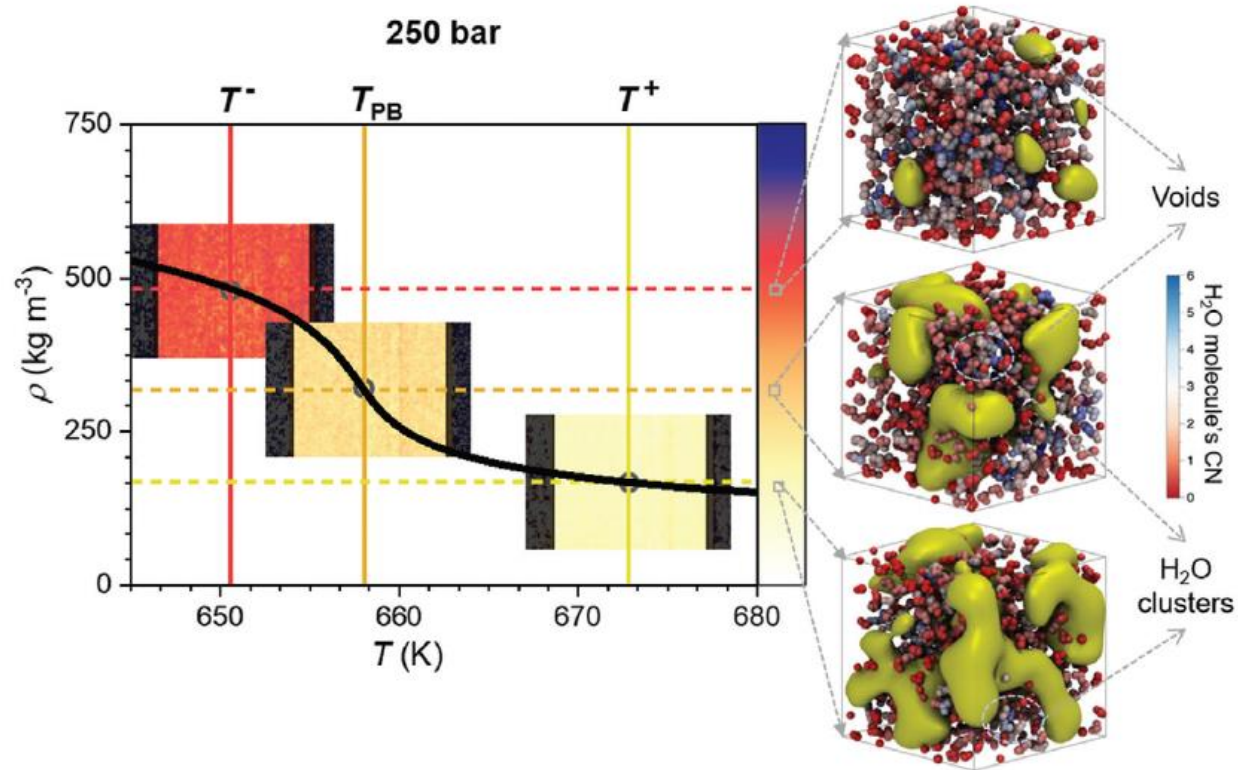


Figure 6. Correlation between density drop and structural changes associated with the PB; it presents the density variation with the temperature at 250 bar, the colored-scaled density images recorded by neutron imaging, and the corresponding snapshots of the MD computational supercell.

F. Maxim et al. Advanced Science, 2021, 8, 2002312.