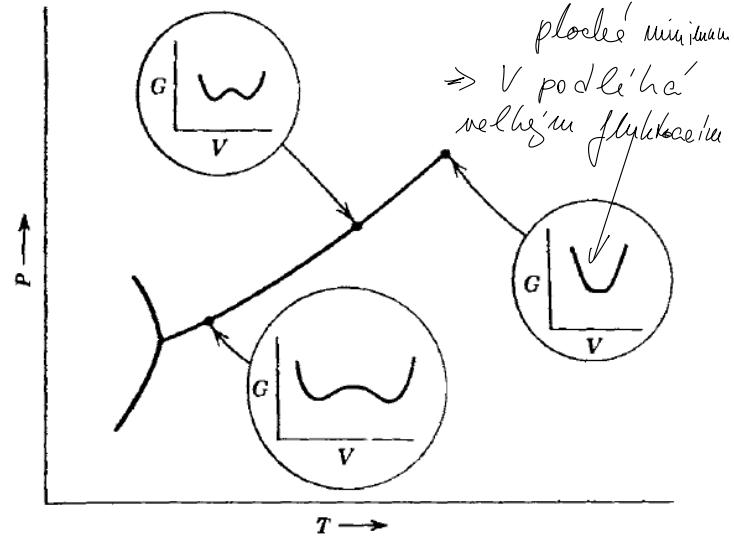
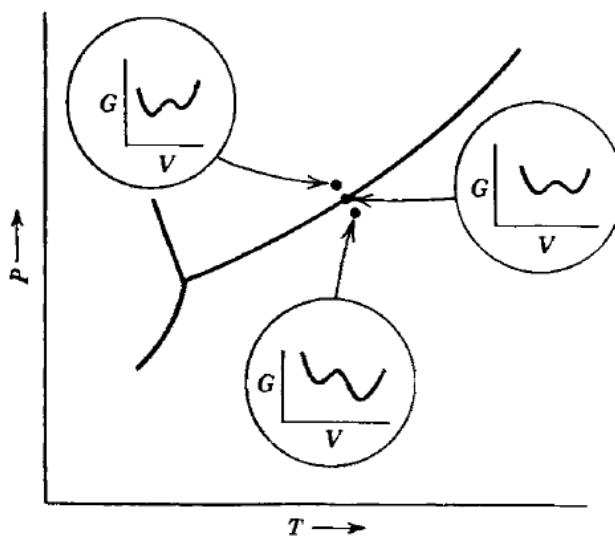


FÁZOVÉ PRECHODY II. DRUHU

& KRITICKÉ JEVY



Chování Gibbsova potenciálu
o okolí kritické koexistenční
páry a kapaliny

(Prezrátlo v Callen: Thermodynamics & ...)

Chování G na hřebeni
koexistenční směsi je krit.
hodna.

• kritická izokerna vodivosti plynu:

$$\exists p: \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \Rightarrow K_T(T \rightarrow T_c, p \rightarrow p_c) \rightarrow +\infty$$

\Rightarrow vodivost model předpovídá o okolí kritického bodu ohromné fluktuace objemu

- určitě ne požaduje stat. fyzice, jak zohlednit neexistence kritického bodu s fluktuacemi / expozitivními kvantitativními hodnot pozorovaných vlastností
- již když je ale i kritickou změnou, $\Rightarrow K_T \rightarrow \infty$ znamená velké změny objemu podle sebe menších změných faktorů
- shodně pozorováno - kritická opalescence - fluktuace hustoty kapaliny se nejčastěji projevují v optických vlastnostech

Candanova teorie kritických fází

- rozvoj TD potenciálu v blízkosti kritického bodu
v množinách $(T - T_c)$ a obecněji $(\bar{v} - \bar{v}_c)$, kde
 \bar{v} je vhodný TD parameter - param. uspořádání
- \Rightarrow studium analytických vlastností suscepčibilitě
v okolí kritického bodu
- \Rightarrow kritické exponenty

$$\bar{v} \propto (T - T_c)^\beta$$

β ← krit. exponent
parametr uspořádání

Příklad na přechod pára - kapalina

- roli parametru uspořádání může hrát molekulní objem - je různý v plynové a kapalné fázi
- Huk o okolí krit. bodu pro $T > T_c$:

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

- $\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_T$ i $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{v}^2}\right)_T$ jsou pro $T = T_c$ nulové \Rightarrow
mohu je rozložit kolem T_c

$$\therefore p(\bar{T}, \bar{v}_c) = p_c + \alpha (\bar{T} - \bar{T}_c) + \mathcal{O}((\bar{T} - \bar{T}_c)^2)$$

$$\text{i)} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_{\bar{v}_c} / = -\alpha_1 (\bar{T} - \bar{T}_c) + \mathcal{O}(\Delta T^2)$$

$$\text{ii)} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{v}^2}\right)_{\bar{v}_c} / = \alpha_2 (\bar{T} - \bar{T}_c) + \mathcal{O}(\Delta T^2)$$

$$\text{iii)} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \bar{v}^3}\right)_{\bar{v}_c} / = -\alpha_3 + \mathcal{O}(\Delta T)$$

NB: Tenko rozložit
je v pořádku pouze
pro $T > T_c$; pro $T < T_c$
stabilní izotermu
není analyticky!

- podmínky stability: $\delta p \delta v < 0$
 $\Rightarrow \alpha_1 > 0 \quad (k_T > 0) \quad \& \quad \alpha_3 > 0 \quad (T = T_c, v = v_c)$
- \Rightarrow na α_2 nemáme žádoucí omezení
- \Rightarrow obecný kvar rozvoje izotermy $p = p(T, v)$ lze uvažovat:

$$p(T, v) = p_c + \alpha(T - T_c) - \alpha_1(T - T_c)(v - v_c) + \frac{\alpha_2}{2}(T - T_c)(v - v_c)^2 - \frac{\alpha_3}{6}(v - v_c)^3$$

$$\text{i), } \boxed{\lim_{T \rightarrow T_c^+} k_T(T, v_c) = -\frac{1}{V_c} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]^{-1} = \frac{1}{V_c \alpha_1 (T - T_c)} \propto (T - T_c)^{-1}}$$

$$\text{ii), kritická izotermu: } p = p_c - \frac{\alpha_3}{6}(v - v_c)^3 + \mathcal{O}((v - v_c)^4)$$

$$\Rightarrow \boxed{v - v_c \propto (p_c - p)^{1/3}}$$

Alternativní náhled:

$$\hat{p} = \frac{8\bar{c}}{3v-1} - \frac{3}{v^2} = \frac{8}{3} \frac{\bar{c}}{v - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v^2}$$

$$\cdot \hat{p} = 1 + \bar{p} \quad \bar{c} = 1 + \bar{\epsilon} \quad v = 1 + \bar{v} \quad \Rightarrow \bar{x} \neq male'$$

$$\Rightarrow 1 - \hat{p} = \frac{8}{3} \frac{1 + \bar{\epsilon}}{\bar{v} + \frac{2}{3}} - \frac{3}{(1 + \bar{v})^2} = \frac{4(1 + \bar{\epsilon})}{\frac{3}{2}\bar{v} + 1} - \frac{3}{(1 + \bar{v})^2}$$

$$\Rightarrow 1 + \hat{p} \simeq 4(1 + \bar{\epsilon})(1 - \frac{3}{2}\bar{v} + \frac{9}{4}\bar{v}^2 - \frac{27}{8}\bar{v}^3) - 3(1 - 2\bar{v} + 3\bar{v}^2 - 4\bar{v}^3)$$

$$\cancel{x} + \hat{p} \simeq \cancel{x} + 4\bar{\epsilon} - 6(\bar{\epsilon}\bar{v}) - \frac{3}{2}\bar{v}^3 + 9(\bar{\epsilon}\bar{v}^2) + \mathcal{O}(\epsilon^4)$$

\Downarrow

$$\boxed{\hat{p} = 4\bar{\epsilon} - 6(\bar{\epsilon}\bar{v}) - \frac{3}{2}\bar{v}^3}$$

$$\cdot \left(\frac{\partial \hat{p}}{\partial \bar{v}} \right) = -6\bar{\epsilon} - \frac{9}{2}\bar{v}^2 \Rightarrow \lim_{\bar{v} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \hat{p}} \right)_{\bar{v} = v_c} \sim -\frac{1}{\bar{\epsilon}} \Rightarrow \boxed{k_T = -\frac{1}{V_c} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T=T_c} \sim (T - T_c)^{-1}}$$

! myží dostáváme $\kappa_T \sim (T - T_c)^{-\gamma}$ bez ohledu zanechali jiné na "směr přiblížování" - i pro $T \rightarrow T_c^-$) odtud "nefyzickost" vodiv izotermu

• chování para melem uspořádání ($\nu_g - \nu_e$)

Pozn: $\nu_g - \nu_e = 0$ v neuspořádané fází (plynu)
 > 0 v uspořádané fází (kapaliny)

NB: Maxwellova konstante slabilení izotermu

→ kritická koexistenční:

$$\int_1^2 \hat{v} d\hat{p} = 0 \quad (\textcircled{A})$$

1 ... plynu (had C)

2 ... kapaliny (had G)

$$\hat{P}_1 = \hat{P}_2$$

$$d\hat{p} = -\left(6\hat{\epsilon} + \frac{9}{2}\hat{v}^2\right) d\hat{v}$$

$$\textcircled{B} \quad \int_1^2 \hat{v} d\hat{p} = \int_1^2 (1+\hat{v}) d\hat{p} = 0 \Leftrightarrow \int_1^2 \hat{v} d\hat{p}$$

$$\Rightarrow -3\hat{\epsilon}(v_2^2 - v_1^2) - \frac{9}{8}(v_2^4 - v_1^4) = 0$$

⇒ pro $\hat{\epsilon} \rightarrow 0$ dostáváme $|v_1| = |v_2|$

$$\Leftrightarrow |\nu_g - \nu_c| = |\nu_e - \nu_c|$$

⇒ v ohledu krit. bodu blízko poč. krit. teploty musí pro koexistující fáze ($P_g = P_e$) platit $\hat{v}_g = -\hat{v}_e$

$$\Rightarrow 4\hat{\epsilon} - 6\hat{\epsilon}\hat{v}_g - \frac{3}{2}\hat{v}_g^3 = 4\hat{\epsilon} - 6\hat{\epsilon}\hat{v}_e - \frac{3}{2}\hat{v}_e^3 \quad \hat{v}_e = -\hat{v}_g$$

$$\Rightarrow 6\hat{\epsilon}(\hat{v}_g - \hat{v}_e) = \frac{3}{2}(\hat{v}_e^3 - \hat{v}_g^3) \Leftrightarrow 4\hat{\epsilon} = \hat{v}_e^2 + \hat{v}_g\hat{v}_e + \hat{v}_g^2 = \hat{v}_g^2$$

$$\Rightarrow \nu_g - \nu_e \sim (T - T_c)^{\frac{1}{2}}$$

• krit. izoterma: $\hat{\epsilon} = 0 \Rightarrow \hat{p} \sim -\hat{v}^3 \Rightarrow (\nu - \nu_c) \sim (P_c - P)^{\frac{1}{3}}$

$$\hat{p} = 1 + \hat{P}_c, \nu = 1 + \hat{v} \Rightarrow (\hat{p} - 1) \sim -(\nu - 1)^3 \Rightarrow \left(\frac{p}{P_c} - 1\right) = -\left(\frac{\nu}{\nu_c} - 1\right)^3$$

$$\Rightarrow (P - P_c) \frac{1}{P_c} = -\frac{1}{\nu_c} (\nu - \nu_c)^3 \Rightarrow (\nu - \nu_c) \sim (P_c - P)^{\frac{1}{3}}$$

\Rightarrow celkem máme pro volný plyn:

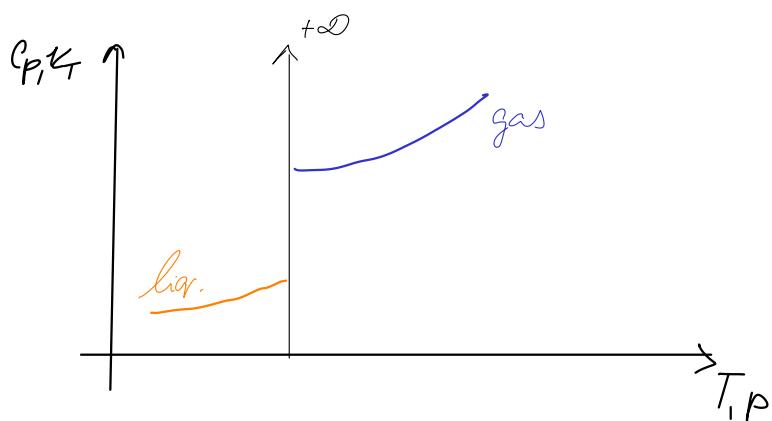
$$i, \eta_g - \eta_c \sim (T - T_c)^{1/2}$$

$$ii, \tau - \tau_c \sim (P_c - P)^{1/3} \text{ na krit. izoterme } T = T_c$$

$$iii, k_T \sim (T - T_c)^{-1}$$

NB: • tento postup vyhází z předpokladu analýzy teploty TD pokud je krit. tlak P_c nezáležitostí!

• chování k_T, C_p na kritice hočíkance (CC):



- směrem ke krit. bodu se shod zmenší, avšem formální divergence na CC zůstává

Landau:

• parameter uspořádání: ϕ

- TD parametr charakterizující kvantitativní přechod

- lze volit $\phi = 0 \quad T > T_c$ (mol. objem, per. mg. moment, ...)

$$\neq 0 \quad T < T_c$$

• kvantitativní exponenty

nebo jiný všeobecný param.
(T pro mg. moment)

$$\phi \sim (T_c - T)^\beta \quad \& \quad \phi \sim (P - P_c)^{1/\delta} \text{ na CC}$$

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-2} \quad T > T_c$$

$$\sim (T_c - T)^{-2'} \quad T < T_c$$

} základ. suscep. kibilita
spojená s param.
uspořádáním

$$C_\phi \sim (T - T_c)^{-\alpha} \quad T > T_c$$

$$C_\phi \sim (T_c - T)^{-\alpha'} \quad T < T_c$$

- strukture jme chování Gibbsova potenciálu

$$G = G(T, P, \phi, N_1, \dots, N_a)$$

- ϕ malý bolen krit. bodu $\Rightarrow G = G_0 + G_1 \phi + G_2 \phi^2 + \dots$

$$G_2 - \text{fct } T, P, N_j$$

- symetrie systému a další úvahy umožňují využití
zmaňování G_2

- na CC: $p=p(T) \Rightarrow G = G(T, \phi) \& G_2 = G_2(T)$

- kritická leplota: $G_2(T) = 0$

↓

předpovídá univerzální krit. exponenty

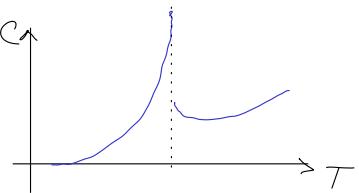
$$\beta = \frac{1}{2}, \gamma = \gamma' = 1, \delta = 3 \Leftrightarrow \text{viz výše}$$

$$\lambda = \lambda' = 0 \quad (\text{neodělili jsme})$$

- výsledek je ve srovnání s experimentem!

- krit. exp. nejsou univerzální, typicky neodpovídají kohoutkovému výře

- obecně $\lambda \neq \lambda'$ & $\gamma \neq \gamma'$: cf. "lambda bod"
o He (rehuktost \rightarrow suprarehuktost):



- selhání klasické TD souvisí s polikvantností velkých fluktuací, které jsou ve srovnání s postulátem maxima entropie;

$$\text{SF: } p(E) \propto e^{-S(E)/k_B}$$

- TD: $\langle E \rangle \leftrightarrow \max p(E)$

- pro velké fluktuace nemusí platit!

- proto měřené exponenty vycházejí vzhledem méně univerzálně!

- kritické jevy jsou příkladem fázových přechodů
II. druhu (spojké fázové přechody)

- S, Ω, h, \dots spojké mol. veličiny $\Rightarrow \ell = 0$ (latentní dep.)
- nespojitoská divergence maskávají se výškou derivacích G
- paraferromagnet, supratektik/supravodivé přechody
- změna symetrie kryšt. mořit

- pro spojké fázové přechody neplatí Clapeyronova kce
 $(\Delta S = \Delta V = 0) \Rightarrow$ je třeba jít do výšek $\tilde{\ell} \neq 0$
rozvoje $\mu(T, P)$

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1 \Rightarrow$$

$$d(\Delta \mu) = -\Delta S dT + \Delta V dP + \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P (\Delta T)^2 + \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P} \right) \Delta T \Delta P + \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T (\Delta P)^2$$

- koexistenční fáz. přechodů II. druhu $\Rightarrow \Delta \mu, \Delta S, \Delta V = 0$

$$\Rightarrow 0 = -\frac{1}{2} \frac{\Delta C_P}{T} (\Delta T)^2 + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T \Delta P + \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (\Delta P)^2 = 0 \quad / \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

$$\xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)^2 + \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\partial P}{\partial T} - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_P}{T} = 0 \quad (*)$$

- aby k tomto rovnici jednoznačně mohla být koexistenční $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{CC}$, musí mít jediné řešení

$$\Rightarrow R T \left[\frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 - \Delta C_P \left[\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] = 0 \quad \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{b}{2a}$$

$$a) \Delta C_p = \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta K_T} T_0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T} \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta K_T}} \quad (*)$$

$\Delta \alpha = 0$

$$b) K_T = \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta C_p} T_0 \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T_0 \Delta \alpha}} \quad (+) \quad \begin{array}{l} \text{Ehrenfestovy} \\ \text{konečnice} \end{array}$$

- (+) lze využít i hned ze spojitoskí: 1:

$$ds = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp = / ds = -s dT + n dp /$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p dp \quad \& \quad \Delta s = 0 :$$

$$0 = \Delta C_p - T_0 \Delta \alpha \frac{dp}{dT} \quad \checkmark$$

$$\cdot (*) \quad \sigma = \sigma(T, p) \Rightarrow d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_T dp \quad \& \quad \Delta \sigma = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta K_T} \quad \checkmark$$

- další 2 Ehrenfestovy konečnice lze odvodit ze spojitoskí $s = s(T, \sigma)$ & $s = s(\sigma, p)$
- Ehrenfestovy uce jsou používané neplatné pro spojité fazové přechody upravené krit. jenž (divergence C_p, \dots - viz uží)