

## Punkt krytyczny

Jak pamiętamy z Wykładu II, punkt krytyczny kończy krzywą współistnienia fazy ciekłej i gazowej w płaszczyźnie  $(p, T)$ , czyli ciśnienie-temperatura. Gdy  $T > T_c$  lub  $p > p_c$ , gdzie  $(p_c, T_c)$  odpowiadają punktowi krytycznemu, faza gazowa i ciekła mają tę samą gęstość i stają się nierozróżnialne. Okazuje się, że wiele różnych substancji wykazuje zaskakująco podobne własności w pobliżu punktu krytycznego. Temu zagadnieniu, w szczególności, poświęcony jest niniejszy wykład.

### Punkt krytyczny równania van der Waalsa

- Wykład III poświęcony był równaniu van der Waalsa, które ma następującą postać

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T. \quad (1)$$

$V$  jest objętością,  $N$  liczbą atomów lub molekuł (zależnie od tego czy cząstki gazu są atomami czy molekułami),  $T$  jest temperaturą mierzoną w skali bezwzględnej, a  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$  stałą Boltzmanna. Parametry  $a$  i  $b$ , które są dodatnie, charakteryzują oddziaływania, odpowiednio, przyciągające i odpychające pomiędzy molekułami w określonym gazie.

- Naszym zadaniem będzie znalezienie wartości krytycznych  $p_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ , odpowiadających punktowi krytycznemu równania van der Waalsa. Pojęcie punktu krytycznego układu doświadczającego przejścia fazowego ciec-z-gaz było omówione w Wykładzie II, a w kontekście gazu van der Waalsa w Wykładzie III.
- Rysunek 1 przedstawia izotermy równania van der Waalsa (1), czyli wykresy ciśnienia jako funkcje objętości przy stałej temperaturze tzn. funkcję

$$p(V) = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}, \quad (2)$$

przy różnych wartościach temperatury. Powyżej temperatury krytycznej  $T_c$  ciśnienie monotonicznie spada ze wzrostem objętości, natomiast poniżej tej temperatury mamy obszar ujemnej ściśliwości, gdzie ciśnienie rośnie przy wzroście objętości.

- Jeśli wyrażenie na ciśnienie (2) potraktować jako równanie (trzeciego stopnia), w którym niewiadomą jest  $V$ , wówczas, jak pokazuje Rysunek 1, równanie ma trzy pierwiastki, jeśli  $p < p_c$  oraz  $T < T_c$ . Kiedy  $p$  dąży do  $p_c$ , a  $T$  do  $T_c$ , pierwiastki zbliżają się do siebie i stają się jednym potrójnym pierwiastkiem  $V_c$  przy  $p = p_c$  i  $T = T_c$ .
- Mnożąc równanie (2) stronami przez  $(V - Nb)v^2$  otrzymujemy

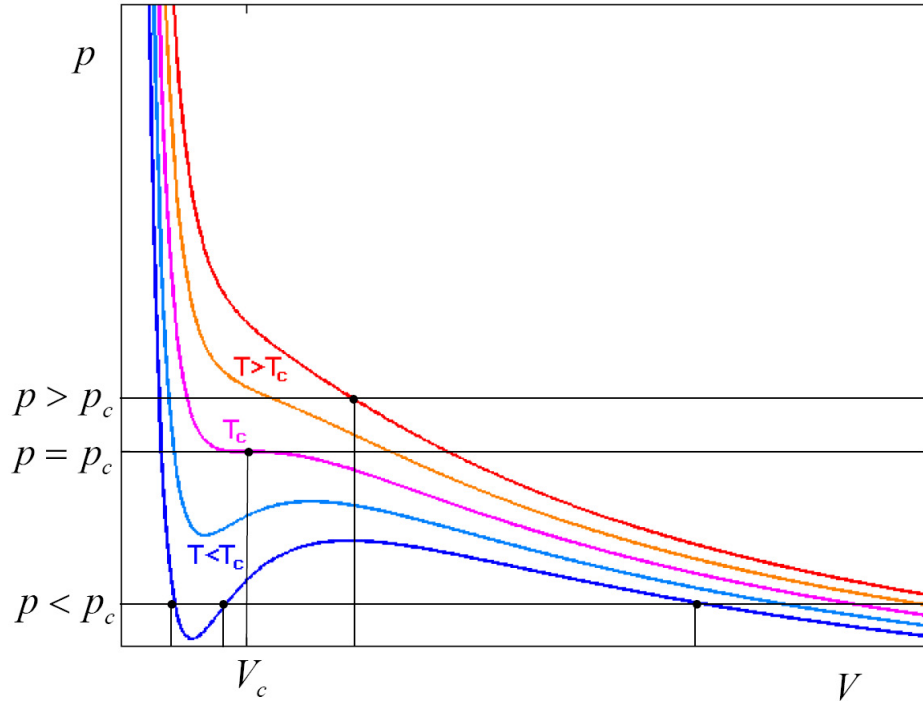
$$pV^3 - N(bp + k_B T)V^2 + aN^2V - abN^3 = 0. \quad (3)$$

Gdy  $p = p_c$  i  $T = T_c$ , postać równania nie ulega zmianie i mamy

$$p_c V^3 - N(bp_c + k_B T_c)V^2 + aN^2V - abN^3 = 0. \quad (4)$$

Skoro jednak  $V_c$  ma być wówczas pierwiastkiem potrójnym, równanie (4) powinno przyjąć postać

$$p_c(V - V_c)^3 = 0, \quad (5)$$



Rysunek 1: Izotermy równania van der Waalsa, czyli ciśnienia jako funkcje objętości przy stałej temperaturze.

co po wyliczeniu trzeciej potęgi  $(V - V_c)$  daje

$$p_c V^3 - 3p_c V_c V^2 + 3p_c V_c^2 V - p_c V_c^3 = 0. \quad (6)$$

Porównując współczynniki w równaniach (4) i (6) przy tych samych potęgach  $V$ , dostajemy trzy równania

$$N(bp_c + k_B T_c) = 3p_c V_c, \quad (7)$$

$$aN^2 = 3p_c V_c^2, \quad (8)$$

$$abN^3 = p_c V_c^3. \quad (9)$$

Rozwiązując te równania ze względu na  $p_c$ ,  $V_c$  i  $T_c$ , znajdujemy krytyczne wartości

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3bN, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}. \quad (10)$$

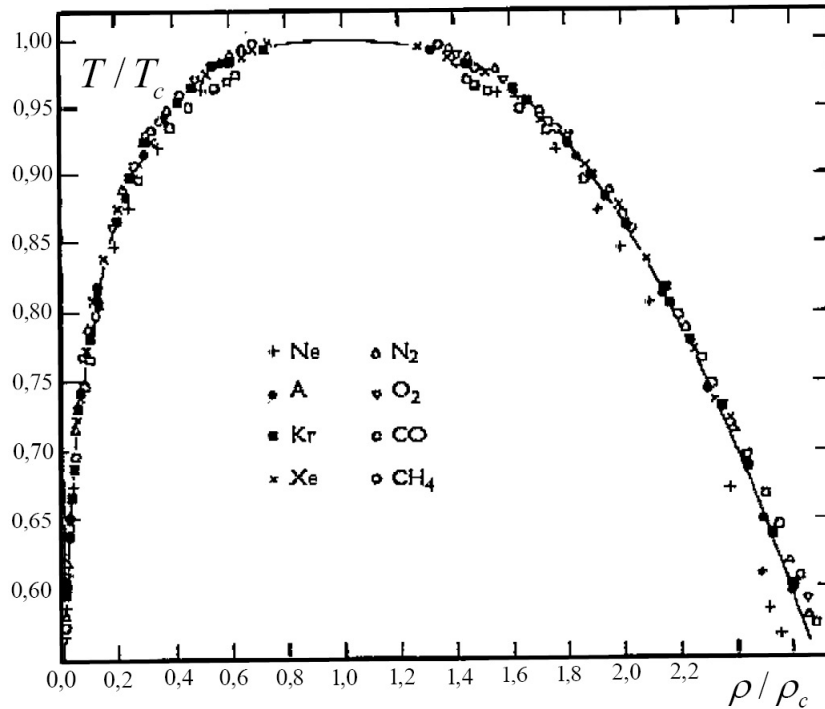
Zauważmy, że stosunek  $Nk_B T_c$  do  $p_c V_c$  wynosi

$$\frac{Nk_B T_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} \approx 2,67. \quad (11)$$

### Uniwersalna postać równania van der Waalsa

- Okazuje się, że równaniu van der Waalsa (1) można nadać uniwersalną taką samą postać dla różnych gazów, czyli niezależną od wartości parametrów  $a$  i  $b$ . Robi to się właśnie przy wykorzystaniu wartości krytycznych (10).
- Zdefiniujemy ciśnienie, objętość i temperaturę liczone w jednostkach krytycznych, czyli wprowadźmy bezwymiarowe wielkości

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}. \quad (12)$$



Rysunek 2: Krzywa ograniczająca obszar współlistnienia fazy ciekłej i gazowej, gdy temperatura i gęstość mierzone są w jednostkach wartości krytycznych.

- Podstawiając do równania van der Waalsa (1) ciśnienie, objętość i temperaturę wyrażone jako  $p = \bar{p} p_c$ ,  $V = \bar{V} V_c$  i  $T = \bar{T} T_c$ , otrzymujemy równanie

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \bar{T}, \quad (13)$$

w którym nie występują parametry  $a$  i  $b$  charakteryzujące określony gaz. A zatem równanie stanu (13) obowiązuje dla różnych gazów. Jest to szczególnym wyrazem uniwersalności zjawisk krytycznych.

- Równania stanu rozlicznych substancji wyrażone poprzez wielkości krytyczne (12) rzeczywiście wykazują uniwersalny charakter, co ilustruje Rysunek 2, na którym pokazana jest krzywa ograniczająca obszar współlistnienia fazy ciekłej i gazowej dla różnych ośmiu substancji. Zwróćmy uwagę, że stosunek gęstości wynosi

$$\frac{\rho}{\rho_c} = \frac{\frac{N}{V}}{\frac{N}{V_c}} = \frac{V_c}{V} = \frac{1}{\bar{V}}. \quad (14)$$

- Uniwersalne zachowanie wspomnianych ośmiu substancji jest szczególnie uderzające, gdy uwzględnić, że temperatury i ciśnienia krytyczne tych substancji zebrane w Tabeli 1 są całkiem różne.
- Możliwość zapisania równania van der Waalsa (1) w postaci (13) wskazuje na uniwersalny charakter równania stanu wyrażonego poprzez wielkości krytyczne (12). Jednak równanie van der Waalsa nie całkiem dobrze odpowiada rzeczywistości. Zgodnie z równaniem (11), stosunek  $\frac{Nk_B T_c}{p_c V_c}$  równy jest  $\frac{8}{3} \approx 2,67$ . Okazuje się, że dla gazów z Tabeli 1 stosunek ten wynosi ok. 3,53. Wskazuje to na przybliżony jedynie charakter równania van der Waalsa.

## Opalescencja krytyczna

- Substancje podlegające przejściu fazowemu ciec-z-gaz, które, tak jak woda, są przezroczyste powyżej i poniżej punktu krytycznego, stają się mętne w punkcie krytycznym. Zjawisko to nosi nazwę opalescencji krytycznej.
- Na gruncie mechaniki statystycznej można wyprowadzić formułę na fluktuacje gęstości

$$\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 = \frac{T}{V} \langle \rho \rangle^2 \beta_T, \quad (15)$$

gdzie  $\beta_T$  jest izotermiczną ściśliwością daną wzorem

$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (16)$$

- Izotermiczna ściśliwość mówi, jak zmienia się objętość zajmowana przez daną substancję przy wzroście ciśnienia. Ciecze wykazują bardzo niedużą ściśliwość i często się przyjmuje, że  $\beta_T = 0$ . W przypadku gazu idealnego mamy  $\beta_T = \frac{1}{T\rho}$ , zaś w obszarze koegzystencji fazy ciekłej i gazowej, gdzie  $p = \text{const}$ , mamy  $\beta_T = \infty$ .
- W punkcie krytycznym, tak jak i w obszarze koegzystencji faz, ściśliwość staje się nieskończona. Co więcej, nie występuje ciepło utajone, więc zmiany objętości nie wymagają dostarczania lub odbierania energii, potrzebnego do przekształcania jednej fazy w drugą. Sprawia to, że w punkcie krytycznym występują duże – zgodnie z formułą (15) nawet nieskończone – fluktuacje gęstości. W 1908 roku Marian Smoluchowski jako pierwszy powiązał występowanie dużych fluktuacji gęstości ze zjawiskiem opalescencji krytycznej.
- Fluktuacje gęstości sprawiają, że w układzie pojawiają się obszary o różnej gęstości. Zmiany gęstości substancji powodują z kolei zmiany współczynnika załamania światła, jeśli tylko te obszary są większe niż długość fali światła. Ponieważ promienie światła poruszają się wówczas po chaotycznych trajektoriach, obraz widziany poprzez substancję będącą w punkcie krytycznym rozmazuje się i zaciera.

Tabela 1: Temperatury i ciśnienia krytyczne różnych substancji

substancja	$T_c$ [°C]	$p_c$ [atm]
Ne	-288,7	26,9
Ar	-122,3	48,0
Kr	-63,8	54,3
Xe	16,6	58,0
N <sub>2</sub>	-14,6	58,0
O <sub>2</sub>	-118,4	50,1
CO	-140,0	34,5
CH <sub>4</sub>	-82,1	45,8