

Przemiany fazowe

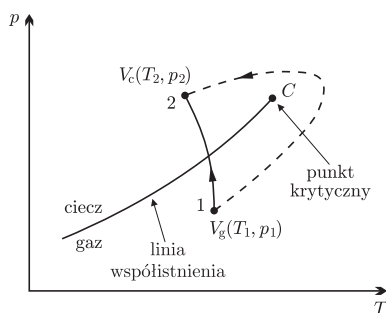
Krzysztof REJMER, Warszawa

Z przemianami fazowymi spotykamy się w wielu bardzo różnych sytuacjach, poczynając od zmian stanu skupienia substancji, z czym mamy do czynienia na co dzień, przez coraz bardziej obecny w naszym życiu świat ciekłych krystalów, a kończąc na zjawiskach tak egzotycznych z punktu widzenia zwykłego człowieka jak nadprzewodnictwo, czy kondensacja Bosego–Einsteina. Posłużymy się przykładem przemiany fazowej polegającej na zmianie stanu skupienia substancji ze stanu ciekłego do stanu lotnego, co możemy obserwować gotując wodę by potem zaparzyć herbatę. Od razu muszę ostrzec, by nie utożsamiać pojęcia stanu skupienia z termodynamiczną fazą substancji. Stanowi skupienia może odpowiadać kilka różnych faz, na przykład lód (czyli ciało stałe) posiada aż osiem różnych faz krystalicznych, różniących się symetrią kryształów. Pod pojęciem fazy rozumiemy wyodrębnioną przestrzennie część układu o jednakowych własnościach fizycznych oraz chemicznych (innych niż w pozostałych częściach). W tym właśnie sensie różne formy krystaliczne lodu są różnymi fazami tej samej substancji. Ich stabilność jest uwarunkowana przez ciśnienie i temperaturę, ponieważ układ jest jednoskładnikowy, to w zadanych warunkach termodynamicznych mogą współistnieć maksymalnie trzy fazy. Jest to wniosek z tak zwanej reguły faz Gibbsa wiążącej ze sobą liczbę składników układu s , liczbę faz f układu oraz liczbę stopni swobody tego układu n

$$n = s + 2 - f.$$

W układzie jednoskładnikowym zbudowanym z trzech faz ilość stopni swobody jest równa zero, a więc stan termodynamiczny układu odpowiada jednemu punktowi w przestrzeni stanów o określonej wartości temperatury i ciśnienia. Jest to tak zwany punkt potrójny. Wszyscy zapewne znamy punkt potrójny odpowiadający współistnieniu lodu, wody i pary wodnej, warto jednak wiedzieć, że istnieją także inne punkty potrójne, odpowiadające współistnieniu różnych form krystalicznych lodu. Gdy w układzie występują dwie fazy, istnieje tylko jeden stopień swobody, co odpowiada linii współistnienia faz, na której ciśnienie jest pewną funkcją temperatury. Jeśli zaś istnieje tylko jedna faza, przestrzeń stanów jest dwuwymiarowa. Mimo, że w ogólnym przypadku faza i stan skupienia to nie to samo, to jednak w przypadku (jednoskładnikowej) cieczy i gazu pojęcia fazy i stanu skupienia są tożsame. Faza nie musi być związana z jedną substancją, mogą istnieć fazy mieszanin różnych substancji. Na przykład istnieją ciecze, które w zależności od warunków termodynamicznych mieszają się w dowolnej proporcji lub też w ściśle określonych proporcjach. W pewnych warunkach istnieje tylko jedna faza ciekła, w innych mogą ze sobą współistnieć rozseparowane przestrzennie dwie fazy mieszaniny: bogata w pierwszy i bogata w drugi składnik.

Powróćmy jednak do przemiany fazowej ciecz-gaz. Rysunek 1 pokazuje fragment diagramu fazowego w zmiennych temperatura-ciśnienie. Punkty znajdujące się nad linią pokazaną na rysunku odpowiadają warunkom termodynamicznym, w których stabilną jest faza ciekła, punkty pod tą linią odpowiadają warunkom termodynamicznym, w których stabilną jest faza gazowa. W punktach znajdujących się na linii stabilne są obie fazy, dlatego linia ta jest nazywana linią współistnienia faz; kończy się ona w punkcie C nazywanym punktem krytycznym. Przemieszczając się z punktu 1 odpowiadającego fazie gazowej do punktu 2 odpowiadającego fazie ciekłej możemy wybrać dwie trajektorie. Pierwsza przecina linię współistnienia faz, druga okrąży punkt krytyczny. Molowa objętość substancji zmienia się w sposób ciągły tak długo, jak długo pozostajemy w obszarze odpowiadającym jednej fazie, jednak doznaje skokowej zmiany, gdy przecinamy linię współistnienia faz. Jeśli okrążamy punkt krytyczny, wtedy objętość molowa płynu nie jest funkcją analityczną temperatury i ciśnienia. Nieanalityczność ta jest związana z linią współistnienia faz, czyli z istnieniem w układzie fizycznym przemiany fazowej. Przecinaniu tej linii



Rys. 1. Diagram fazowy płynu;
— zmiana ciągła,
- - - zmiana nieciągła.

towarzyszy jeszcze jedno zjawisko, jest nim efekt cieplny. Aby odparować ciecz w warunkach odpowiadających współlistnieniu cieczy i gazu, musimy dostarczyć do niej ciepło, zostaje ono zużyte nie na podniesienie temperatury, lecz na zmianę stanu skupienia. Odwrotnie, para kondensując uwalnia ciepło. Istnienie ciepła przemiany jest związane z nieanalitycznością innej wielkości termodynamicznej, a mianowicie entropii. W miarę jak przesuwamy się wzdłuż linii współlistnienia w stronę punktu krytycznego, zarówno ciepło przemiany (a zatem różnica molowych entropii cieczy i gazu), jak też różnica objętości molowych maleją, aby w samym punkcie krytycznym zniknąć.

Przemiany fazowe opisujemy na dwóch poziomach. Pierwszy z nich to opis fenomenologiczny, z którym spotykamy się w termodynamice. Drugi opis to opis statystyczny; jego istotą jest próba wyprowadzenia termodynamiki z własności mikroskopowych układu złożonego z ogromnej liczby oddziałujących cząsteczek. Termodynamika dzieli Wszechświat na interesujący nas makroskopowy układ oraz całą resztę, którą nazywamy otoczeniem. Na układ nałożone są więzy określające jego oddziaływanie z otoczeniem; więzy te nazywamy ściankami. Jeśli układ nie oddziałuje z otoczeniem, mówimy, że jest izolowany. Ścianki nazywamy adiabatycznymi, jeśli uniemożliwiają przepływ ciepła, lub diatermicznymi, jeśli pozwalają na przepływ ciepła. Ścianki nazywamy przepuszczalnymi oraz półprzepuszczalnymi, jeśli przepuszczają wszelką materię lub tylko jakiś wybrany rodzaj substancji. Ścianki mogą być ruchome lub nieruchome, co oznacza że umożliwiają lub uniemożliwiają wykonanie nad układem pracy mechanicznej (objętościowej, to znaczy takiej, która jest związana ze zmianą jego objętości); dla prostoty zakładamy, że ścianki są sztywne. Ścianki mogą mieć kilka własności jednocześnie, na przykład mogą być diatermiczne i ruchome, jednak niektóre własności się wykluczają, na przykład ścianki nie mogą być jednocześnie adiabatyczne i przepuszczalne. Będą nas interesowały stany równowagi układu termodynamicznego, to znaczy takie stany, w których makroskopowe parametry opisujące układ nie zmieniają się w czasie i w układzie nie ma systematycznych przepływów. O układzie termodynamicznym zakładamy, że jest jednorodny, lub złożony z jednorodnych podukładów (ta druga sytuacja ma miejsce na przykład w przypadku współlistnienia cieczy i jej pary). Parametry opisujące stan równowagi układu możemy podzielić na ekstensywne, to znaczy proporcjonalne do wielkości (pod)układu (na przykład objętość V , energia wewnętrzna U , liczby moli N_1, N_2, \dots, N_r poszczególnych składników, całkowita magnetyzacja (pod)układu \vec{M} itp.), oraz intensywne, to znaczy takie, które nie zależą od wielkości (pod)układu (na przykład ciśnienie p , czy temperatura T). Przez procesy termodynamiczne rozumiemy zmiany w układzie przeprowadzające układ ze stanu równowagi do stanu równowagi, przy czym stany pośrednie nie muszą być stanami równowagowymi. Jeśli jednak układ przechodzi przez continuum stanów równowagi (co jest możliwe, jeśli proces przebiega powoli), mówimy o procesie quasistatycznym lub odwracalnym (gotowanie wody w czajniku nie odpowiada tej sytuacji). Istnieje kilka podstawowych i uniwersalnych praw przyrody nazywanych zasadami termodynamiki, opisujących własności układów termodynamicznych. Dla nas podstawowe znaczenie ma druga zasada termodynamiki, którą sformułujemy jako zagadnienie wariacyjne.

Druga zasada termodynamiki

Wyobraźmy sobie układ izolowany, złożony z dwóch podukładów, będący w stanie równowagi. Każdy z podukładów ma swoją objętość V_i , swoją energię wewnętrzną U_i i liczbę moli zawartej w nim substancji N_i (dla prostoty zakładamy, że układ jest jednoskładnikowy); $i = 1, 2$. Podukłady są oddzielone od siebie ścianką nieruchomą i adiabatyczną. Jeśli osłabimy więzy, na przykład zastąpimy je ścianką nieruchomą i nieprzepuszczalną, ale diatermiczną, umożliwiającą wymianę energii poprzez przepływ ciepła, wtedy w ogólnym przypadku układ nie będzie już w stanie równowagi; zacznie relaksować do nowego stanu równowagi. Całkowita energia układu jest taka sama, jednak w nowej sytuacji inny jest podział energii pomiędzy oba

podukłady. Druga zasada termodynamiki odpowiada na pytanie jak znaleźć ten nowy stan równowagi. Mówi ona, że istnieje funkcja stanu S (będąca funkcją ekstensywnych parametrów opisujących układ) nazywana entropią o następujących własnościach:

1) Entropia jest wielkością addytywną (a zatem entropia jest ekstensywna), to znaczy entropia całego układu jest sumą entropii podukładów. Entropia podukładu jest kanonicznie funkcją jego energii wewnętrznej, objętości i liczby moli składników (ewentualnie innych wielkości, jeśli układ dodatkowo ma własności magnetyczne, elektryczne czy jeszcze jakieś inne).

2) Entropia jest rosnącą funkcją energii wewnętrznej. Trzeba zaznaczyć, że jest to słuszne w przypadku fizyki klasycznej, w niektórych układach kwantowych istnieje możliwość wystąpienia niemonotonicznej zależności entropii od energii wewnętrznej, to jednak dotyczy specyficznych stanów układu, które można wytworzyć w laboratorium, a które spontanicznie w naturze nie występują. Takimi przypadkami nie będziemy się zajmować.

3) Stany równowagi w układzie z pierwotnymi więzami różnią się między sobą podziałem energii wewnętrznej, objętości i liczby moli między podukłady. Ponieważ układ jest izolowany, zachodzi:

$$(1) \quad U = U_1 + U_2 = \text{const}, \quad V = V_1 + V_2 = \text{const}, \quad N = N_1 + N_2 = \text{const},$$

Po osłabieniu więzów ten podział ulega zmianie. Druga zasada termodynamiki mówi, że nowy stan równowagi jest tym spośród stanów równowagi układu z pierwotnymi więzami, który w nowej sytuacji (to znaczy przy osłabionych więzach) maksymalizuje entropię. A więc w naszym przypadku, gdy ściankę adiabatyczną i nieruchomą zastąpiliśmy ścianką diatermiczną i nieruchomą, szukamy maksimum funkcji

$$(2) \quad S_1(U'_1, V_1, N_1) + S_2(U'_2, V_2, N_2),$$

przy nałożonych na układ więzach

$$(3) \quad U'_1 + U'_2 = U = \text{const}.$$

Prowadzi to do równania

$$(4) \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} (U'_1, V_1, N_1) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} (U'_2, V_2, N_2).$$

Pochodna entropii względem energii wewnętrznej przy ustalonych pozostałych parametrach ekstensywnych

$$(5) \quad \frac{1}{T} (U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$$

wyznacza funkcję $T(U, V, N)$, którą nazywamy temperaturą absolutną układu.

Posiada ona wszystkie oczekiwane własności temperatury empirycznej. Wniosek, jaki płynie z drugiej zasady termodynamiki, jest następujący: jeśli dwa podukłady znajdują się w równowadze cieplnej (czyli ustał między nimi przepływ ciepła), ich temperatury absolutne są sobie równe

$$(6) \quad T_1(U'_1, V_1, N_1) = T_2(U'_2, V_2, N_2).$$

4) Entropia jest ciągłą i różniczkowalną funkcją swoich zmiennych w każdym podzbiórze swojej dziedziny odpowiadającym istnieniu w układzie jednej fazy, na granicy między fazami mogą istnieć nieciągłości entropii lub jej pochodnych.

Tyle mówi druga zasada termodynamiki sformułowana jako zagadnienie wariacyjne (tak zwane sformułowanie Callena). Wszystkie historyczne sformułowania drugiej zasady, na przykład sformułowania Clausiusa, Kelvina czy Caratheodory'ego można wyprowadzić z zasady maksimum. Druga zasada termodynamiki nie mówi jak obliczyć entropię. Postać tej funkcji możemy znaleźć (dla danego układu) na przykład fenomenologicznie, a więc na podstawie danych doświadczalnych, albo wyprowadzić ją metodami fizyki statystycznej ze znajomości oddziaływań międzycząsteczkowych; mówiąc *możemy* mam na myśli ogólną zasadę postępowania, nie zaś nasze – zwykle zbyt skromne – możliwości rachunkowe. Ścisłe wyprowadzenie metodami fizyki statystycznej wzoru opisującego entropię układu, poza prostymi przypadkami, jest zadaniem bardzo trudnym.

Jeszcze bardziej osłabiając narzucone na układ więzy, zastępując nieruchomą i diatermiczną ściankę ścianką ruchomą i przepuszczalną, która umożliwia zmiany podziału pomiędzy podukłady nie tylko energii, ale również objętości i liczby moli, otrzymujemy dodatkowe warunki:

$$(7) \quad \frac{p_1}{T_1}(U'_1, V'_1, N'_1) = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1}(U'_1, V'_1, N'_1) = \\ = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2}(U'_2, V'_2, N'_2) = \frac{p_2}{T_2}(U'_2, V'_2, N'_2),$$

oraz

$$(8) \quad \frac{\mu_1}{T_1}(U'_1, V'_1, N'_1) = - \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1}(U'_1, V'_1, N'_1) = \\ = - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2}(U'_2, V'_2, N'_2) = \frac{\mu_2}{T_2}(U'_2, V'_2, N'_2).$$

Wielkość $p(U, V, N)$ jest mechanicznym ciśnieniem w podukładzie, natomiast $\mu(U, V, N)$ jest nową wielkością, która nosi nazwę potencjału chemicznego. Tak więc pełna równowaga cieplna, mechaniczna i chemiczna w układzie z więzami zadanymi przez ściankę ruchomą i przepuszczalną zadana jest przez warunek jednakowych temperatur, jednakowych ciśnień i jednakowych potencjałów chemicznych obu podukładów. Jeśli w miejscu ścianki ruchomej i przepuszczalnej umieścimy powierzchnię rozdziału faz, warunek równowagi nie ulegnie zmianie. Przy okazji odnotujmy fakt, że parametry zdefiniowane przez pochodną wielkości ekstensywnej względem innej wielkości ekstensywnej są intensywne. Równanie

$$(9) \quad S = S(U, V, N)$$

nosi nazwę równania podstawowego (lub fundamentalnego) w reprezentacji entropii; z punktu widzenia termodynamiki zawiera ono maksymalną wiedzę o układzie makroskopowym. Równanie podstawowe często zadaje się w postaci różniczkowej

$$(10) \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T}.$$

Musimy przy tym znać tak zwane równania stanu, to znaczy dwie funkcje $T(U, V, N)$ oraz $p(U, V, N)$. Funkcja $\mu(U, V, N)$ nie jest niezależna od pozostałych, znając dwie poprzednie, posługując się twierdzeniem Eulera o funkcjach jednorodnych, możemy wyznaczyć potencjał chemiczny. Ponieważ entropia jest rosnącą funkcją energii wewnętrznej, równanie podstawowe można przekształcić do postaci:

$$(11) \quad U = U(S, V, N)$$

lub

$$(12) \quad dU = TdS - pdV + \mu dN,$$

gdzie tym razem równania stanu przyjmują postać funkcji $T(S, V, N)$ i $p(S, V, N)$. Jest to tak zwana reprezentacja energii równania podstawowego, która zawiera dokładnie tę samą informację o układzie, jaka jest zawarta w reprezentacji entropii, w szczególności nasze wcześniejsze wnioski dotyczące równości temperatury, ciśnienia i potencjału chemicznego w stanie równowagi cieplnej, mechanicznej i chemicznej podukładów pozostają słuszne, jedynie kanoniczny zestaw zmiennych, od których one zależą, jest inny.

Posługiwanie się reprezentacją entropii lub energii jest z wielu przyczyn niewygodne, między innymi dlatego, że parametry ekstensywne na ogół są trudne do mierzenia (szczególnie entropia), a także dlatego, że zazwyczaj w eksperymencie ustalamy wartości parametrów intensywnych, takich jak ciśnienie lub (i) temperatura. Oczywiście zawsze można entropię czy energię wewnętrzną zapisać jako funkcję parametrów stanu innych niż kanoniczne, na przykład T , p i N . Niestety, okazuje się, że nie jest to równoważne równaniu podstawowemu; wybierając inne zmienne część informacji zawartej w równaniu podstawowym tracimy. Możemy jednak wprowadzić tak zwane potencjały termodynamiczne (w przypadku reprezentacji energii wewnętrznej) lub funkcje

Massieu (w przypadku reprezentacji entropii). Są to wielkości ekstensywne, które kanonicznie zależą od innych zmiennych niż energia wewnętrzna czy entropia, zawierające dokładnie tę samą informację, jaka jest zapisana w omówionych reprezentacjach równania podstawowego. Przejście do tych nowych reprezentacji nosi nazwę transformacji Legendre'a. Nie będziemy jej tutaj opisywać.

W naszym przypadku przydatna jest tak zwana funkcja Gibbsa (zwana także energią swobodną Gibbsa) $G(T, p, N)$, która zadaje równanie podstawowe w zmiennych wygodnych przy analizie przemian fazowych. W postaci różniczkowej reprezentacja ta wygląda następująco:

$$(13) \quad dG = -S(T, p, N)dT + V(T, p, N)dp + \mu(T, p, N)dN,$$

przy czym równania stanu zadane są jako funkcje

$$(14) \quad S(T, p, N), V(T, p, N).$$

Potencjał chemiczny jako funkcja T , p i N ma interpretację molowej funkcji Gibbsa (jako wielkość intensywna w rzeczywistości nie zależy od N)

$$(15) \quad \mu(T, p) = \frac{G(T, p, N)}{N},$$

i spełnia równanie (nazywane równaniem Gibbsa-Duhema)

$$(16) \quad d\mu = -s(T, p)dT + v(T, p)dp,$$

gdzie $s = \frac{S}{N}$ oraz $v = \frac{V}{N}$ są entropią molową oraz objętością molową substancji. Mają one interpretację pochodnych potencjału chemicznego

$$(17) \quad s(T, p) = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, v(T, p) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T.$$

Ponieważ równowaga faz wymaga równości temperatur, ciśnień i potencjałów chemicznych współistniejących faz, otrzymujemy równanie

$$(18) \quad \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p),$$

gdzie indeksy 1 i 2 odnoszą się do dwóch współistniejących faz. Powyższe równanie implícite zadaje na płaszczyźnie (T, p) krzywą $p_0(T)$ współistnienia faz 1 i 2. Różniczkując równanie (18) wzdłuż krzywej współistnienia faz otrzymujemy

$$(19) \quad \left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \right] dp = 0;$$

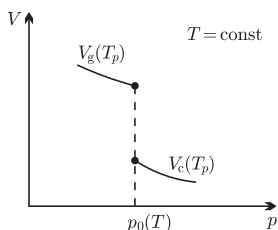
wyrażenie w pierwszym nawiasie kwadratowym jest równe różnicy molowych entropii współistniejących faz $-(s_2 - s_1) = \frac{q}{T}$, gdzie q jest molowym ciepłem przemiany; wyrażenie w drugim nawiasie kwadratowym jest różnicą objętości molowych współistniejących faz $v_2 - v_1$. Jeśli są to wielkości niezerowe (a tak jest na przykład dla wrzenia cieczy lub skraplania pary poza punktem krytycznym), otrzymujemy równanie Clapeyrona-Clausiusa

$$(20) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}.$$

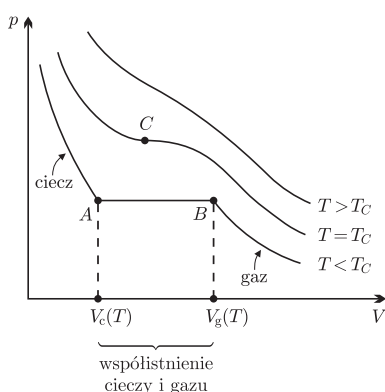
Gdybyśmy znali zależności entropii i objętości molowych od temperatury i ciśnienia, moglibyśmy rozwiązać równanie różniczkowe i w ten sposób znaleźć kształt krzywej współistnienia faz. Własności potencjału chemicznego są podstawą klasyfikacji przemian fazowych.

Klasyfikacja przemian fazowych

Historycznie pierwszą klasyfikacją przemian fazowych była *klasyfikacja Ehrenfesta*. Zgodnie z nią przemianę fazową nazywamy przemianą n -tego rodzaju, jeśli wszystkie pochodne potencjału chemicznego aż do rzędu $n - 1$ włącznie są ciągłe, natomiast pochodna rzędu n doznaje skończonego skoku (wystarczy, by była to tylko jedna z pochodnych cząstkowych rzędu n). Zgodnie z tym co powiedzieliśmy, takie przemiany jak wrzenie cieczy (skraplanie pary) poza punktem krytycznym, a także topnienie ciała stałego (krzepnięcie cieczy), sublimacja (resublimacja), są przemianami pierwszego rodzaju. Niestety ta klasyfikacja jest nieco nieadekwatna – o ile znamy wiele przemian fazowych pierwszego rodzaju, o tyle znamy tylko jedną przemianę fazową drugiego rodzaju: jest to przemiana pomiędzy stanem normalnym



Rys. 2. Zmiana objętości molowej plynu w przemianie izotermicznej $T = \text{const}$ ($T < T_C$). $p_0(T)$ jest punktem na linii współlistnienia ciecz-gaz.



Rys. 3. Izotermy dla plynu. C to punkt krytyczny.

i nadprzewodzącym w zerowym polu magnetycznym (w temperaturze krytycznej) dla nadprzewodników pierwszego rodzaju. Punkt krytyczny kończący linię współlistnienia ciecz-gaz nie mieści się w tej klasyfikacji; co prawda potencjał chemiczny i jego pierwsza pochodna są w punkcie krytycznym ciągłe, jednak jego druga pochodna (która określa takie wielkości fizyczne jak ściśliwość izotermiczna czy ciepło molowe) jest w punkcie krytycznym rozbieżna. Pomimo różnych propozycji klasyfikacji przyjęto bardzo ogólną *klasyfikację Landaua*, zgodnie z którą przemiany fazowe dzielimy na przemiany pierwszego rodzaju w sensie Ehrenfesta, oraz przemiany ciągłe; do tej grupy należą wszystkie pozostałe, to znaczy takie, w których pierwsza pochodna potencjału chemicznego jest ciągła.

Izotermy plynu jednoskładnikowego

Rysunek 3 przedstawia trzy rzeczywiste izotermy plynu odpowiadające temperaturze odpowiednio wyższej od krytycznej, krytycznej i niższej od krytycznej. Pierwsze dwie posiadają punkt przegięcia, przy czym dla temperatury krytycznej znika nie tylko druga, ale także pierwsza pochodna ciśnienia względem objętości przy ustalonej temperaturze. Punkt przegięcia izotermy krytycznej (punkt C) jest punktem krytycznym. Znikanie pierwszej pochodnej ciśnienia względem objętości oznacza rozbieżność ściśliwości izotermicznej substancji w punkcie krytycznym. Izoterma podkrytyczna składa się z trzech części: gałęzi odpowiadającej stanowi ciekłemu (mała objętość molowa), gałęzi odpowiadającej stanowi gazowemu (duża objętość molowa), oraz poziomego odcinka łączącego te gałęzie odpowiadającego współlistnieniu fazy ciekłej i gazowej. Objętości molowe $v_c(T)$ i $v_g(T)$ w punktach A i B są objętościami molowymi faz istniejących w temperaturze T . Punkt A jest ostatnim punktem „gałęzi ciekłej”, jesteśmy już na linii współlistnienia faz, ale cała substancja jest jeszcze w fazie ciekłej. Punkt B jest pierwszym punktem „gałęzi gazowej”, jesteśmy jeszcze na linii współlistnienia, ale cała substancja jest już w fazie gazowej. W stanach pośrednich, leżących na poziomym odcinku substancja częściowo jest w stanie ciekłym, a częściowo w stanie gazowym. Objętość molowa substancji jest dana wzorem $v = xv_g(T) + (1-x)v_c(T)$, gdzie $x = \frac{N_g}{N}$ jest ułamkiem molowym gazu (N i N_g oznaczają całkowitą liczbę moli substancji oraz liczbę moli w fazie gazowej). Na tym fragmencie izotermy ściskanie substancji nie prowadzi do wzrostu ciśnienia, ale do zwiększenia liczby moli fazy ciekłej kosztem liczby moli fazy gazowej. Widzimy, że przemiana fazowa oznacza nieanalityczność izotermy układu.

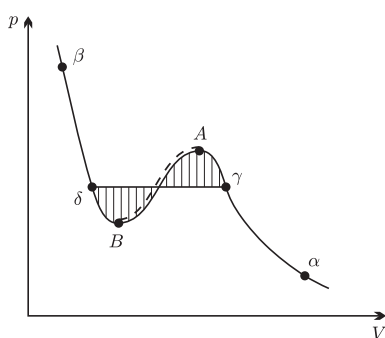
Powyższe własności można jakościowo modelować posługując się równaniem stanu van der Waalsa:

$$(21) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

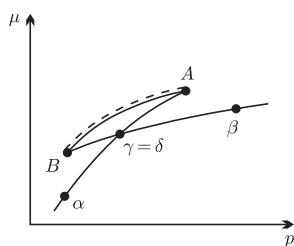
gdzie a , b są dodatnimi stałymi. Stała a określa poprawkę do ciśnienia wewnętrznego pochodzącą od oddziaływań międzycząsteczkowych (p jest ciśnieniem jakie substancja wywiera na ścianki naczynia, w którym jest zamknięta). Stała b jest związana ze skończoną objętością cząsteczek, dla pojedynczej cząsteczki nie cała objętość naczynia jest dostępna. Niestety, równanie van der Waalsa ma dużą wadę. Na rysunku 4 przerywaną linią zaznaczono część podkrytycznej izotermy o dodatnim nachyleniu. Oznacza to, że na tym fragmencie izotermy van der Waalsa ściśliwość izotermiczna jest ujemna

$$(22) \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0.$$

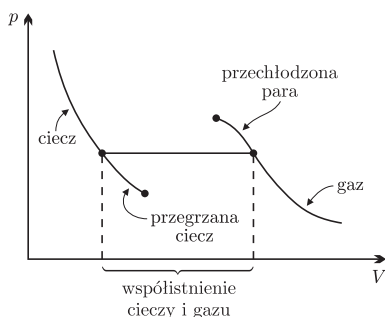
Jest to bardzo poważna wada równania van der Waalsa. Jednym z warunków stabilności materii jest dodatniość ściśliwości izotermicznej. Ujemna wartość oznaczałaby, że materia ma tendencję do zapadania się, nastąpiłby wtedy kolaps. Ten fragment izotermy van der Waalsa jest niefizyczny. Izoterma van der Waalsa nie zawiera także poziomego odcinka odpowiadającego współlistnieniu faz. Musimy ją zatem „poprawić”, wbudowując w nią ten odcinek. Chwilowo nie wiemy jak to zrobić; gdzie należy umieścić punkty δ i γ . Zanim na to pytanie odpowiemy, zauważmy, że pozostały dwa fragmenty γA oraz δB ,



Rys. 4. Izoterma (podkrytyczna $T < T_C$) dla plynu van der Waalsa wraz z konstrukcją Maxwella. Zakresowane pola powierzchni są równe.



Rys. 5. Potencjał chemiczny dla płynu van der Waalsa.



Rys. 6. Pełny diagram fazowy dla płynu (przemiana 1-go rodzaju) wraz ze stanami niestabilnymi.

które wystają nad (pod) ten prostoliniowy odcinek, a które są fizyczne w tym sensie, że ściśliwość izotermiczna jest na tych liniach dodatnia. Możemy je zinterpretować jako stany metastabilne: przegrzaną cieczą (δB) i przechłodzoną (przesyconą) parę (γA). Powróćmy teraz do pytania, gdzie należy wbudować prostoliniowy odcinek izotermy? Pamiętamy, że na linii współlistnienia potencjały chemiczne cieczy i gazu muszą być jednakowe ($\mu_c = \mu_g$), natomiast z równania Gibbsa-Duchema wynika, że wzdłuż izotermy różniczka potencjału chemicznego substancji jest równa $d\mu = vdp$. Całkując różniczkę potencjału chemicznego względem ciśnienia wzdłuż izotermy van der Waalsa (tej „nie poprawionej”) od punktu α odpowiadającego fazie gazowej, do punktu β odpowiadającego fazie ciekłej, przechodząc przy tym przez punkty γ, A, B, δ otrzymujemy wykres przedstawiony na rysunku 5. Linia przerywana odpowiada niefizycznemu fragmentowi izotermy van der Waalsa, a więc odrzucamy ją. Wykres potencjału chemicznego składa się z dwóch linii przecinających się pod niezerowym kątem. Ten punkt przecięcia odpowiada współlistnieniu faz (równość potencjałów chemicznych). Zauważmy, że na tym wykresie cały prostoliniowy odcinek izotermy zredukowany jest do punktu. Różnica nachyleń obu części wykresu w punkcie ich przecięcia odpowiada różnicy objętości molowych współlistniejących faz. Przedłużenia obu gałęzi potencjału chemicznego poza punkt przecięcia – jak łatwo się domyślić odpowiadają stanom metastabilnym. Warunek jednakowych wartości potencjału chemicznego w punktach γ i δ oznacza, że pola powierzchni zakreskowane na rysunku 4 są jednakowe. Jest to tak zwana konstrukcja Maxwella, która w poglądowy, geometryczny sposób określa jak zmodyfikować izotermy van der Waalsa. Porzucimy teraz opis fenomenologiczny, by popatrzeć na problem z mikroskopowego punktu widzenia.

Fizyka statystyczna

Fizyka statystyczna podaje szereg przepisów na znalezienie równania fundamentalnego, w układzie wielu oddziałujących cząsteczek. Podstawowym pojęciem jest pojęcie zespołu statystycznego. Jest to zespół jednakowych układów znajdujących się w tym samym stanie makroskopowym, określonym przez kilka parametrów makroskopowych, różniących się stanem mikroskopowym. W przypadku klasycznym, do którego się ograniczymy, stan mikroskopowy jest zadany przez położenia (p, q) i pędy wszystkich cząsteczek, jest to $6N$ parametrów (w fizyce statystycznej symbolem N oznaczamy nie jak w termodynamice liczbę moli w układzie, ale liczbę cząsteczek). Stanom mikroskopowym zgodnym ze stanem makroskopowym przypisujemy gęstość prawdopodobieństwa $\rho(q, p)$, w sposób zależny od tego, jak został scharakteryzowany stan makroskopowy układu. Wielkości mierzone w eksperymencie odpowiadają średniej po zespole funkcji zadanych na stanach mikroskopowych, na przykład energia wewnętrzna U jest średnią wartością hamiltonianu $H(q, p)$ opisującego energię mikrostanu

$$(23) \quad U = \int d\Gamma \rho(q, p) H(q, p).$$

O hamiltonianie zakładamy, że ma następującą postać

$$(24) \quad H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi(q_{ij}),$$

gdzie m jest masą cząsteczki, a $\varphi(q_{ij})$ potencjałem oddziaływania i -tej cząsteczki z cząsteczką j -tą. Hamiltonian jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej układu, zakładamy przy tym jedynie oddziaływania dwuciałowe. Miara $d\Gamma$ na przestrzeni fazowej jest zadana przez

$$(25) \quad d\Gamma = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!}.$$

W powyższym wzorze h oznacza stałą Plancka. Jest to obiekt ze świata rządzonego prawami kwantowymi. Jego obecność podyktowana jest dwoma względami: (i) chcemy by miara na przestrzeni fazowej była bezwymiarowa, jednak w fizyce klasycznej nie dysponujemy stałą o wymiarze takim samym jak wymiar iloczynu pędu i położenia; (ii) chcemy by nasze wyniki zgadzały

się z granicą klasyczną wyrażenia kwantowego. Bardziej fundamentalny charakter ma czynnik $N!$, opisujący liczbę wszystkich permutacji N cząsteczek. W fizyce klasycznej jednakowe cząsteczki są a priori rozróżnialne. Inaczej jest jednak w fizyce kwantowej, jednakowe cząsteczki są a priori nierozróżnialne. Nawet gdy zajmujemy się klasyczną fizyką statystyczną, musimy uwzględnić ten ślad kwantowej natury świata, w przeciwnym przypadku pojawiają się paradoksy uniemożliwiające konsekwentne zbudowanie teorii. Czynnika $N!$ nie wprowadzamy do miary tylko wtedy, gdy w teorii kwantowej cząsteczki są mimo wszystko rozróżnialne, na przykład są to atomy ciała stałego drgające wokół swoich ustalonych (każdy wokół innego) położenia równowagi. W tym, co powiedzieliśmy tkwi pewne oszustwo. Wielkość mierzona w eksperymencie jest w rzeczywistości średnią po (długim w skali mikroskopowej) czasie, nie zaś średnią po zespole statystycznym. Przyjmijmy założenie, że obie średnie są jednakowe. Jest to bardzo nietrywialny problem (zagadnienie ergodyczności), którego tutaj nie będziemy dyskutować.

Na nasze potrzeby wystarczy znajomość dwóch zespołów statystycznych: tak zwanego zespołu kanonicznego oraz wielkiego zespołu kanonicznego. Zespół kanoniczny opisuje układ o zadanej objętości V i liczbie cząsteczek N , będący w równowadze cieplnej z termostatem o temperaturze T . Te trzy parametry określają stan makroskopowy układu. Gęstość prawdopodobieństwa dla mikrostanów zadana jest w zespole kanonicznym wzorem

$$(26) \quad \rho(q, p) = \frac{1}{Q(T, V, N)} e^{-\beta H(q, p)},$$

gdzie $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (k_B jest stałą Boltzmanna służącą do przeliczania Kelwinów, w których mierzymy temperaturę na jednostki energii; dzięki niej argument funkcji wykładniczej jest bezwymiarowy), natomiast wielkość

$$(27) \quad Q(T, V, N) = \int d\Gamma e^{-\beta H(q, p)},$$

nosi nazwę sumy statystycznej. Zadaje ona potencjał termodynamiczny $F(T, V, N)$ nazywany energią swobodną Helmholtza w następujący sposób

$$(28) \quad Q(T, V, N) = e^{-\beta F(T, V, N)},$$

czyli

$$(29) \quad F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N).$$

Wielki zespół kanoniczny opisuje układ o objętości V będący w kontakcie cieplnym i chemicznym ze zbiornikiem cząsteczek o temperaturze T i potencjale chemicznym μ , te trzy wielkości określają stan makroskopowy układu. W tym przypadku zmiennymi losowymi są nie tylko położenia i pędy cząsteczek, ale także ich liczba w układzie. Rozkład prawdopodobieństwa w wielkim zespole kanonicznym zadany jest następująco

$$(30) \quad \rho(N, q, p) = \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} e^{\beta(N\mu - H_N(q_N, p_N))},$$

gdzie $H_N(q_N, p_N)$ jest hamiltonianem opisującym układ N cząsteczek.

Wygodnie jest zamiast μ posługiwać się wielkością $z = \exp(\beta\mu)$. Nosi ona nazwę aktywności chemicznej. Wielka suma statystyczna Ξ zadana jest równaniem

$$(31) \quad \Xi(T, V, z) = \sum_{i=0}^{\infty} z^i Q(T, V, i),$$

gdzie $Q(T, V, N)$ jest sumą statystyczną układu zawierającego N cząsteczek, przy czym z definicji $Q(T, V, 0) = 1$. Wielka suma statystyczna zadaje tak zwany wielki potencjał termodynamiczny

$$(32) \quad \Omega(T, V, z) = -k_B T \ln \Xi(T, V, z),$$

jest to równanie podstawowe wyrażone w zmiennych T, V, z . Makroskopowe własności układu opisują równania

$$(33) \quad \beta p = \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, z),$$

$$(34) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z) \right)_{T, V}.$$

Jest to uwikłany sposób zadania równania stanu. Gdyby udało się drugie z powyższych równań odwrócić znajdując aktywność jako funkcję temperatury i objętości właściwej v , moglibyśmy podstawić ją do pierwszego z równań otrzymując w ten sposób ciśnienie jako funkcję T i v , czyli równanie stanu. W dalszej dyskusji będzie nam potrzebne jeszcze jedno równanie opisujące fluktuacje liczby cząsteczek w układzie:

$$(35) \quad \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \left[z \left(\frac{\partial}{\partial z} \Xi(T, V, z) \right)_{T, V} \right] = \frac{1}{V} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{k_B T}{v^2} \kappa_T > 0,$$

gdzie symbol $\langle \cdot \rangle$ oznacza średniowanie po zespole. Z powyższego wzoru wynika, że wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest rosnącą funkcją aktywności, (z jest liczbą dodatnią). Zanim przejdziemy do dalszej analizy, musimy wprowadzić ważne pojęcie granicy termodynamicznej.

Granica termodynamiczna

Jeśli będziemy rozważać skończony układ, to otrzymany w ramach opisanego formalizmu potencjał termodynamiczny nie jest – dokładnie rzecz biorąc – wielkością ekstensywną. Ekstensywny jest dominujący wyraz, jednak potencjał termodynamiczny zawiera także poprawki zaniedbywalne w porównaniu z wyrazem dominującym, gdy wielkość układu dąży do nieskończoności. Zdefiniujemy na przykładzie zespołu kanonicznego energię swobodną Helmholtza na jedną cząsteczkę

$$(36) \quad f(T, v) = \lim_{\infty} \frac{F(T, V, N)}{N},$$

symbol \lim_{∞} oznacza, że przechodzimy do granicy nieskończenie wielkiego układu trzymając stałą objętość przypadającą na cząsteczkę $v = \frac{V}{N}$; dodatkowo w taki sposób, że pole powierzchni układu rośnie nie szybciej niż $V^{\frac{2}{3}}$, czyli rozmiary układu rosną mniej więcej jednakowo we wszystkich kierunkach; wykluczone jest zwiększanie rozmiarów układu tylko w jednym kierunku, wtedy układ wciąż odczuwałby istnienie brzegu w kierunkach prostopadłych do tego, w którym rozmiary układu rosną. Podobnie definiujemy granicę termodynamiczną w innych zespołach, zwiększamy rozmiary układu do nieskończoności równomiernie we wszystkich kierunkach (inaczej mówiąc skalujemy układ) trzymając ustalone wartości gęstości ekstensywnych parametrów opisujących ten układ. Ma to wielorakie znaczenie. Po pierwsze, w ten sposób uwalniamy się od niejednorodności wywołanych obecnością brzegów układu; wyławiamy jedynie jego objętościowe własności. Po drugie, otrzymujemy ściśle ekstensywne potencjały termodynamiczne, w przypadku zespołu kanonicznego definiujemy objętościowy wkład do energii swobodnej Helmholtza $F_{obj}(T, V, n)$ jako $Nf(T, v)$. Po trzecie różne zespoły statystyczne są sobie równoważne w granicy termodynamicznej. Po czwarte dopiero w granicy termodynamicznej pojawiają się nieanalityczności potencjałów termodynamicznych. Często można usłyszeć żargonowy zwrot: *w skończonych układach nie ma przemian fazowych*. Nie należy go traktować dosłownie, wie o tym każdy, kto choć raz zagotował czajnik wody. Należy go rozumieć w ten sposób, że w opisie teoretycznym przemian fazowych, charakterystyczne dla nich nieanalityczności potencjałów termodynamicznych wyprowadzonych na poziomie mikroskopowym z oddziaływań międzycząsteczkowych pojawiają się dopiero w granicy termodynamicznej. Popatrzmy na równania (33,4). Jeśli przyjmiemy, że cząsteczki mają twardy rdzeń (to znaczy niezerową objętość), w skończonej objętości mieści się skończona liczba cząsteczek. W takiej sytuacji wielka suma statystyczna jest wielomianem zmiennej z , a wtedy βp oraz $\frac{1}{v}$ są analitycznymi funkcjami aktywności, tak więc ciśnienie jest analityczną funkcją objętości v ; na tym poziomie wcale nie widać istnienia przemiany fazowej.

Subtelnym problemem jest samo istnienie granicy termodynamicznej. Na przykład dla oddziaływań elektrostatycznych (o ile nie pojawia się zjawisko ekranowania) czy oddziaływań grawitacyjnych ta granica nie istnieje. Nie będziemy tutaj dyskutować problemu istnienia granicy termodynamicznej; dość, że dla oddziaływań krótkozasięgowych z twardym rdzeniem ta granica na pewno

istnieje. Zapiszmy równania (33,4) w granicy termodynamicznej

$$(37) \quad \beta p = \lim_{\infty} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, z) \right],$$

$$(38) \quad \frac{1}{v} = \lim_{\infty} \left[\frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z) \right]_{T, V}.$$

Bardzo istotny jest fakt, że przejście do granicy termodynamicznej i różniczkowanie względem aktywności mogą być operacjami nieprzemiennymi.

Teoria Yanga i Lee

Jak już mówiliśmy, w dla skończonej objętości układu wielka suma statystyczna jest wielomianem zmiennej z . Jest tak dlatego, że zakładamy iż cząsteczki mają sztywny rdzeń, a więc nie mogą się przenikać (dla takiej konfiguracji energia potencjalna oddziaływania jest nieskończona i kanoniczna suma statystyczna znika). W konsekwencji w skończonej objętości mieści się tylko skończona liczba cząsteczek. Gdy przechodzimy do granicy termodynamicznej, stopień wielomianu rośnie wraz z objętością V , aż w granicy otrzymujemy nieskończony szereg w zmiennej z . Wprawdzie aktywność jest liczbą rzeczywistą, dodatnią, my jednak rozszerzmy dziedzinę wielomianu na całą płaszczyznę zespoloną. W układzie skończonym wielka suma statystyczna jest wielomianem o dodatnich współczynnikach, tak więc nie ma zer na dodatniej części osi rzeczywistej. Wraz ze wzrostem objętości ilość miejsc zerowych wielkiej sumy statystycznej rośnie do nieskończoności; może się zdarzyć, że w granicy termodynamicznej miejsce zerowe sumy statystycznej pojawia się na dodatniej części osi rzeczywistej. Takie miejsce zerowe można utożsamiać z punktem przemiany fazowej. Precyzuje to właśnie teoria Yanga i Lee. Możemy ją sformułować w postaci dwóch twierdzeń.

1) Granica termodynamiczna

$$(39) \quad \lim_{\infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, z)$$

istnieje dla $z > 0$ i jest ciągłą, niemalejącą na prostej rzeczywistej funkcją z .

2) Niech A będzie podzbiorem zbioru liczb zespolonych zawierającym podzbiór zbioru \mathbf{R}^+ nie zawierający miejsc zerowych wielkiej sumy statystycznej. Dla wszystkich $z \in A$

$$(40) \quad \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, z)$$

jest w granicy termodynamicznej jednostajnie zbieżna do pewnej funkcji $\xi_{\infty}(T, z)$.

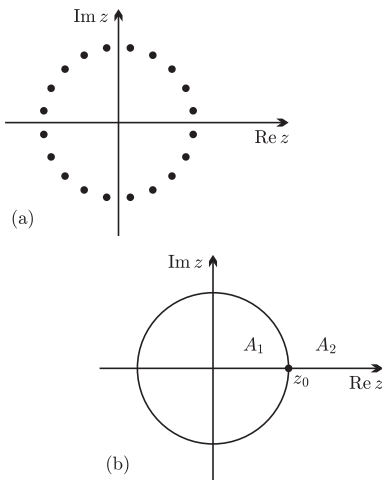
W przypadku zbieżności jednostajnej możemy zmienić kolejność różniczkowania względem z i przejścia do granicy termodynamicznej. Otrzymujemy wtedy

$$(41) \quad \beta p(z) = \xi_{\infty}(T, z), \quad \frac{1}{v} = z \left(\frac{\partial}{\partial z} \xi_{\infty}(T, z) \right)_T.$$

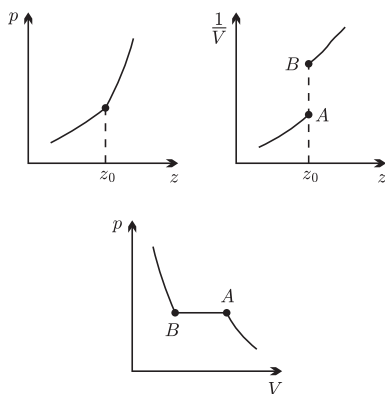
Rysunek 7 pokazuje przykład, w którym miejsca zerowe wielkiej sumy statystycznej w granicy termodynamicznej tworzą na płaszczyźnie zespolonej okrąg otaczający początek układu współrzędnych. Jedno z nich z_0 leży na dodatniej półosi rzeczywistej. Z pierwszego twierdzenia wiemy, że ciśnienie jako funkcja z jest funkcją ciągłą, natomiast jego pochodne nie muszą być ciągłe w punkcie z_0 . Płaszczyzna zespolona rozpada się na dwa podzbiory A_1 i A_2 , które nie zawierają miejsc zerowych wielkiej sumy statystycznej na dodatniej półosi rzeczywistej. W każdym z tych obszarów zgodnie z drugim twierdzeniem Yanga i Lee otrzymujemy w granicy termodynamicznej pewną funkcję $\xi_{\infty i}$, $i = 1, 2$. Te dwie funkcje opisują dwie fazy substancji. Przedłużenie analityczne takiej funkcji w obszar będący dziedziną drugiej odpowiada stanowi metatrwałemu. Rozważmy następującą sytuację. Niech $A_1 \ni z_1 < z_2 \in A_2$ (z_1 i z_2 leżą na dodatniej półosi rzeczywistej). Z twierdzeń Yanga i Lee wynika, że

$$(42) \quad \frac{1}{v(z_1)} \leq \frac{1}{v(z_2)}.$$

Załóżmy, że pierwsza pochodna ciśnienia jest funkcją nieciągłą w $z_0 > 0$), wtedy powyższa nierówność jest ostra, objętość właściwa v w z_0 doznaje skoku (tak



Rys. 7. (a) dyskretny rozkład zer wielkiej sumy statystycznej dla układu skończonego. (b) Po przejściu do granicy termodynamicznej otrzymujemy rozkład ciągły wraz z rzeczywistym punktem $z_0 > 0$ określającym osobliwość wielkiej sumy statystycznej.



Rys. 8. Przemiana fazowa 1-go rodzaju w teorii Younga i Lee.

jak to jest w przypadku przemiany fazowej pierwszego rodzaju). Eliminując z równań zmienną z otrzymujemy typową izotermę dla przemiany pierwszego rodzaju (rys. 8).

Jak widać przemiany fazowe można opisać w elegancki sposób, który właśnie naszkicowałem. Można by je klasyfikować na podstawie rozkładu miejsc zerowych wielkiej sumy statystycznej otrzymanego w granicy termodynamicznej. Niestety, w tej beczce miodu jest bardzo duża łyżka dziegciu. W praktyce udało się ściśle rozwiązać to zagadnienie tylko dla modeli sieciowych oraz dla kondensacji Bosego–Einsteina.

Zjawiska ktytyczne

W trakcie wykładu skoncentrowaliśmy się wyłącznie na przemianie pierwszego rodzaju, ignorując zjawiska zachodzące w punkcie krytycznym. W otoczeniu punktu krytycznego układ doznaje wielkoskalowych i skorelowanych fluktuacji. Ich analiza jest kluczowym elementem teorii opisującej zjawiska krytyczne. Nieanalityczności potencjałów termodynamicznych opisywane są prawami potęgowymi, na przykład ściślność izotermiczna, która jest w punkcie krytycznym rozbieżna opisywana jest prawem

$$(43) \quad \kappa_T \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{-\gamma},$$

gdzie γ jest wykładnikiem krytycznym (dokładniej, jednym z kilku wykładników krytycznych opisujących układ). Okazuje się, że wykładniki krytyczne są uniwersalne, co oznacza, że ich wartości nie zależą od większości mikroskopowych szczegółów budowy układu. Zależą jedynie od:

- wymiaru układu,
- symetrii układu,
- istnienia w układzie oddziaływań długi zasięgowych.

Ten sam wykładnik krytyczny γ opisuje ściślność izotermiczną dla płynu, oraz podatność magnetyczną izotermiczną dla magnetyka. Są to zupełnie odmienne układy i całkiem różne wielkości, a jednak opisuje je to samo proste prawo potęgowe i ta sama wartość wykładnika krytycznego w ramach tej samej klasy uniwersalności. Istnieje potężna i bardzo piękna teoria nazywana *metodą grupy renormalizacji* poświęcona analizie zjawisk krytycznych. Nie miejsce tu by ją omawiać, odnotujmy jedynie fakt jej istnienia; zasługuje ona na osobny wykład.

Zjawiska powierzchniowe i krawędziowe

Przechodząc do granicy termodynamicznej eliminowaliśmy wpływ brzegu układu. Jednak w pewnych problemach to właśnie zjawiska zachodzące na granicy układu okazują się najbardziej interesujące. Obecność brzegu i krawędzi (podobnie jak obecność powierzchni rozdziału faz (jest to przecież także rodzaj brzegu) jest źródłem niejednorodności układu. Jest oczywiste, że na skutek geometrycznych ograniczeń symetrii oddziaływań międzycząsteczkowych, oraz dodatkowych oddziaływań ze ściankami ograniczającymi układ, gęstość cząsteczek (i nie tylko ona) jest inna przy brzegu niż w głębi układu. Te niejednorodności można wbudować w dodatkowe wkłady do potencjałów termodynamicznych: wkłady powierzchniowe i wkłady krawędziowe. Ekstensywność potencjału termodynamicznego należy rozumieć teraz w rozszerzonym sensie. Wkład objętościowy skaluje się wraz z objętością układu, wkłady powierzchniowe skalują się wraz z polem powierzchni układu, wkłady krawędziowe skalują się z długością krawędzi. Wkłady powierzchniowe i krawędziowe mogą mieć własne osobliwości, nie związane z osobliwościami wkładu objętościowego. Odpowiadają im powierzchniowe i krawędziowe przemiany fazowe. Najbardziej znanymi zjawiskami powierzchniowymi są zjawisko zwilżania, polegające na adsorbowaniu przez powierzchnię warstwy cieczy o makroskopowej grubości, mimo, że w głębi układu substancja pozostaje w fazie gazowej, oraz topnienie powierzchniowe, polegające na tym, że zniszczona zostaje struktura krystaliczna zewnętrznych warstw atomowych, podczas gdy w głębi układu jedyną stabilną fazą jest faza krystaliczna.