

STAVOVA ROVNICA REALNÝCH PLYNOV

mázejme N častíc v objemu V a N častícami pri teplote T
med $\rho \lambda^3 \ll 1 \rightarrow$ klasická fyzika $\rightarrow$ pre Ar: $T \gg 2.5 K$

statistická suma:

$$Z = Z_{id} \cdot \underbrace{\frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N e^{-\frac{U(r_1, \dots, r_N)}{T}}}_{Q} \quad \left. \begin{matrix} Z_{id} \\ F_{id} \end{matrix} \right\} \text{ideálny plyn}$$

$$F = -T \ln Z \quad \dots \text{volná energia} \quad F = F_{id} - T \ln Q$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial F_{id}}{\partial V} + T \frac{\partial}{\partial V} \ln Q$$

$$\boxed{P = p T + T \frac{\partial}{\partial V} \ln Q} \quad (1)$$

Pozitívne Q : predpoklad 1: $U(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}$

$$Q = \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \prod_{i > j} e^{-\frac{u_{ij}}{T}}$$

otázka: $\boxed{e^{-\frac{u_{ij}}{T}} = 1 + f_{ij}} \rightarrow Q = \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \prod_{i > j} (1 + f_{ij})$

ak je potenciál $\neq 0$ iba pre bližšie častice,
potom $f_{ij} \neq 0$ iba pre bližšie častice

predpoklad 2: nedejky plyn $\rightarrow$ nepravdepodobné, aby navzájom interagovali
3 častice

$$\prod_{i > j} (1 + f_{ij}) = 1 + (f_{21} + f_{31} + \dots) \quad \dots \text{niekoľko } f_{ij} \\ + (f_{21} f_{31} + \dots) \quad \dots \text{niekoľko } f_{ij} \text{ navzájom} \\ + \dots \rightarrow \text{pre nedejky plyn pripočítajme iba} \\ f_{ij} \text{ kde } i, j \text{ sú indexy } 1, 2, 3, \dots$$

$$Q \approx 1 + \frac{N(N-1)}{2V^N} \int d^3r_1 \int d^3r_2 f_{12} \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N$$

$$+ \frac{1}{2!} \cdot \frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{(N-2)(N-3)}{2} \cdot \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \int d^3r_2 f_{12} \int d^3r_3 \int d^3r_4 f_{34} \int d^3r_5 \dots \int d^3r_N$$

$$+ \dots$$

$$Q \approx 1 + \frac{1}{2} \rho^2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 f_{12}$$

$$+ \frac{1}{2!} \cdot \frac{\rho^2}{2} \cdot \frac{\rho^2}{2} \left[\int d^3r_1 \int d^3r_2 f_{12} \right]^2$$

$$+ \dots$$

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 f_{12} = \int d^3r_1 \int d^3r f(r) = V \int d^3r f(r)$$

oznámka $\boxed{B = -\frac{1}{2} \int d^3r f(r)}$

potom $Q \approx 1 - \rho^2 V B + \frac{1}{2!} (-\rho^2 V B)^2 + \dots$

inno užitím $Q \approx e^{-\rho^2 V B} \rightarrow \boxed{\ln Q = -\frac{N^2 B}{V}} \quad (2)$

dosadíme (2) do (1):

$$\boxed{P = \rho T - T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N^2 B}{V} \right) = \rho T + \rho^2 B T} \quad (3)$$

odhad integrálu $B = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[1 - e^{-\frac{u(r)}{T}} \right]$

aproximujeme $u(r)$ pre $r < \delta$ nekonečným potenciálom

↓

$$B \approx 2\pi \int_0^\delta dr r^2 + 2\pi \int_\delta^\infty dr r^2 \frac{u(r)}{T} \quad \leftarrow \text{platí pre } T \geq \varepsilon$$

$$B = \frac{2\pi\delta^3}{3} + \frac{2\pi \cdot 4\varepsilon}{T} \int_\delta^\infty dr r^2 \left[\left(\frac{\delta}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r}\right)^6 \right]$$

$$b = \frac{2\pi\delta^3}{3}$$

$$a = \frac{16\pi\delta^3\varepsilon}{9}$$

$$\boxed{B \approx \frac{2\pi\delta^3}{3} - \frac{16\pi}{9} \frac{\varepsilon\delta^3}{T}}$$

$$\boxed{B \approx b - \frac{a}{T}}$$

dosadíme za B do (3):

$$p + p^2 a = p T (1 + p b) \approx \frac{p T}{1 - p b} \quad (\text{pre nízky plyn } p b \ll 1)$$

$$\boxed{\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - N b) = N T} \quad \text{van-der Waalsova rovnica}$$

↓
korekcia
na veľkosť klat

↓
korekcia na veľkosť objemu b

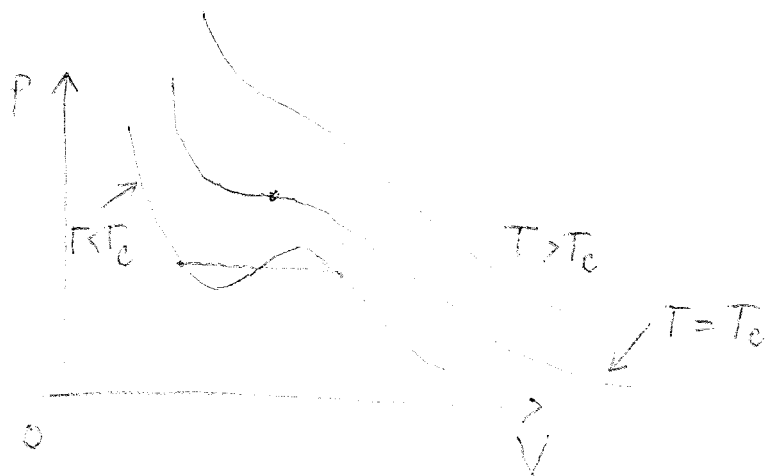
KONDENZÁCIA PLYNOV

vdW rovnica má dve korene

$$V^3 - N\left(b + \frac{T}{p}\right)V^2 + \frac{aN^2}{p}V - \frac{abN^3}{p} = 0 \quad (4)$$

kritická rovnica pre V pri danom p, T

V trivicky od parametrov, alebo 3 reálne korene ($T < T_c$)
alebo 1 reálny koreň + 2 imaginárne ($T > T_c$)



↓
obidve odrody oddeľujú
kritiku pri $T = T_c$, kedy
vznikajú 3 korene rovnice
a jedna rovnica (4)
ma tvar $(V - V_c)^3 = 0$

Rotná rovinová koeficienty - s (4) - máme:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

$$V_c = 3bN$$

← parametre vdW plynu a kritického bodu

predpoved': $\left[\frac{p_c V_c}{N T_c} = \frac{3}{8} \right]$ pre nízky plyn

experiment: $\frac{p_c V_c}{N T_c} = 0.23$ (voda) $\left\{ \begin{array}{l} \text{IBA} \\ \text{publ. Figs} \\ \text{v literatúre!} \end{array} \right.$
 $= 0.31$ (He)

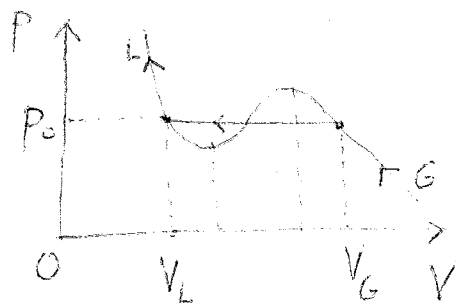
$$\boxed{p_c = \frac{1}{3b}}$$

4

Pre křivky $T < T_c$:

neefyrikálna oblasť

kde $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$



pri fixovaní tlaku P_0 sa plyn s objemom V_G postupne premieňa na kvapalinu s objemom V_L pri ďalšom zvyšovaní tlaku sa objem mení podľa vzťahu L

pri tlaku P_0 : podiel fázy $L = x$

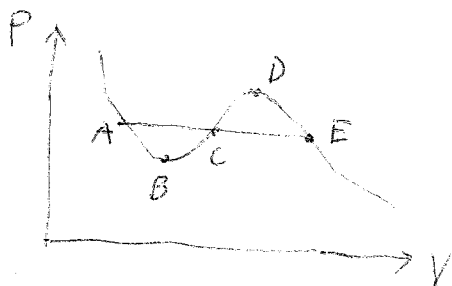
potom $V = xV_L + (1-x)V_G \rightarrow V \in (V_L, V_G)$

koexistencia 2 fáz!

V akých výškach leží rodozovná čiara p-V křivky?

Musi platiť $\mu_L(T, P_0) = \mu_G(T, P_0)$

$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$; pri fixovaní teploty $dT=0$



ma' platiť $\int_{ABCDE} VdP = 0$, aby $\mu_L = \mu_G$

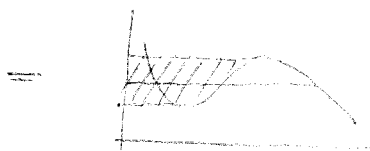
kládung' p'ispevok

$\int_{AB} + \int_{DE} =$

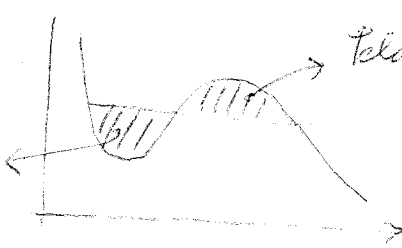


zaforný p'ispevok:

$\int_B^D$



Spolu:

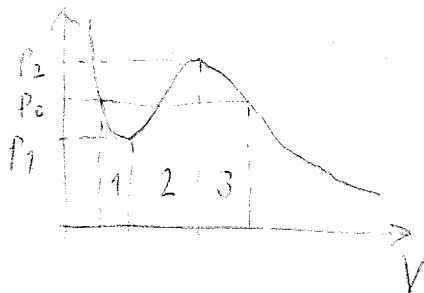


kládung' p'ispevok

Maxwellova rovnice:

výšrafovaný plochy majú rovnakú hodnotu

zaforný p'ispevok



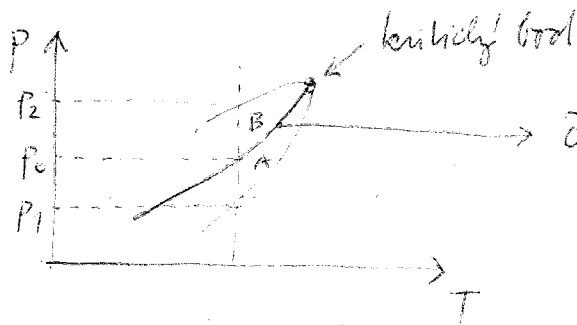
oblast' 2: nestati kn'

(aj male' fluktuacie vedu k nestati kne)

oblasti 1,3: metastati kn'

(poche' zdvolky navy' fity knichuho roztenu)

p-T diagram

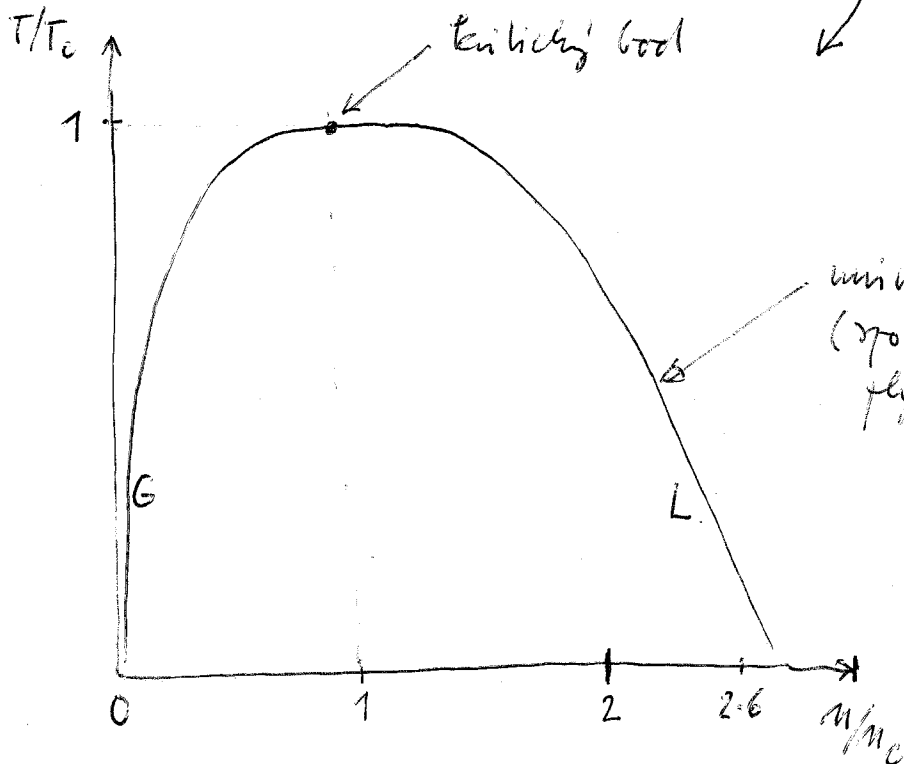


čiaru koexistencie L-G [$p(T)$ = tlak nasýteného p'ru]

A: oblast' metastability
prechádzajúceho plynového

B: oblast' metastability
podchladeneho plynu

Podľa čiaru tlaku nasýteného p'ru



univerzálna krivka
(spoločná pre mnohé jednoduché plyny)

CLAUSIUS-CLAPÉYRON : pre ná rovnica pre rovnice fázového roztuania

Podľa roztuania: $\mu_L(T, P(T)) = \mu_G(T, P(T))$

zároveň $N d\mu_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dp$

preto $-S_L dT + V_L dp = -S_G dT + V_G dp$

$$\downarrow$$
$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_G - S_L}{V_G - V_L}} \quad \text{alebo} \quad \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_G - v_L)}}$$

$$\text{kde } q = \frac{T(S_G - S_L)}{N}$$

(menšie kvôli zjednoteniu)

$$v_G = \frac{V_G}{N}, \quad v_L = \frac{V_L}{N}$$