

Reálné plyny

Je docela lákavé pohlížet na finanční krachy jako na analogii kritických bodů ve statistické mechanice, kde se odezva na malou vnější poruchu stane ohromnou, poněvadž všechny složky reagují součinně.

It is rather tempting to see financial crashes as the analogue of critical points in statistical mechanics, where the response to a small external perturbation becomes infinite, because all the subparts of the system respond cooperatively.

L. Laloux, M. Potters, R. Cont, J.-P. Aguilar a J.-P. Bouchaje, 1998

Europhys. Lett., 45 (1), pp. 1-5 (1999)

<http://www.cmap.polytechnique.fr/~rama/papers/crash.pdf>

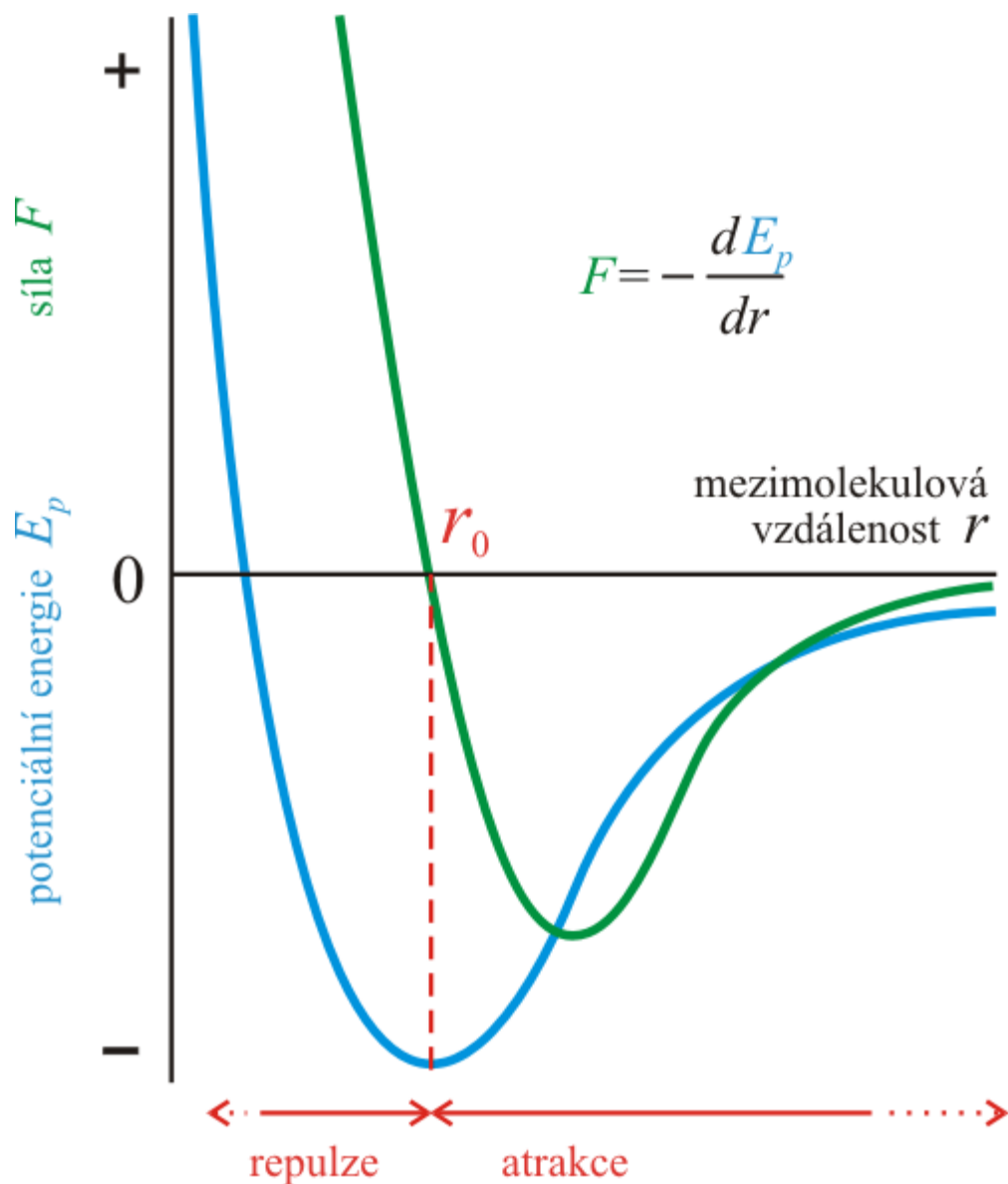
4.

**Reálné plyny, stavové rovnice,
fugacita, fugacitní koeficient a jeho závislost na tlaku,
kritický stav,
princip korespondujících stavů.**

- $pV = nRT$ je limitní zákon pro ideální chování plynů (fenomenologická definice ideálního plynu)
- stav konstantního množství plynu je určen dvěma proměnnými bez ohledu na to, zda se plyn chová ideálně nebo reálně
- v plynných směsích je definován parciální tlak složky J
$$p_J = x_J p, \quad x_J = n_J / n, \quad n = \sum n_J$$
stejně pro ideální i reálné plyny; parciální tlak nelze měřit přímo; látková množství jsou přesně aditivní \Rightarrow aditivita parciálních tlaků
- reálné plyny
 - se kvantitativně neřídí stavovou rovnicí ideálního plynu
 - nelze je ochladit na nulový objem
 - dostatečným snížením teploty kapalní
- příčinou odchylek od limitního chování jsou interakce mezi částicemi

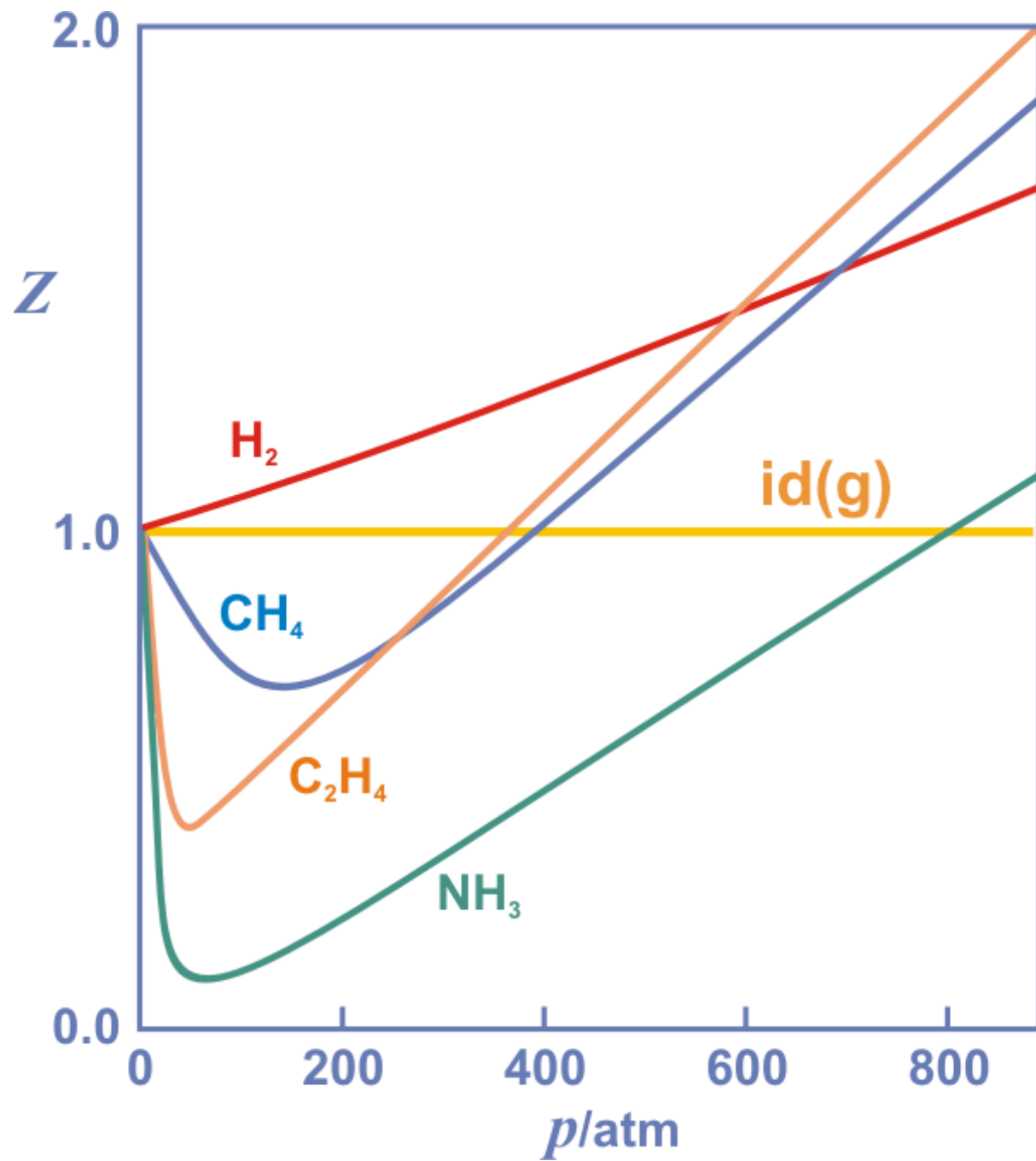
Interagující molekuly

potenciální energie interakce
a odpovídající síla



- > r_0 ... plyn je více stlačitelný než id(g)
- < r_0 ... plyn je méně stlačitelný než id(g)
- $\gg r_0$... zanedbatelné interakce \sim id(g)

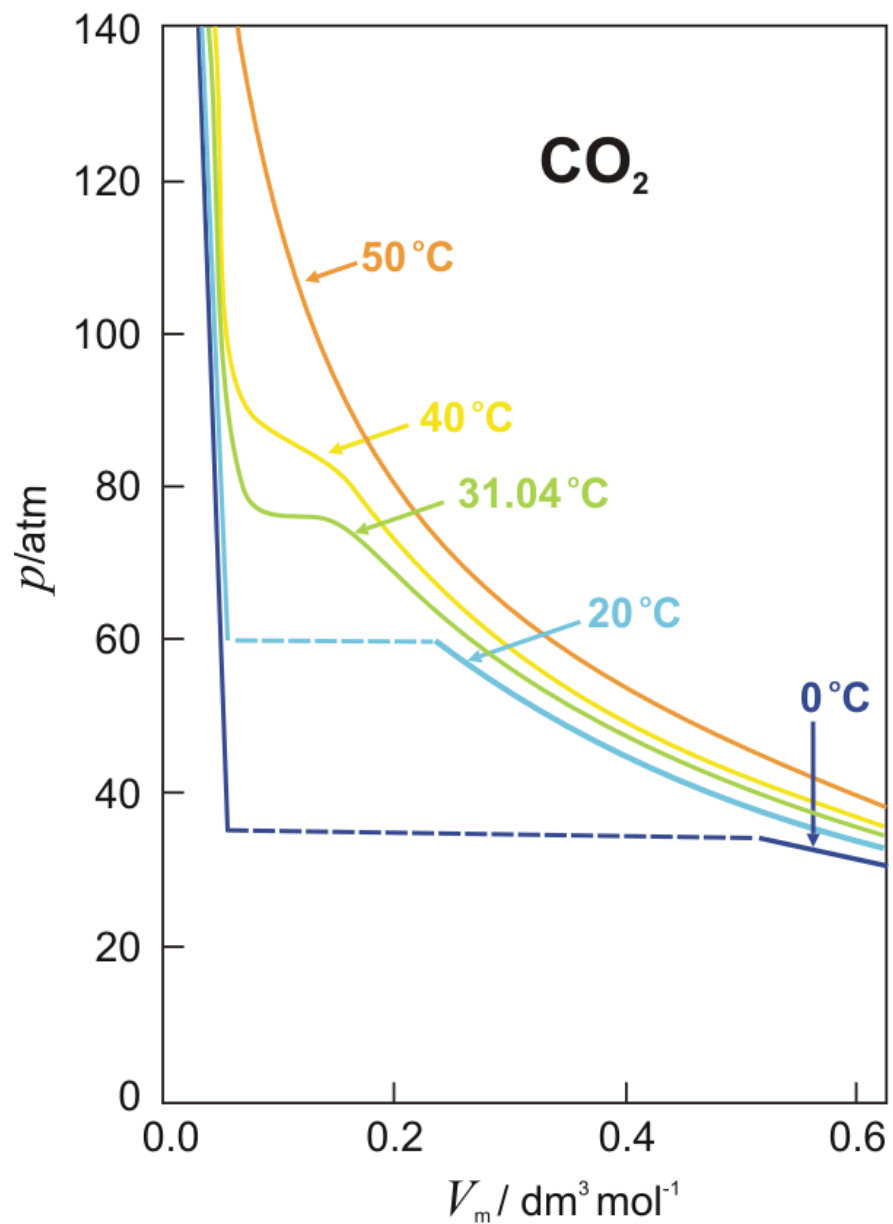
repulzivní síly - relativně krátký dosah
atraktivní síly - relativně dlouhý dosah



kompresibilitní faktor

$$z = \frac{V_m}{V_m^{id}} = \frac{pV_m}{RT}$$

$$z = 1 \quad \text{pro id(g)}$$



IZOTERMY REÁLNÉHO PLYNU

IZOTERMY REÁLNÉHO PLYNU

virialní stavová rovnice:

$$pV_m = RT \left(1 + \underbrace{B'p + C'p^2 + \dots}_{\text{neidealita}} \right) \quad \text{nebo} \quad pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

B ... 2. virialní koeficient, C ... 3. virialní koeficient, ...

$B = B(T)$ příklad $B / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$:

	273 K	600 K
N_2	-10.5	21.7
CO_2	-149.7	-12.4

obvykle $B' \gg C'$

je-li $B'(T) = 0 \dots pV_m \approx RT \dots T_B \dots$ Boylova teplota

při T_B se plyn "tváří" ideálně

příklad Boylových teplot:

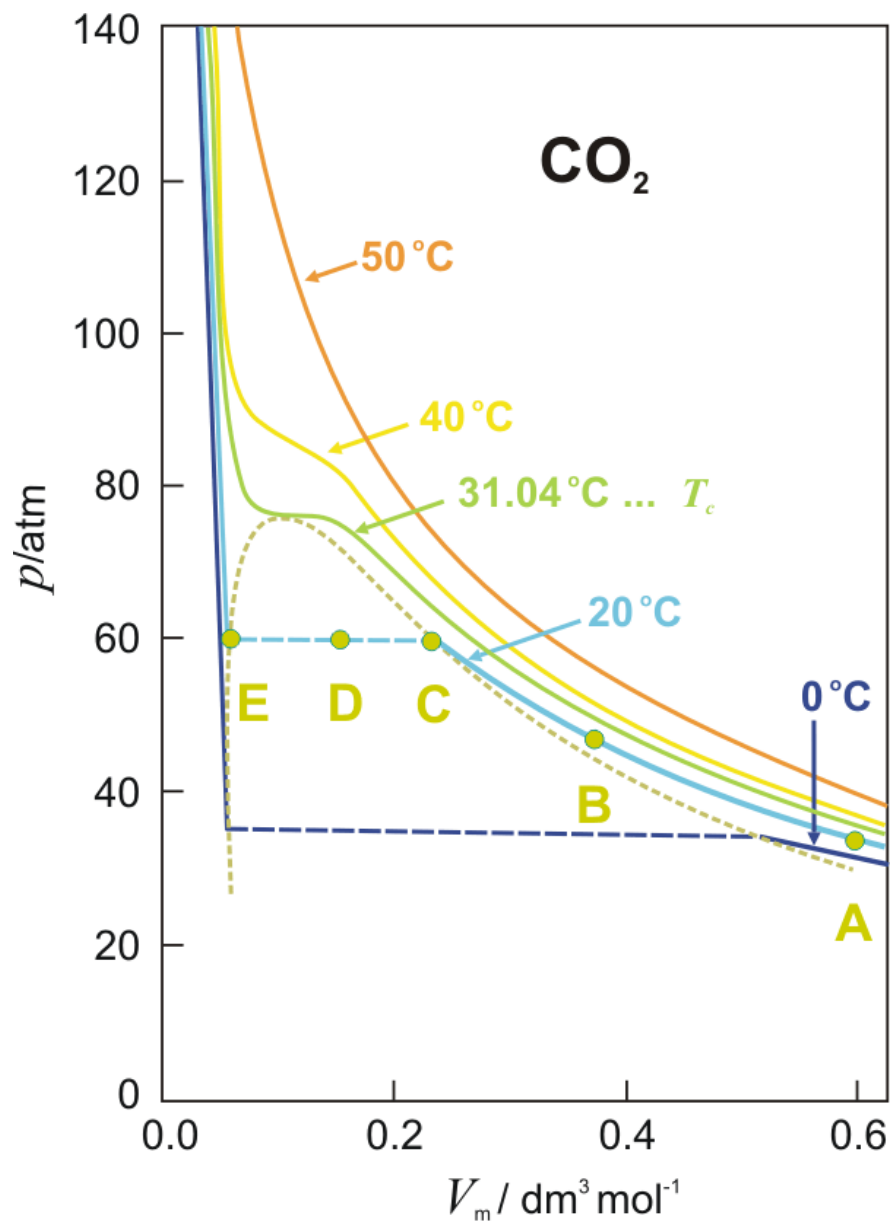
He 22.64 K

vzduch 346.8 K $\approx 74^\circ\text{C}$

$$\text{id(g)} \quad \dots \quad z = \frac{pV_m}{RT} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{dz}{dp} = 0$$

$$\text{real(g)} \quad \dots \quad z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad \Rightarrow \quad \frac{dz}{dp} = B' + 2C'p + \dots$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{dz}{dp} = B' \neq 0 \quad \text{kromě } T_B \dots \text{ extrém } z(p)$$



- A** ... přibližně Boyleův zákon
- B** ... začínají znatelné odchylky
- C** ... asi 6 MP ... V_m se zmenší
beze změny tlaku **skokem** (**CDE**)
- D** ... od **C** nalevo: 2 fáze (g)+(l)
oddělené fázovým rozhraním;
 p ... tlak páry nad kapalinou;
(g)–(l) rovnováha
- E** ... nalevo od **E** pouze (l), ne (g);
strmá křivka ... malá stlačitelnost (l)

FUGACITA, FUGACITNÍ KOEFICIENT A JEHO ZÁVISLOST NA TLAKU

definice fugacity a fugacitního koeficientu:

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \quad dT = 0 \Rightarrow d\mu = V_m dp$$

$$\text{id(g): } pV_m = RT; \quad p^\ominus \rightarrow p \quad \dots \quad \mu(p) - \mu(p^\ominus) = \int_{p^\ominus}^p V_m dp = RT \int_{p^\ominus}^p \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\Rightarrow \mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \xrightarrow{\text{reálný(g)}} \mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}, \quad f = \gamma p \quad \dots \quad \text{real(g)}$$

SOUVISLOST FUGACITY A TLAKU

pro $(p' \dots f') \longrightarrow (p \dots f)$:

$$\text{real(g):} \quad \mu(p) - \mu(p') = \int_{p'}^p V_m dp = RT \ln \frac{f}{p^\ominus} - RT \ln \frac{f'}{p^\ominus} = RT \ln \frac{f}{f'} \quad (1)$$

$$\text{id(g):} \quad \mu^{\text{id}}(p) - \mu^{\text{id}}(p') = \int_{p'}^p V_m^{\text{id}} dp = RT \ln \frac{p}{p'} \quad (2)$$

$$(1) - (2): \quad \int_{p'}^p (V_m - V_m^{\text{id}}) dp = RT \ln \frac{f}{f'} - RT \ln \frac{p}{p'} = RT \ln \left[\frac{(f/p)}{(f'/p')} \right]$$

$$p' \rightarrow 0 \quad \dots \quad \text{real(g)} \rightarrow \text{id(g)} \quad \dots \quad f' \rightarrow p' \Rightarrow (f'/p') \rightarrow 1 \Rightarrow$$

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_m^{\text{id}}) dp \quad \dots \quad \text{definice fugacity} \quad \dots \quad \text{ze stavového chování}$$

VÝPOČET | MĚŘENÍ FUGACITY ZE STAVOVÉHO CHOVÁNÍ

z kompresibilitního faktoru:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_m^{\text{id}}) dp; \quad V_m^{\text{id}} = \frac{RT}{p}; \quad z = \frac{pV_m}{RT} \Rightarrow V_m = \frac{zRT}{p}$$

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{zRT}{p} - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p \left(\frac{z-1}{p} \right) dp \Rightarrow \gamma = \exp \left\{ \int_0^p \left(\frac{z-1}{p} \right) dp \right\}$$

z viriální rovnice:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \Rightarrow z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \Rightarrow$$

$$\frac{z-1}{p} = B' + C'p + \dots \Rightarrow f = p \exp(B'p + C'p^2/2 + \dots)$$

KRITICKÝ STAV & KRITICKÉ KONSTANTY

- izoterma při 31.04 °C pro CO₂ má zvláštní postavení, při 31.04 °C úsečka CDE kolabuje do bodu
– nad touto teplotou nelze CO₂ stlačením zkapalnit
- KRITICKÝ BOD: $T_c, p_c, V_{m,c}$

	$T_c / \text{K.}$	
He	5.2	"permanentní" plyn
Ar	150.7	"permanentní" plyn
N ₂	126.2	"permanentní" plyn
CO ₂	304.2	

STAVOVÉ ROVNICE REÁLNÝCH PLYNŮ

- navrženo mnoho funkčních tvarů
- (jsou rovnice, které dávají přesné výsledky, jsou také rovnice, jejichž tvar se dá dobře zdůvodnit; nejlepší jsou takové rovnice, které mají obě tyto vlastnosti)
- jednoduchý, kvalitativně dobře vyhovující koncept chování reálných plynů navrhl
Johannes Diderik **van der Waals** (1837 – 1923, Nobelova cena za fyziku 1910)
 - (1) repulze molekul – vzájemně neproniknutelné kuličky
 - (2) atrakce molekul – zmenšují tlak, který plyn vyvíjí

ad (1)

nenulový objem molekul: nb

volný objem, v němž se molekuly pohybují:

$$(V - nb) \rightarrow p(V - nb) = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{(V - nb)}$$

ad (2)

 p ... četnost nárazů a velikost impulzu(obojí zmenšuje vzájemné přitahování molekul) \rightarrow zmenšení tlaku \propto (hustota)² ... $\left(\frac{n}{V}\right)^2$ („zhruba“)

$$p = \underbrace{\frac{nRT}{(V - nb)}}_{\text{ad (1)}} - \underbrace{a\left(\frac{n}{V}\right)^2}_{\text{ad (2)}} \rightarrow \underbrace{\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)}_{p_{\text{kor}}} \underbrace{(V - nb)}_{V_{\text{kor}}} = nRT$$

$$V_m = \frac{V}{n} \Rightarrow p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \dots \text{ v limitě } \rightarrow \text{id(g)}$$

a, b ... charakteristické konstanty pro každý plyn
(reálný plyn má svoji individualitu)
mají kvalitativní molekulární interpretaci

id(g) ... R (univerzální) \rightarrow real(g) ... R, a, b

	$a / \text{dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$	$b / 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	0.034	2.37
CO ₂	3.592	4.267

Vlastnosti van der Waalsovy stavové rovnice $p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$

(1) vysoká teplota, nízká hustota \rightarrow stavová rovnice id(g)

$$V_m \gg b \rightarrow V_m - b \approx V_m; \quad T \text{ je velké: } \frac{RT}{V_m} \gg \frac{a}{V_m^2}$$

(2) $p = \underbrace{\frac{RT}{(V_m - b)}}_{\substack{\text{kinetická energie} \\ + \text{repulze}}} - \underbrace{\frac{a}{V_m^2}}_{\text{atrakce}}$ jsou-li oba příspěvky srovnatelné, koexistuje (g) – (l)

(3) z vdW-SR je možné určit kritický bod:

pod T_c má vdW-SR lokální maximum a minimum (polynom 3. řádu);

při T_c splyne maximum a minimum do inflexního bodu: $\frac{dp}{dV} = \frac{d^2p}{dV^2} = 0$

pro kritický bod musí platit současně tři rovnice:

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}, \quad \frac{dp}{dV} = \underbrace{-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}}_{(1)} = 0, \quad \frac{d^2p}{dV^2} = \underbrace{\frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}}_{(2)} = 0 \Rightarrow$$

$$(1) \quad RTV_m^3 = 2a(V_m^2 - 2bV_m + b^2), \quad (2) \quad 2RTV_m^4 = 6a(V_m^2 - 2bV_m - b^2)(V_m - b)$$

$$\frac{(2)}{(1)}: 2V_m = 3(V_m - b) = 3V_m - 3b \Rightarrow \boxed{V_{m,c} = 3b} \Rightarrow b = \frac{V_{m,c}}{3}$$

$$(1) \rightarrow RT \times 27b^3 = 2a(9b^2 - 6b^2 + b^2) = 2a \times 4b^2$$

$$27RTb = 8a \Rightarrow \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

$$p_c = \frac{3R}{2V_m} \frac{8a}{27R} \frac{3}{V_m} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{4a}{3V_m^2} - \frac{3a}{3V_m^2} = \frac{a}{3V_{m,c}^2} \boxed{p_c = \frac{a}{27b^2}}$$

kritický kompresibilitní faktor

$$z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{1}{R} \times \frac{a}{27b^2} \times 3b \times \frac{27Rb}{8a} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad \dots \quad \text{UNIVERZÁLNÍ CHOVÁNÍ}$$

He 0.305

Ar 0.292

N₂ 0.292

CO₂ 0.274

$z \approx 0.3$

(4) T_B souvisí s T_c

$$\text{vdW SR} \xrightarrow{\text{algebra}} p = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1-b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \right) \quad \left[\frac{1}{V_m - b} = \frac{1}{V_m (1-b/V_m)} \right]$$

$$x = \frac{b}{V_m} < 1 \quad \dots \quad (1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots \quad \Rightarrow$$

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + \dots \right] \Rightarrow B = b - \frac{a}{RT}$$

$$\text{při } T_B \quad B = 0 \quad \Rightarrow \quad b = \frac{a}{RT_B} \quad \Rightarrow \quad T_B = \frac{a}{bR}$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} = \frac{8}{27} T_B \quad \Rightarrow \quad T_B = \frac{27}{8} T_c$$

	T_c	$\frac{27}{8} T_c$	T_B
He	5.2	17.55	22.6
N ₂	126.2	425.9	327.2

REDUKOVANÉ VELIČINY - srovnání reálných plynů

redukované veličiny jsou bezrozměrné, intenzivní: $p_r = \frac{p}{p_c}$, $V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$

Teorém korespondujících stavů:

Mají-li dva reálné plyny stejné dvě redukované proměnné, mají stejnou i třetí.

např.: $z(p_r)$

vdW SR v redukovaných proměnných:

$$p = p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_r^2 V_{m,c}^2} \left[V_{m,c} = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \right]$$

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b} \frac{1}{(3bV_r - b)} - \frac{a}{V_r^2 (3b)^2} \Rightarrow p_r = 8bT_r \frac{1}{(3bV_r - b)} - \frac{27b^2}{9b^2V_r^2}$$

$$p_r = \frac{8T_r}{(3V_r - 1)} - \frac{3}{V_r^2}$$

- v redukované vdW SR „zmizí“ konstanty a a b
- konstanty a a b jako charakteristiky konkrétního reálného (g) jsou v redukované vdW SR nahrazeny kritickými veličinami tohoto plynu
- vdW SR je dobrým konceptem reálných plynů
- přesné výpočty stavového chování reálných plynů je třeba provádět pomocí viriálních rovnic (s více koeficienty)
- bylo navrženo mnoho dalších funkčních tvarů stavových rovnic reálných plynů

např. Dietericiho rovnice:
$$p = \left\{ \frac{RT}{(V_m - b)} \right\} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m} \right)$$

FÁZOVÉ PŘECHODY (Vonnegutův led-9)

(1) **prvního řádu** (např. tání, vypařování)

- $\Delta_t H \neq 0$
- rovnovážná koexistence fází
- jednoznačný vývoj systému
- metastabilní stav možný (podchlazená kapalina, dočasné)
- v limitě může (ale nemusí) přejít na spojitý fázový přechod

(2) **spojité** (např. ochlazení fluida pod kritickou teplotu, magnetizace)

- $\Delta_t H = 0$
- kritické jevy (kritická opalescence), limita (l) - (g) přechodu prvního řádu
- vývoj se dostává na rozcestí, kde rozhodne náhoda (fluktuace)
- systém je extrémně citlivý („hypersensitivita“) na změnu („ostří nože“)
- fluktuace vyvolá kooperativní chování, korelační vzdálenost diverguje
- metastabilní stav nemožný (přechod nevyhnutelný)
- možné makroskopické fluktuace („*scale free*“; opalescence při T_c)
- $C \propto |T_c - T|^\alpha$ - univerzalita