



Reálný plyn

Pro popis reálných plynů se používá **van der Waalsova stavová rovnice**

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Kde a a b jsou konstanty van der Waalsovy rovnice a jejich hodnoty pro daný plyn najdeme v tabulkách.

- Korekce na interakce molekul (člen $\frac{an^2}{V^2}$)

Tlak reálného plynu způsobený nárazy molekul na stěnu je nižší než u ideálního plynu o hodnotu $\frac{an^2}{V^2}$, neboť nárazy molekul plynu jsou tlumeny působením mezimolekulových přitažlivých sil.

- Korekce na vlastní objem (člen nb)

Od hodnoty celkového objemu V se odečítá vyloučený objem molekul jako část z celkového objemu, kterou molekuly samy zabírají.

Zjednodušený tvar van der Waalsovy stavové rovnice:

$$pV = n \left[RT + p \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right]$$

V oblasti nepříliš vysokých tlaků je pro plyn možno použít **objemový viriální rozvoj**, ve kterém je **kompresibilní faktor** vyjádřen ve tvaru řady v mocninách $1/V_m$, respektive v mocninách c .

$$z = \frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

$$z = \frac{pV}{nRT} = 1 + B(T)c + C(T)c^2 + \dots$$

Kde B, C, \dots se nazývají viriální koeficienty; B je druhý viriální koeficient, C třetí viriální koeficient.

Tlakový viriální rozvoj, ve kterém je kompresibilní faktor vyjádřen ve tvaru řady v mocninách p

$$z = 1 + \frac{p}{RT} [B'(T) + C'(T)p + \dots]$$

Přepočítání pro tlak: 1 atm = 101325 Pa; 1 torr = 133,332 Pa; 1 mm Hg = 1 torr; 1 bar = 10⁵ Pa



Statistická termodynamika

Populace stavů:

$$p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

kde Q je partiční funkce, T absolutní teplota, ε_i je energie daného stavu a $k_B = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (Boltzmanova konstanta)

Poměr četnosti/populace dvou stavů:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}}}{Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}}} = e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k_B T}} = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}}$$

Energie přechodu mezi hladinami:

$$\Delta E = h\nu$$

kde $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (Planckova konstanta), ν je frekvence

Elektronické hladiny:

$$\Delta E = hc\tilde{\nu} = hcR_H \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$j < i$ a R_H je Rydbergova konstanta $R_H = 109677,57 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}$ je vlnčet a c rychlost světla

Vibrační hladiny:

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}$$