

## Viriálová stavová rovnice 1

+ s.1  
m02

(Mírně nestandardní odvození)

Průměrná energie molekul okolo vybrané molekuly ( $\beta = 1/(k_B T)$ ):

$$\int_0^\infty u(r) e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 dr$$

Energie souboru  $N$  molekul:

$$U = \frac{f}{2} k_B T + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) e^{-\beta u(r)} 4\pi r^2 dr$$

Tlak dostaneme z ( $z = pV/(nRT)$ )

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{Nk_B T^2}{V} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_V$$

: trocha matematiky

## Viriálová stavová rovnice 2

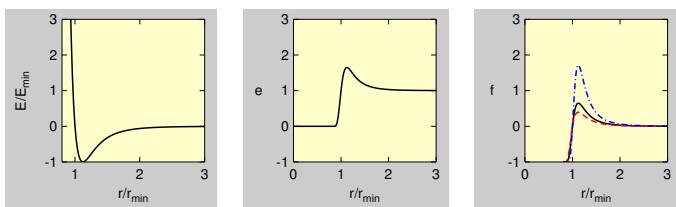
s.2  
m02

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

● druhý viriálový koeficient

$$B = -N_A 2\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr \quad f(r) = e^{-u(r)/(k_B T)} - 1$$

rozměr:  $[B] = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

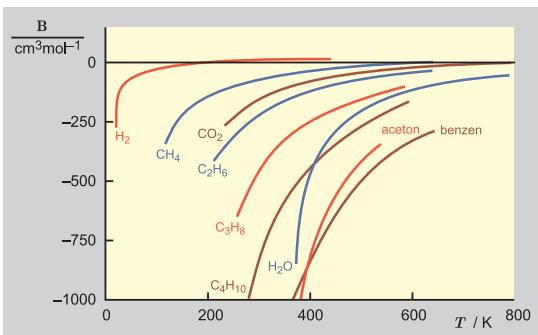


Debyeova pesimistická poznámka:  $B$  diverguje pro plazmu.

Hückelův optimistický dodatek: ale stejně to spočítáme!

## Druhý viriálový koeficient

s.3  
m02



● Boyleova teplota:  $B(T_B) = 0$

## Viriálová stavová rovnice 3

s.4  
m02

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

●  $B = \text{dvojice molekul}$ ,  $C = \text{trojice molekul}$  ...

Abychom neřešili kvadratickou (či vyšší) rovnici, máme tlakový rozvoj:

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{p}{RT} (B' + C'p + \dots)$$

kde  $B = B'$ ,  $C' = (C - B^2)/(RT)$ , ...

● volíme ten jednodušší – stejně máme chybu vyššího řádu

Použití: nepříliš stlačené plyny, zlepšuje se za vyšších teplot

Vyšší koeficienty experimentálně špatně dostupné (výpočet taky nic moc)

**Příklad:** Hustota plynného  $\text{CO}_2$  za teploty  $40^\circ\text{C}$  a tlaku  $100 \text{ kPa}$  je  $1.6975 \text{ g dm}^{-3}$ . Vypočtěte  $B$ .

## Van der Waalsova stavová rovnice

s.5  
m02

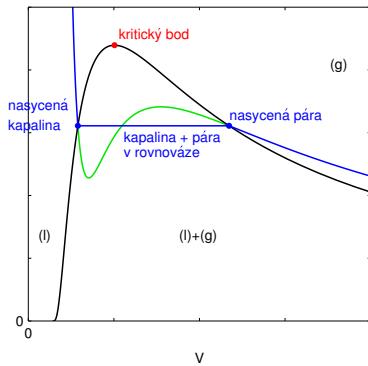
Mezimolekulové síly:

- přitažlivé
- odpudivé

$$pV_m = RT$$

$$\downarrow$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$



## Van der Waalsova stavová rovnice a B

s.6  
m02

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a/(RT)}{V_m} = \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a/(RT)}{V_m} \approx 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{V_m RT}$$

$$\Rightarrow B = b - \frac{a}{RT}$$

(tím je zároveň ověřeno, že člen s  $a$  musí být dělen  $V_m^2$ )

## Stavová rovnice a rovnováha kapalina–pára

[vdw/vdw.sh] s.7  
m02

$$\mu^{(l)} = \mu^{(g)} \quad \mu \equiv G_m$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

nevzhodné, nemáme  $V = V(p, T)$

$$dF = -SdT - pdV \quad \& \quad G = F + pV$$

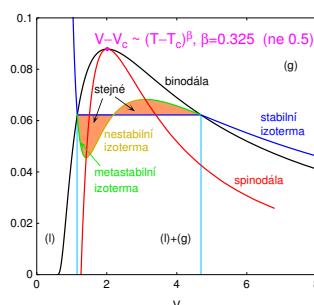
Izoterma  $[T]$ :

$$\Delta F = - \int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p dV$$

$Z$   $p = p^{(l)} = p^{(g)}$  plyne:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV)$$

$$\stackrel{!}{=} 0 = - \int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p dV + p(V^{(g)} - V^{(l)})$$

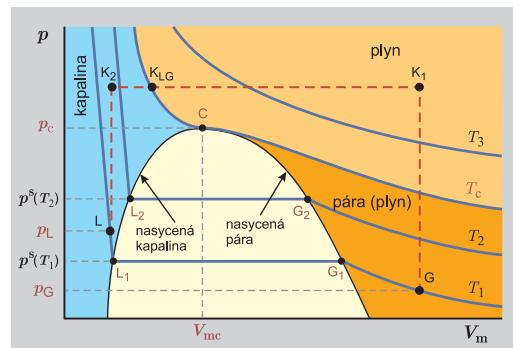


plochy cyan nad a pod křivkou jsou stejné

ukázka vdw/vdw.sh: teplota se ovládá c/C

## Kontinuita kapalného a plynného stavu

s.8  
m02



## Stavová rovnice a kritický bod

[vdW/vdw.sh] s.9  
m02

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

$$\Rightarrow \quad V_{mc} = 3b \quad T_c = \frac{8}{27R} \frac{a}{b} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

- Opačná úloha: výpočet  $a$ ,  $b$  z experimentálních dat.  
Volíme  $p_c$ ,  $T_c$  ( $V_c$  se špatně měří)

$$\Rightarrow \quad a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$$

$V_{mc}$  vyjde (nepřesně):

$$z_c = \frac{p_c V_{mc}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Běžné plyny:  $z_c \in (0.28, 0.3)$ , voda 0.23

## Redlichova-Kwongova rovnice

s.10  
m02

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}$$

Podobně:

$$a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} \quad b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \frac{RT_c}{p_c}$$

numericky:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

Kompressibilní faktor:

$$z_c = \frac{1}{3} \quad \text{lepší!}$$

## Teorém korespondujících stavů (dvoukonstantový)

s.14  
m02

Mají-li dvě látky, ať už v plynném nebo v kapalném stavu, stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak, mají i stejný redukovaný objem ( $V_r^{NO}$  nebo  $V_r = \frac{V}{V_c}$ ).

Mají-li látky stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak (nebo redukovanou teplotu a redukovaný objem), mají i stejný kompresibilní faktor.

Dobře funguje jen pro příbuzné látky

## Benedictova-Webbova-Rubinova (BWR) rovnice

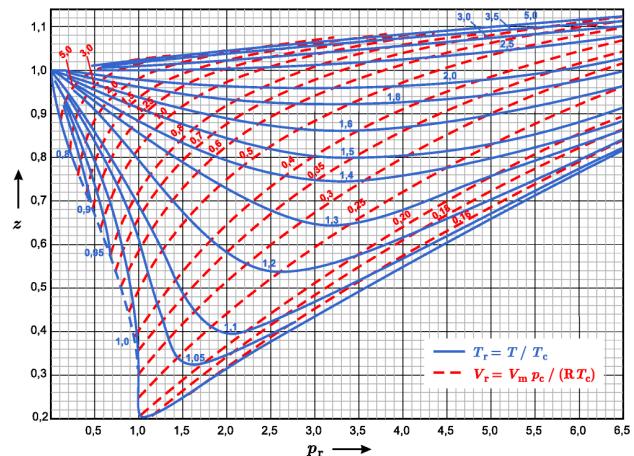
s.11  
m02

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}\right) \frac{1}{V_m} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m^2} + \frac{\alpha a}{RTV_m^5} + \frac{c}{RT^3 V_m^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V_m^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_m^2}\right)$$

Osm konstant:  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$

## Generalizovaný diagram Nelsona a Oberta

s.15  
m02



## Směsi

s.16  
m02

### Srovnání stavových rovnic

s.12  
m02

- ideální plyn: do 100 kPa, horší okolo teploty varu (kondenzace = vliv přitažlivých sil)
- viriálová: nižší tlaky (do max. 1 MPa)
- van der Waals: nepřesná – didaktický a historický význam
- Redlich-Kwong: z dvoukonstantových jedna z nejlepších (2–5 % pro plyn)
- vícekonstantové: přesnější, někdy i pro kapalinu (pokud jsou data)

parciální tlak definujeme jako  $p_i = x_i p$

Daltonův zákon (aditivita tlaků při  $[T, V]$ )

$$p(T, V, n_1, n_2, \dots) = p_1^\bullet(T, V, n_1) + p_2^\bullet(T, V, n_2) + \dots$$

Ale  $p_i \neq p_i^\bullet(T, V, n_i)$

Neplatí příliš přesně. Pro kapaliny nepoužitelný.

Amagatův zákon (aditivita objemů při  $[T, p]$ , ideální směs)

$$V(T, p, n_1, n_2, \dots) = V_1^\bullet(T, p, n_1) + V_2^\bullet(T, p, n_2) + \dots$$

Lepší approximace než Daltonův zákon. Přibližně i pro kapaliny.

Důsledek:

$$z = \sum_{i=1}^k x_i z_i^\bullet \quad [T, p]$$

$$B = \sum_{ij} x_i x_j B_{ij} = B_{11} x_1^2 + 2B_{12} x_1 x_2 + B_{22} x_2^2$$

$$B_{12} = -N_A 2\pi \int_0^\infty f_{12}(r) r^2 dr \quad f_{12}(r) = e^{-u_{12}(r)/(k_B T)} - 1$$

Amagat (z tlakového rozvoje):

$$\sum_i x_i \frac{p V_m^*}{RT} = \sum_i x_i \cdot 1 + \sum_i x_i \frac{p}{RT} B_{ii} \quad \Rightarrow \quad B = \sum_i x_i B_{ii}$$

To je ekvivalentní  $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$

### Rovnice van der Waalsova typu pro směsi

Obecně (směšovací pravidla):

$$a = a_{11} x_1^2 + 2a_{12} x_1 x_2 + a_{22} x_2^2 \quad b = b_{11} x_1^2 + 2b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2$$

Vyloučené objemy se sčítají,  $b_{12} = (b_1 + b_2)/2$  (kombinacní pravidlo)  $\Rightarrow$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Kohezní síly jsou párové, lepší je geometrický průměr,  $a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \Rightarrow$

$$a = \left( \sum_i x_i a_i^{1/2} \right)^2$$

### Teorém korespondujících stavů pro směsi

Kay:

$$T'_c = \sum_{i=1}^k x_i T_{ci} \quad p'_c = \sum_{i=1}^k x_i p_{ci}$$

$$(V_m^{\text{NO}})' = \left( \frac{RT_c}{p_c} \right)' = \sum_{i=1}^k x_i \left( \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \right)$$

$$T_r = \frac{T}{T'_c} \quad p_r = \frac{p}{p'_c} \quad V_r^{\text{NO}} = \frac{V}{(V_c^{\text{NO}})'} \quad \text{where } V_c^{\text{NO}} = \frac{V}{\sum_i x_i (V_m^{\text{NO}})'}$$

### Směsi z čistých látek – přehled

- vypočteme  $p_i^*$  čistých složek a složíme směs (Dalton)
- vypočteme  $V_i^*$  čistých složek a složíme směs (Amagat)
- složíme  $T_c$ ,  $p_c$ ,  $V_c^{\text{NO}}$  směsi a použijeme
  - diagram kompresibilitního faktoru
  - stavovou rovnici
- složíme  $a$ ,  $b$  (příp. další parametry) a použijeme stavovou rovnici

### Stavové chování kapalin

• vícekonstantové stavové rovnice

• koeficient izobarické roztažnosti:  $\alpha_p = (1/V_m)(\partial V_m / \partial T)_p$   
 koeficient izotermické stlačitelnosti:  $\kappa_T = -(1/V_m)(\partial V_m / \partial p)_T$   
 za běžných podmínek  $\alpha_p = \text{const}$ ,  $\kappa_T = \text{const}$

Diferenciál objemu

$$dV_m = \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp = V_m (\alpha_p dT - \kappa_T dp)$$

Změna tlaku při zvýšení teploty za  $[V]$ :

$$dV_m = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta_V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \alpha_p / \kappa_T$$

Hodnoty jsou řádově  $\alpha_p \sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_T \sim 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ ,  $\beta_V \sim 1 \text{ MPa K}^{-1}$

### Nasycená kapalina

Koeficient roztažnosti podél křivky nasycení  
 $(= \text{VLE} = \text{rovnováha l/g})$

$$\alpha_\sigma = \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_\sigma = \alpha_p - \kappa_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\sigma$$

•  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\sigma$  získáme z Clausiov-Claapeyronovy rovnice

• při nízkých teplotách a tlacích  $\alpha_\sigma \approx \alpha_p$

### Objem a hustota nasycené kapaliny

• Guggenheimova rovnice

$$\frac{\rho^{(l)}}{\rho_c} = \rho_r^{(l)} = \frac{V_{mc}}{V_m^{(l)}} = 1 + a(1-T_r) + b(1-T_r)^\beta$$

Kritický exponent  $\beta = 0.3265(3) \approx 1/3$

Jednoduché látky:  $a = 3/4$ ,  $b = 7/4$

• Rackettova rovnice

$$V_m^{(l)} = \frac{M}{\rho_r^{(l)}} = V_{mc} z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = \frac{RT_c}{p_c} z_c^{1+(1-T_r)^{2/7}}$$

$z_c = p_c V_{mc} / (RT_c)$  (kompresibilitní faktor v kritickém bodě)

$$T_r = T/T_c$$

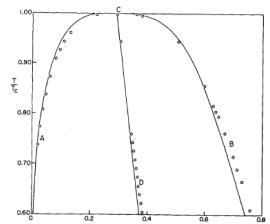


FIG. 1. The circles indicate the experimental xenon densities scaled by the zero point density [ $= \rho_{expt}/\rho_c(T=0)$ ]. The coexisting liquid and vapor densities are given while the diameter is given by CD. The solid line is for the decorated cubic centered cubic lattice with  $\rho_c=0.290$  and  $\lambda/\delta=0.074$ .