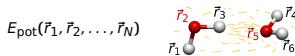


(Hyper)plocha potenciální energie

Jádra jsou mnohem těžší než elektrony \Rightarrow elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší
(Bornova–Oppenheimerova approximace)

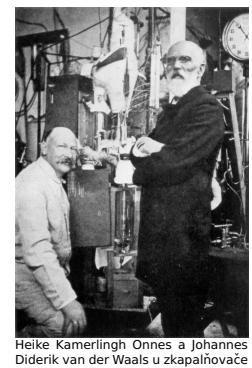
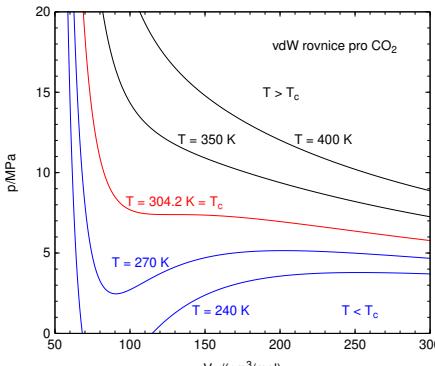
potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader

**Jak získám PES?**

z kvantových výpočtů (Schrödingerova rovnice): approximujeme vzorcem = **silové pole**, též
• velmi drahé, zvl. pro mnoho atomů molekulová mechanika, potenciál, model:
• nepotřebuje „silové pole“ \Rightarrow velká predikční + levné
• schopnost jen tak přesně, jak přesně je silové pole \Rightarrow malá predikční schopnost
• pro některé jevy dost nepřesné

kombinace = QM/MM metody (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)

**Van der Waalsova stavová rovnice**

Heike Kamerlingh Onnes a Johannes Diderik van der Waals u zkapalňovače helia (credit: Wikipedia)

Síly mezi molekulami (a v molekulách)

Např dva atomy argonu ve vzdálenosti r

Odpuzování (repulze) na kratších vzdálenostech je způsobeno překryvem orbitalů:

- Pauliho repulze: $u(r) \propto e^{-\text{const}}$ symbol \propto znamená „je úměrný“
- méně přesně: $u(r) \propto r^{-12}$
- kvantitativně: tuhá koule (tuhé těleso)

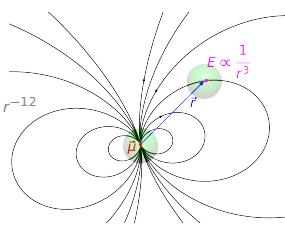
Přitahování (atrakce) na delších vzdálenostech

- model fluktuující dipól-indukovaný dipól:

$$E \propto \frac{1}{r^3}, \quad \mu_{\text{ind}} \propto E, \quad u(r) \propto E \mu_{\text{ind}}$$

- Londonovy (disperzní) síly: $u(r) \propto r^{-6}$ proto repule $\approx r^{-12}$
- méně přesně: pravoúhlá jáma (*square-well*)
- ještě méně přesně: dlouhodobové pozadí

Tyto interakce působí mezi všemi atomy ve všech molekulách

**Stavová rovnice a kritický bod**

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

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

- Opačná úloha: a, b vypočteme z experimentálních dat pro kritický bod – T_c a p_c

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

Po spočtení V_{mc} zjistíme, že není moc přesné.

Pro posouzení je vhodné použít kritický kompresibilní faktor:

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

běžné plyny: $z_c \in [0.28, 0.3]$
voda: $z_c = 0.23$

Modely interakce argon–argon

Lennard-Jonesův potenciál

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

odpudivý člen přitažlivý člen

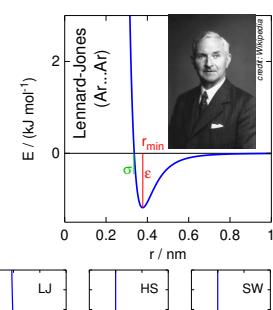
- ϵ = hloubka potenciálové jámy
- σ = velikost atomu

Tuhá koule + pravoúhlá jáma

hard sphere + square well

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{pro } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{pro } r > \lambda\sigma \end{cases}$$

kde $\lambda > 1$

**Další síly mezi molekulami (a v molekulách)**

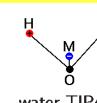
Elektrostatické síly

- ionty (a parciální náboje): $u(r) \propto r^{-1}$
- náboj–dipól: $u(r) \propto r^{-2}$ (závisí na úhlu)
- dipól–dipól: $u(r) \propto r^{-3}$ (závisí na úhlu)
- dipól–indukovaný dipól: $u(r) \propto r^{-6}$
- Londonovy (disperzní): $u(r) \propto r^{-6}$
- rotující dipóly: $u(r) \propto r^{-6}$

Intramolekulární síly

- vibrace vazeb a úhlů, torze, ...

Když všechno vyjádříme vzorcem a sečteme, dostaneme **silové pole** (force field)



water TIP4P

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$u = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

Síly s potenciálem ubývajícím jako $-C/r^6$ se v chemii zpravidla nazývají van der Waalsovy.

Van der Waalsova rovnice a teorém korespondujících stavů

Napišeme vdW rovnici pro bezrozumné z :

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RT V_m}$$

Dosadíme

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

a redukované veličiny

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m p_c}{RT_c}$$

a dostaneme

$$z = \frac{p_r V_r}{T_r} = \frac{V_r}{V_r - 1/8} - \frac{27}{64} \frac{1}{T_r V_r}$$

Van der Waalsova rovnice

Mezimolekulové síly:

- odpudivé (repulze), „tuhá koule“:

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

Molekulám je dostupný objem menší o „vlastní objem molekul“ b .

- přitažlivé (atrakce), „pravoúhlá jáma pro $\lambda \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0$ “

$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

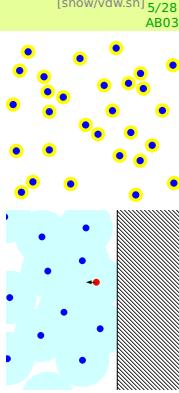
Molekul u stěny je $\propto 1/V_m$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_m^2 \Rightarrow$ účinek nárazu klesne $\propto 1/V_m^2$.

Metoda, kdy se působení jednotlivých částic nahrazuje jejich střední hustotou, se nazývá metoda středního pole (mean-field).

$$pV_m = RT$$

↓

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

**Redlichova–Kwongova rovnice**

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

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:

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

$$\text{Kompressibilní faktor: } z_c = \frac{1}{3} \quad \text{lepší než van der Waals!}$$

viz javascript applet

- z dost lepší než van der Waals pro běžné plyny a stále celkem jednoduchá

- zádná** stavová rovnice počítající se zprůměrovanou přitažlivou interakcí (tj. teorie typu **středního pole**, mean-field) nedává správně okolí kritického bodu, protože vyjde $\beta = 1/2$ místo správného $\beta = 0.326$

Konstanty vdW a RK rovnice

plyn	a_{vdW} [Pa m ⁶ mol ⁻²]	$10^5 b_{vdW}$ [m ³ mol ⁻¹]	a_{RK} [Pa m ⁶ mol ⁻² K ^{1/2}]	$10^5 b_{RK}$ [m ³ mol ⁻¹]
He	0.00346068	2.37622	0.00798873	1.64701
Ne	0.020831	1.67193	0.140648	1.15885
Ar	0.136184	3.21823	1.69457	2.23063
Kr	0.232511	3.95693	3.40929	2.74264
H ₂	0.024785	2.66037	0.144707	1.84397
N ₂	0.137016	3.86905	1.55967	2.68173
CH ₄	0.230278	4.30639	3.22108	2.98485
CO ₂	0.365323	4.28008	6.45605	2.96662
C ₂ H ₆	0.558028	6.51317	9.88021	4.51443
HCl	0.369874	4.06066	6.75243	2.81454
H ₂ O	0.553561	3.04831	14.2691	2.11285

Vypočteno z kritických dat

Viriaľová stavová rovnice

je rozvoj kompresibilního faktoru (tlaku) v mocninách hustoty resp. reciprokého objemu*

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

• B odpovídá interakci dvojic částic, C trojic, atd.

• B je experimentálně dostupný, C méně, vyšší výjimečně

• viriaľové koeficienty B, C, \dots jsou funkce teploty

• vhodné pro plyny s menší neidealitou (diverguje pro větší hustoty)

• neplatí, pokud plyn disociouje ($N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2$)

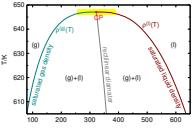
• neplatí, pokud mezmolekulový potenciál pomalu ubývá se vzdálostí a integrál diverguje (rozvoj pro plasma obsahuje i jiné členy: $A/V^{3/2}$ atd.)

• výpočty (pro jednoduché potenciály) do 8. (H/V_m^7), tuhé koule do 12.

• $T < T_c$: řadu nelze analyticky prodloužit za rosný bod

• může zahrnovat kvantové korekce (He, H₂ za nízkých teplot)

• obdobná rovnice existuje pro osmotický tlak



kvantová korekce k B :

$$(-1)^{2s+1} N_A^4 \left(\frac{\pi \hbar^2}{m} \right)^{3/2} \cdot \frac{2(2s+1)}{T} \left(\frac{MRT}{\pi \hbar^2} \right)$$

 He 3.7 K:
 $B = -94.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 corr = $-9.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 [doi]: 10.1089/0026-1394/46/5/017

*Formálně $1/V_m = c$ = molární koncentrace, termín hustota se zde nepoužívá. Ale $\mathcal{N} = N/V = N_A/V_m$ = počet částic v jednotce objemu = **číselná hustota**. Pak $z = p/\lambda' k_B T = 1 + B\mathcal{N} + C\mathcal{N}^2 \dots$, viriaľové koeficienty jsou na částici.

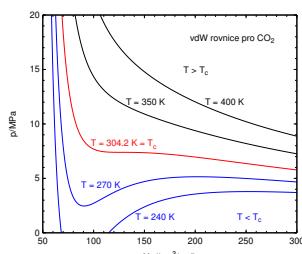
- a vzrůstá s velikostí přitažlivých sil (van der Waalsovy, polarita, vodíkové vazby)
- b vzrůstá s velikostí molekuly (výjimka: kvantové helium)

Výpočet objemu

12/28 AB03

vdW a RK rovnice vedou ke **kubické** rovnici pro objem.
Ta má:

- jeden reálný kořen pro $T > T_c$
- může mít až tři reálné kořeny (podle tlaku)
pro $T < T_c$:
 - kapalina
 - pára
 - mechanicky nestabilní kořen uprostřed
- má jeden trojný kořen pro $T = T_c$ a $p = p_c$



Pozn.: V případě tří kořenů je prostřední vždy nestabilní a neodpovídá žádnému reálnému stavu – pokud by byl připraven, okamžitě se rozpadne na kapky kapaliny v páře. Oba stabilní kořeny mohou odpovídat metastabilnímu stavu – více, až se naučíme počítat rovnováhu kapalina-pára.

Rovnice tohoto typu se nazývají **kubické stavové rovnice**. Jsou populární (protože jednoduché), avšak nepříliš přesné.

Viriaľová stavová rovnice – navození

13/28 AB03

Rozvíme vdW rovnici v $1/V_m$:

$$\begin{aligned} z = \frac{pV_m}{RT} &= \frac{V_m}{RT} \left(\frac{RT}{V_m - b - \frac{a}{V_m^2}} \right) = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} \\ &= \frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \quad \frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots \\ &= \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots - \frac{a}{RTV_m} \\ &\approx 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{RTV_m} \quad \frac{1}{1-x} \approx 1 + x \\ &= 1 + \left(\frac{b}{V_m} - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} \\ &\equiv 1 + \frac{B}{V_m} \end{aligned}$$

Druhý viriaľový koeficient (vdW rovnice): $B = b - \frac{a}{RT}$
(RK rovnice): $B = b - \frac{a}{RT^{3/2}}$

Druhý viriaľový koeficient – navození

+ 14/28 AB03

Vysoká teplota: $B = b$ je vyloučený objem 1 molu částic

Naivní výpočet b pro R-koule (koule o poloměru R):

$$b = N_A V_{2R-\text{koule}} = N_A \frac{4}{3} \pi (2R)^3$$

započetí jsme tento objem dvakrát!

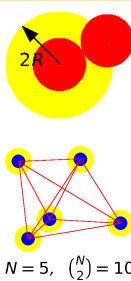
Správně:

Počet párů N částic: $\binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2}$ velké $\frac{N^2}{2}$

Celkový vyloučený objem pro $N = N_A: \frac{N_A^2}{2} V_{2R-\text{koule}}$

Molární vyloučený objem: $b = \frac{\text{celkový vyloučený objem}}{N_A}$

$$b = \frac{1}{2} N_A V_{2R-\text{koule}} = N_A \frac{2}{3} \pi (2R)^3$$



Druhý viriaľový koeficient – navození

+ 15/28 AB03

Ale co přitažlivé síly?

Zkusme model pravoúhlé potenciálové jámy (square-well) ■. Nechť je objem této oblasti stejný, jako je vyloučený objem ■, a nechť (za určité teploty) je pravděpodobnost, že najdu molekuly v ■, dvojnásobná oproti „volnému prostoru“ . Pak:

$$B = 0$$

• Časem se dozvítě, že pravděpodobnost nalezení částice v oblasti s energií \mathcal{E} je úmerná tzv. Boltzmannově pravděpodobnosti:

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) = \begin{cases} 0 & \text{překryv koulí} \\ 2 & \text{přitažlivá jáma} \\ 1 & \text{daleko} \end{cases} \quad 1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) = \begin{cases} 1 & \text{překryv koulí} \\ -1 & \text{přitažlivá jáma} \\ 0 & \text{daleko} \end{cases}$$

• Výše uvedenému vyhovuje vzorec pro druhý viriaľový koeficient pro kulaté molekuly (argon), „zobecněný vyloučený objem“:

$$B = \frac{N_A}{2} \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) \right] 4\pi r^2 dr \Rightarrow B = N_A \frac{2}{3} \pi (2R)^3$$



Tlakový viriaľový rozvoj

[xmaple/maple/PressureVirialExpansion.mw] 19/28 AB03

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

Při výpočtu V_m pro zadané T, p v rozvoji do B musíme řešit kvadratickou rovnici, kubicou do C... Hodí se inverze rozvoje do B :

$$V_m = \frac{RT}{p} \approx \frac{RT}{p} + \frac{RT}{p} \frac{B}{V_m} = \frac{RT}{p} + \frac{B}{z} \approx \frac{RT}{p} + B = V_m^{\text{id}} + B$$

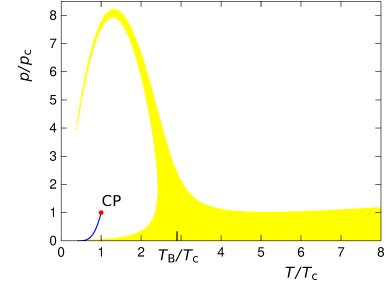
Lze pokračovat do vyšších rádů:

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p} + B + (C - B^2) \frac{p}{RT} + (D - 3BC + 2B^3) \left(\frac{p}{RT} \right)^2 + \dots \\ &= V_m^{\text{id}} + B + \frac{C - B^2}{V_m^{\text{id}}} + \frac{D - 3BC + 2B^3}{(V_m^{\text{id}})^2} + \dots \end{aligned}$$

• interpretace B : „zobecněný“ vyloučený objem

• chyba obou verzí je zhruba stejná – stejně zanedbáváme členy vyššího rádu

• vhodné pro nepříliš stlačené plyny



Viriaľová stavová rovnice

20/28 AB03

Příklad. Hustota plynného CO₂ za teploty 40 °C a tlaku 1 bar je 1.6975 g L⁻¹. Vypočte B a hustotu za tlak 10 bar.

I výpočet B z dat

T=40 oC

p=1 bar

rho=1.6975 g/L

1.6975 kg/m³

0.025926 m³/mol

z=p*Vm/R/T

B=(z-1)*Vm

to cm³/mol

! hustota za tlak 10 bar = tlakový rozvoj

p=10 bar

1 x 10¹⁰ Pa

2493.5 cm³/mol

rho=M(CO2)/Vm

17.65 kg/m³

! hustota za tlak 10 bar - hustotní rozvoj

solve Vm = p*Vm/R/T-1-B/Vm

rho=M(CO2)/Vm

2488.4 cm³/mol

17.686 kg/m³

Další stavové rovnice

Augmented (van der Waals/. . .): zlepší se odpudivý člen, $z_c = 0.359$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \rightarrow p = \frac{RT}{\text{lepší vzorec pro tuhé koule}} - \frac{a}{V_m^2}$$

Dieterici: $p = \frac{RT}{V_m - b} e^{-a/RTV_m}$, $z_c = 0.271$

Soave-Redlich-Kwong: modifikovaný přitažlivý člen, $a = a(T, \omega)$

SAFT: Statistical Associating Fluid Theory, **PC-SAFT** (Perturbed Chain SAFT)

● odpudivá část je approximací pro řetězec (směs) dotýkajících se tuhých koulí



● další členy, např. dipol-dipol, asociace (vodíkové vazby) aj.

● flexibilní, vhodné pro širokou řídu látek – i pro směsi (není "one-fluid")

Benedict-Webb-Rubin:

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

Osm konstant: A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α , γ , mnoho modifikací

Voda: IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam)

+ 21/28
AB03

Rovnice van der Waalsova typu pro směsi

25/28
AB03

"One-fluid approach" – smícháme parametry a použijeme rovnici původně určenou pro čistou látku (van der Waals, Redlich-Kwong, . . .). Pozn.: PC-SAFT není one-fluid.

Směšovací pravidla:

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

Kombinační pravidla:

Neznámé-li b_{12} , můžeme předpokládat aditivitu objemů (Amagatův zákon):

$$b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22}) \Rightarrow b = \sum_i x_i b_i$$

tuhé koule:

$$b_{11} = \frac{2\pi}{3}(2R_1)^3$$

$$b_{12} = \frac{2\pi}{3}(R_1 + R_2)^3$$

$$b_{22} = \frac{2\pi}{3}(2R_2)^3$$

Kohezní síly jsou párové, lepší je geometrický průměr (Berthelotovo kombinační pravidlo):

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \Rightarrow a = \left(\sum_i x_i a_i^{1/2} \right)^2$$

Občas se zlepšuje nastavitelnou (obv. kladnou a malou) konstantou k_{12} : $a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2}$

Srovnání stavových rovnic pro reálné plyny

22/28
AB03

● ideální plyn – dostačně nízká hustota:

- velmi zhruba do několika bar
- pro hůře zkapalnitelné plyny resp. pro $T \approx$ několik T_c do desítek bar
- pro $T < \frac{2}{3}T_c$ do tlaku nasycených par (páry běžných rozpouštědel)

● viriálová: vylepšení ideálního plynu

● van der Waals: nepřesná – didaktický a historický význam

● Redlich-Kwong: z dvoukonstantových jedna z nejlepších (2–5 % pro plyn), přesnost klesá pro kapalinu a blízko kritického bodu (platí pro všechny klasické rovnice – dávají kritický exponent $\beta = 0.5$)

● vícekonstantové: přesnější, někdy i pro kapalinu, složité

Kayovy pseudokritické veličiny

26/28
AB03

Neznámé-li nic kromě kritické teploty a kritického tlaku složek směsi, lze pro směsi plynů za vyšších teplot postupovat takto:

$$\begin{aligned} T'_c &= \sum_{i=1}^k x_i T_{c,i} & T_r &= \frac{T}{T'_c} \\ p'_c &= \sum_{i=1}^k x_i p_{c,i} & p_r &= \frac{p}{p'_c} \\ V'_c &= \sum_{i=1}^k x_i \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} & V_r &= \frac{V}{V'_c} \end{aligned}$$

a použijeme bud' generalizovaný diagram nebo třeba Redlichovu-Kwongovu rovnici

Obvykle méně přesné: vypočteme T'_c a p'_c a z toho parametry a , b (např.) Redlichovu-Kwongovu rovnici a pak řešíme jako pro čistou látku.

Směsi plynů

23/28
AB03

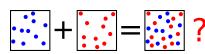
● parcíální tlak definujeme jako $p_i = x_i p$

Symbol \bullet značí „čistá látka“

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

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

Neplatí příliš přesně. Pro kapaliny nepoužitelný.



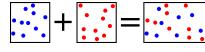
● Amagatův zákon (aditivita objemů při $[T, p]$, ideální směs)

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

Lepší aproximace než Daltonův zákon

Neplatí pro směs různě velkých tuhých koulí (mák + hrášek)

Přibližně i pro kapaliny



● **Důsledek:** $z = \sum_{i=1}^k x_i z_i^*$ $[T, p]$

$$\text{Důkaz: } z = \frac{pV}{nRT} = \frac{p}{nRT} \sum_i^k V_i^*(T, p, n_i) = \frac{1}{n} \sum_i^k \frac{p}{RT} \frac{V_i^*(T, p, n_i)}{n_i} = \frac{1}{n} \sum_i^k \frac{p}{RT} V_{m,i}(T, p) n_i = \sum_{i=1}^k x_i z_i^*$$

Viriálová rovnice pro směsi

24/28
AB03

Binární směs: $N_A = N_1 + N_2$. Celkový vyloučený objem =

$$B = \frac{1}{2} N A V_{2R\text{-koule}}$$

$$\frac{N_1^2}{2} V_{2R\text{-koule}} + N_1 N_2 V_{R_1+R_2\text{-koule}} + \frac{N_2^2}{2} V_{2R\text{-koule}}$$

Po dělení N_A dostaneme **směšovací pravidlo** pro „molární vyloučený objem“ B :

$$B = \frac{\text{celkový vyloučený objem}}{N_A} = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} = \sum_j x_i x_j B_{ij}$$

kde $x_i = N_i/N$ jsou molární zlomky, $\sum_i x_i = 1$.

Směšovací pravidlo musí reproducovat B pro $B_{11} = B_{12} = B_{22} = B$

Platí-li Amagatův zákon, z tlakového rozvoje dostaneme:

$$z = \sum_{i=1}^k x_i z_i^* = \sum_i x_i \frac{p V_{im}^*}{RT} = \sum_i x_i \cdot 1 + \sum_i x_i \frac{p}{RT} B_{ii} \Rightarrow B = \sum_i x_i B_{ii}$$

To je ekvivalentní **kombinačnímu pravidlu** $B_{12} = (B_{11} + B_{22})/2$ (aditivita vyloučených objemů).

$$\begin{aligned} x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} &= (x_1^2 + x_1 x_2) B_{11} + (x_1 x_2 + x_2^2) B_{22} \\ &= x_1(x_1 + x_2) B_{11} + x_2(x_1 + x_2) B_{22} = x_1 B_{11} + x_2 B_{22} \end{aligned}$$



Dodatek: popis tabulek a grafů

28/28
AB03

Konstanty van der Waalsovy rovnice

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

Látka	Vzorec	$a [\text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}]$	$b \cdot 10^5 [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
Argon	Ar	0,136184	3,21823
Chlór	Cl ₂	0,634483	5,42285
Fluóř	F ₂	0,116381	2,87413
Vodík	H ₂	0,024785	2,66037
Helium	He	0,00346068	2,37622

→ po provedení naznačené

operace dostaneme číslo
v daných jednotkách

Ar: $b \cdot 10^5$ v jednotkách $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ je = 3,21823 $\Rightarrow b(\text{Ar}) = 3,21823 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Ekvivalentní formy:

● $b \cdot 10^5 [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$

● $b [10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$

● $b/(10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1})$

● $10^5 b/(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$