

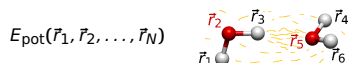
## (Hyper)plocha potenciální energie

[show/SPCEDimer.sh] 1/26  
AB03

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

potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader



### Jak získám PES?

- z kvantových výpočtů (Schrödingerova rovnice)
  - pro mnoho atomů velmi drahé
- aproximujeme vzorcem („silové pole“, „potenciál“, „model“, ...)
  - $E_{\text{pot}}$  = vzorec (součet mnoha relativně jednoduchých členů)
    - levné
    - použití = MM
- kombinace – QM/MM metody (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)



## Síly mezi molekulami (a v molekulách)

2/26  
AB03

Např dva atomy argonu  $\bullet$   $\bullet$  ve vzdálenosti  $r$

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

- exponenciální odpuzování  $u(r) \propto e^{-\text{const}r}$
- méně přesně:  $u(r) \propto r^{-12}$
- kvalitativně: tuhá koule (tuhé těleso)

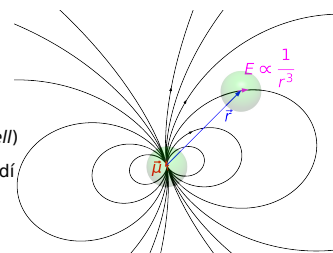
symbol  $\propto$  znamená „je úměrný“

**Přitahování** (atrakce) na delších vzdálenostech – model fluktuující dipól–indukovaný dipól:

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

- Londonovy (disperzní) síly:  $u(r) \propto r^{-6}$
- méně přesně: pravoúhlá jáma (square-well)
- ještě méně přesně: dlouhodosahové pozadí

Tyto interakce působí mezi všemi atomy ve všech molekulách



## Modely interakce argon–argon

3/26  
AB03

### Lennard-Jonesův potenciál

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

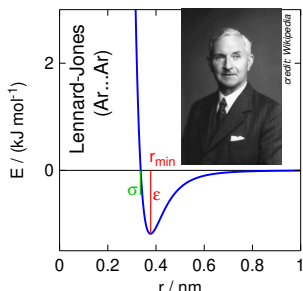
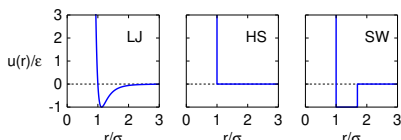
- $\epsilon$  = hloubka potenciálové jámy
- $\sigma$  = velikost atomu
- $(\sigma/r)^{12}$  = odpuzivý člen
- $(\sigma/r)^6$  = přitažlivý člen

### 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  $\lambda > 1$

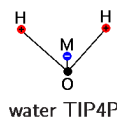


## Další síly mezi molekulami (a v molekulách)

4/26  
AB03

### Elektrostatické síly

- ionty (a partiální 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:  $u(r) \propto r^{-6}$



síly typu  $r^{-6}$  se v chemii zpravidla nazývají van der Waalsovy

### Intramolekulární síly

- vibrace vazeb a úhlů, torze, ...

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

## Van der Waalsova stavová rovnice

[show/vdvw.sh] 5/26  
AB03

### 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  $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $\epsilon \rightarrow 0$ “

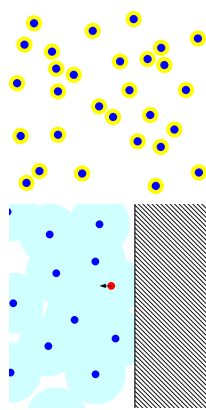
$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

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

$$pV_m = RT$$

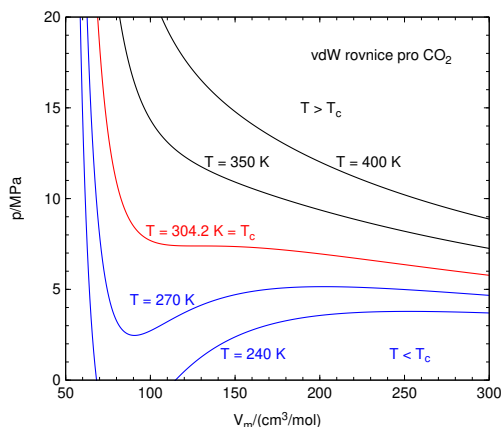
↓

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



## Van der Waalsova stavová rovnice

[show/vdvw.sh] 6/26  
AB03



## Stavová rovnice a kritický bod

[cd ../maple; xmaple fchab03.mw] 7/26  
AB03

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

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

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

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

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

Pro posouzení je vhodné použít bezrozměrný kompresibilitní faktor:

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

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

## Příklad

[cd ../maple; xmaple fchab03.mw] 8/26  
AB03

Objem tlakové láhve je 10 L. Plná tlaková láhve s dusíkem váží 45 kg, prázdná (vevnitř je vakuum) 44 kg. Jaký je tlak v láhvi? Použijte van der Waalsovou stavovou rovnici. Teplota je 25 °C.

Data pro dusík:  $T_c = 126.2$  K,  $p_c = 3.39$  MPa.

$$a = 0.137 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}, b = 0.0000387 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Pozn.: V praxi by ovšem v prázdné láhvi nebylo vakuum, ale dusík za atmosférického tlaku, přesný výpočet by pak byl trochu složitější.

### vdW rovnice a teorém korespondujících stavů

9/26  
AB03

Napišeme vdW rovnici pro bezrozměrné z:

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

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

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

### Redlichova-Kwongova rovnice

10/26  
AB03

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

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:

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

Kompresibilitní faktor:

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

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

### Konstanty vdW a RK rovnice

11/26  
AB03

Vypočteno z kritických dat

plyn	$a_{vdW}$ [Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> ]	$b_{vdW}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$a_{RK}$ [Pa m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> K <sup>1/2</sup> ]	$b_{RK}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
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 <sub>2</sub>	0.024785	2.66037	0.144707	1.84397
N <sub>2</sub>	0.137016	3.86905	1.55967	2.68173
CH <sub>4</sub>	0.230278	4.30639	3.22108	2.98485
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.558028	6.51317	9.88021	4.51443
CO <sub>2</sub>	0.365323	4.28008	6.45605	2.96662
HCl	0.369874	4.06066	6.75243	2.81454
H <sub>2</sub> O	0.553561	3.04831	14.2691	2.11285

a vzrůstá s velikostí přitažlivých sil (van der Waalsovy, polarita, vodíkové vazby)

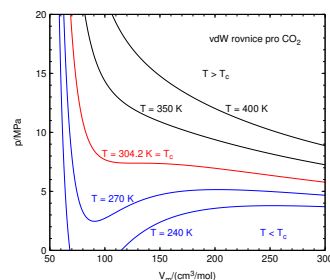
b vzrůstá s velikostí molekuly (výjimka: kvantové helium)

### Výpočet objemu

12/26  
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. Obě 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 nepřilíží přesně.

### Viriálová stavová rovnice – navození

13/26  
AB03

Rozvííme vdW rovnici v  $1/V_m$ :

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

Druhý viriálový koeficient (vdW rovnice):  $B = b - \frac{a}{RT}$

### Druhý viriálový koeficient – navození

14/26  
AB03

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

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

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

~~započítali jsme tento objem dvakrát!~~

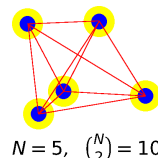
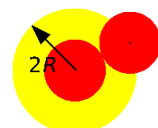
Správně:

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

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

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

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



$$N = 5, \quad \binom{N}{2} = 10$$

### Druhý viriálový koeficient – navození

15/26  
AB03

Ale co přitažlivé síly?

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

$$B = 0$$

Časem se dozvíte, že pravděpodobnost nalezení částice v oblasti s energií  $\varepsilon$  je úměrná tzv. Boltzmannově pravděpodobnosti:

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

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

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

Tuhé koule:

$$u(r) = \begin{cases} 0 & \text{pro } r > 2R \\ \infty & \text{pro } r < 2R \end{cases} \Rightarrow B = N_A \frac{2}{3} \pi (2R)^3$$

### Viriálová stavová rovnice

16/26  
AB03

je rozvoj kompresibilitního 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
- výpočty (pro jednoduché potenciály) do osmého ( $H/V_m^7$ ), pro tuhé koule do 12
- koeficienty jsou funkcí teploty
- vhodná pro plyny s menší neidealitou
- neplatí, pokud plyn disociuje ( $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ )
- rozvoj pro plasma (integrály divergují) obsahuje i jiné členy ( $A/V_m^{3/2}$  atd.)
- může zahrnovat kvantové korekce (He, H<sub>2</sub> za nízkých teplot)
- $T < T_c$ : řada diverguje pro rosný bod
- obdobná rovnice existuje pro osmotický tlak

$$\text{kvantová korekce } k_B: \frac{(-1)^{2s+1} N_A^4}{2(2s+1)} \left( \frac{\pi \hbar^2}{mRT} \right)^{3/2}$$

\*Formálně je  $c = 1/V_m$  látková (molární) koncentrace, termín hustota se zde nepoužívá. Ale veličina  $N = N/V = N_A/V_m$  je počet částic v jednotce objemu a nazývá se **číselná hustota**. Pak  $z = p/Nk_B T = 1 + B'N + C'N^2 + \dots$ , kde ale nyní viriálové koeficienty nejsou na mol, ale na částici.

## Druhý viriálový koeficient

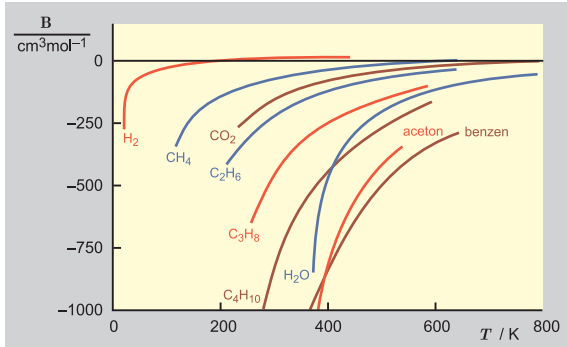
17/26  
AB03

experiment:

→ → →

vdW:

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



- nízká teplota:  $B < 0$ , převládají přitažlivé síly
- vysoká teplota:  $B > 0$ , převládají odpudivé síly (ale někdy se dřív látka rozloží)
- Boyleova teplota  $T_B$ :  $B(T_B) = 0$ ;  $T_B/T_C \approx 2.5$  až 3 (5 pro helium)

## Viriálová stavová rovnice

19/26  
AB03

**Příklad.** Hustota plynného CO<sub>2</sub> za teploty 40 °C a tlaku 1 bar je 1.6975 g L<sup>-1</sup>. Vypočítejte B a hustotu za tlaku 10 bar.

! výpočet B z dat  
T=40 oC

$$p=1[\text{bar}]$$

$$\rho = 1.6975 [\text{g/L}]$$

$$V_m = M(\text{CO}_2) / \rho$$

$$z = p \cdot V_m / RT$$

$$B = (z-1) \cdot V_m$$

$$T \text{ o cm}^3/\text{mol}$$

! hustota za tlaku 10 bar - tlakový rozvoj

$$p=10[\text{bar}]$$

$$V_m = RT/p + B$$

$$\rho = M(\text{CO}_2) / V_m$$

! hustota za tlaku 10 bar - hustotní rozvoj

$$\text{solve } V_m \text{ p} \cdot V_m / RT - 1 - B / V_m$$

$$\rho = M(\text{CO}_2) / V_m$$

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} + B$$

313.15 [K]	$1 \times 10^{+05}$ [Pa]	1.6975 [kg/m³]	0.025926 [m³/mol]	0.99575	-0.0001102 [m³/mol]	$1 \times 10^{+06}$ [Pa]	2493.5 [cm³/mol]	17.65 [kg/m³]	2488.4 [cm³/mol]	17.686 [kg/m³]
------------	--------------------------	----------------	-------------------	---------	---------------------	--------------------------	------------------	---------------	------------------	----------------

## Srovnání stavových rovnic pro reálné plyny

21/26  
AB03

- ideální plyn: do několika bar, pro hůře zkapalnitelné plyny resp. pro  $T \approx$  několik  $T_C$  do desítek bar, za nižších teplot jen pro nižší tlaky
- 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

## Tlakový viriálový rozvoj

[xmaple ../maple/PressureVirialExpansion.mw] 18/26  
AB03

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

Při výpočtu objemu pro zadané  $T, p$  v rozvoji do B musíme řešit kvadratickou rovnici, kubickou do C, atd. Inverze rozvoje do B:

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

Lze pokračovat do vyšších řádů:

$$V_m = \frac{RT}{p} + B + (C - B^2) \frac{p}{RT} + (D - 3BC + 2B^3) \left(\frac{p}{RT}\right)^2 + \dots$$

$$= V_m^{\text{id}} + B + \frac{C - B^2}{V_m^{\text{id}}} + \frac{D - 3BC + 2B^3}{(V_m^{\text{id}})^2} + \dots$$

- interpretace B: „zobecněný“ vyloučený objem
- chyba obou verzí je zhruba stejná - stejně zanedbáváme členy vyššího řádu
- vhodné pro nepřiliš stlačené plyny

## Další stavové rovnice

+ 20/26  
AB03

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

**Augmented (van der Waals/...)** - zlepši se odpudivý člen,  $z_c = 0.359$

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

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

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

- odpudivá část je aproximací pro řetězky (směs) dotýkajících se tuhých koulí
- další členy, např. dipól-dipól, asociace (vodíkové vazby) aj.
- flexibilní, vhodné pro širokou třídu látek - i pro směsi (není "one-fluid")

**Benedict-Webb-Rubin (BWR)**

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

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

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

## Viriálová rovnice pro směsi

23/26  
AB03

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

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

$$\frac{N_1^2}{2} V_{2R1\text{-koule}} + N_1 N_2 V_{R1+R2\text{-koule}} + \frac{N_2^2}{2} V_{2R2\text{-koule}}$$

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

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

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

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

Platí-li Amagatův zákon, z tlakového rozvoje dostaneme:

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

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

$$x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 \frac{B_{11} + B_{22}}{2} + x_2^2 B_{22} = (x_1^2 + x_1 x_2) B_{11} + (x_1 x_2 + x_2^2) B_{22}$$

$$= x_1(x_1 + x_2) B_{11} + x_2(x_1 + x_2) B_{22} = x_1 B_{11} + x_2 B_{22}$$

## Směsi plynů

22/26  
AB03

● parciální tlak **definujeme** jako  $p_i = x_i p$

Symbol • 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.

Přibližně i pro kapaliny.

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

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

## Rovnice van der Waalsova typu pro směsi

24/26  
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:**

Neznáme-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:

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

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

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

případně aditivitu poloměrů (Lorentzovo kombinační pravidlo):

$$b_{12}^{1/3} = \frac{1}{2}(b_{11}^{1/3} + b_{22}^{1/3})$$

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

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

Občas se pro zlepšení používá nastavitelná konstanta  $k_{12}$  (zprav. je kladná a malá)

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2}$$

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

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

$$T_r = \frac{T}{T'_c}, \quad p_r = \frac{p}{p'_c}, \quad V_r = \frac{V}{V'_c}$$

a použijeme buď generalizovaný diagram nebo třeba Redlichovu–Kwongovu rovnici

- Známe-li viriálové koeficienty a tlak není příliš velký, použijeme viriálovou rovnici (vhodnou verzi).
- Vypočteme  $V_i^*$  čistých složek (třeba i různými metodami) a složíme směs dle Amagatova zákona (vhodné pro daný tlak a teplotu).
- Vypočteme Kayovy pseudokritické veličiny a pak použijeme:
  - diagram kompresibilitního faktoru,
  - stavovou rovnici.
- Najdeme v tabulkách či vypočteme z kritických veličin parametry  $a$ ,  $b$  vhodné dvoukonstantové rovnice (např. Redlich–Kwong), složíme jejich hodnoty pro směs, načež pak použijeme stavovou rovnici.