

(Hyper)plocha potenciální energie

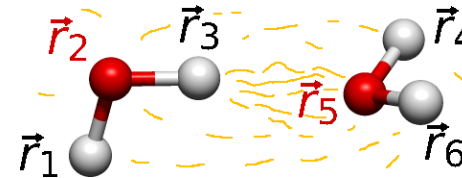
Jádra jsou mnohem těžší než elektrony \Rightarrow elektronové pohyby jsou mnohem rychlejší
(**Bornova–Oppenheimerova aproximace**)



potential energy surface (PES)

energie jako funkce souřadnic poloh všech atomových jader

$$E_{\text{pot}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$



Jak získám PES?

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

Např dva atomy argonu ● ● 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)

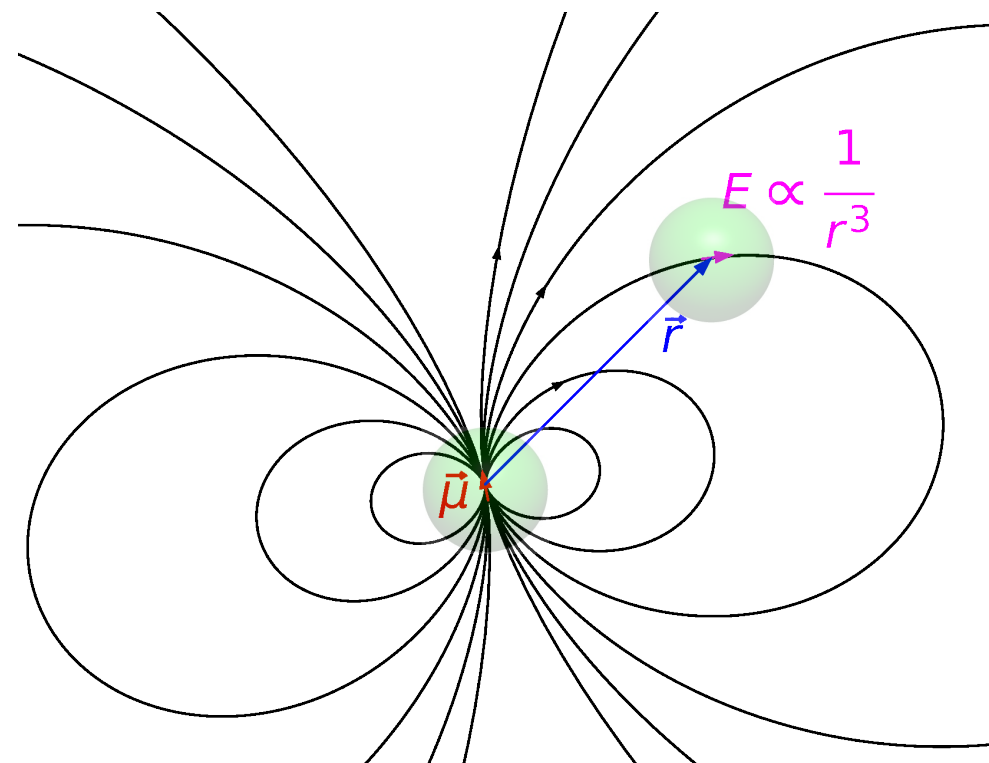
symbol \propto znamená „je úměrný“

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

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

- 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



Lennard-Jonesův potenciál

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

odpudivý člen

přitažlivý člen

● ε = hloubka potenciálové jámy

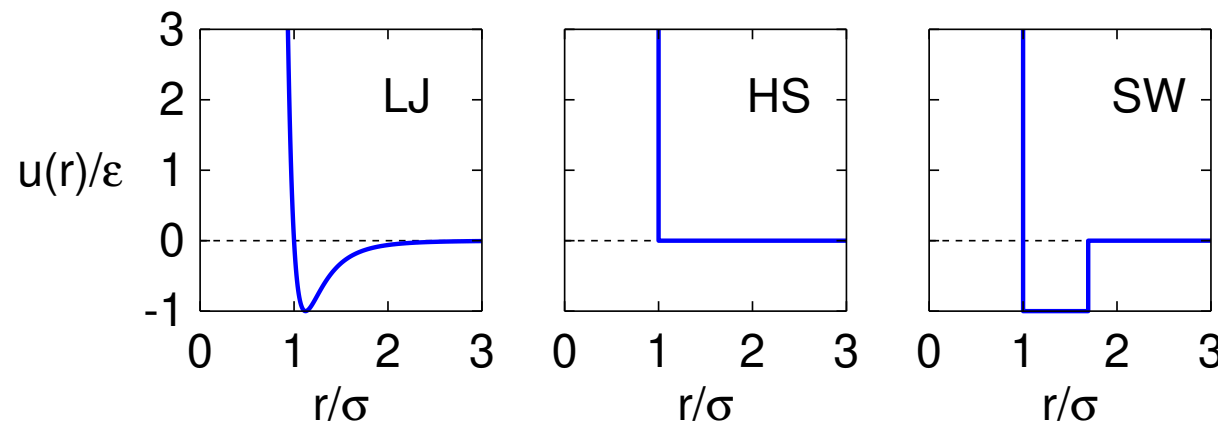
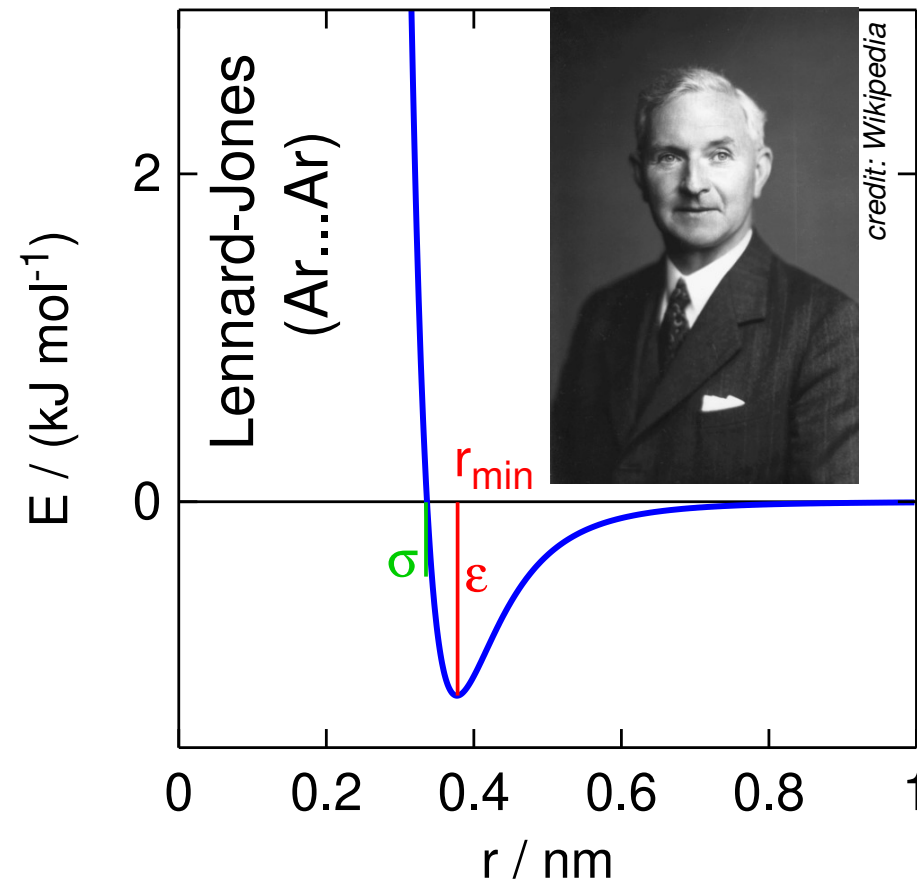
● σ = velikost atomu

Tuhá koule + pravoúhlá jáma

hard sphere + square well

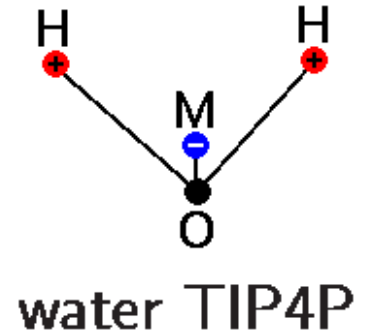
$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{pro } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{pro } r > \lambda\sigma \end{cases}$$

kde $\lambda > 1$



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



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

Mezimolekulové síly:

● odpuzivé (repulze), „tuhá koule“:

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

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

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

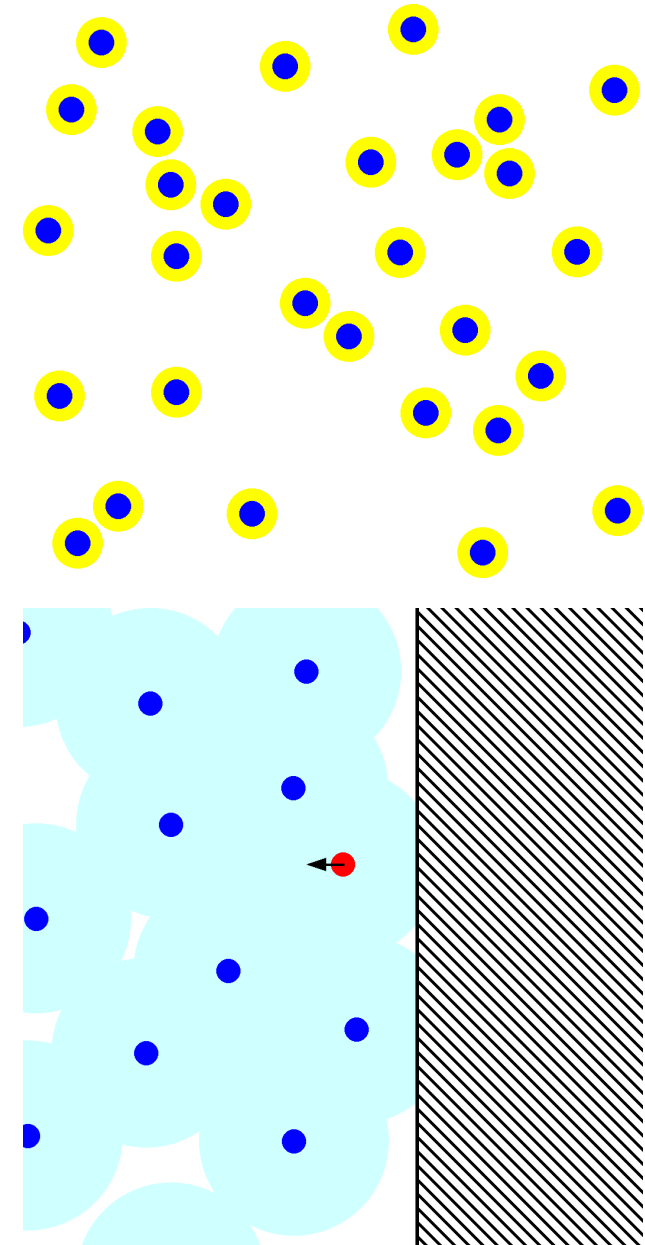
$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

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

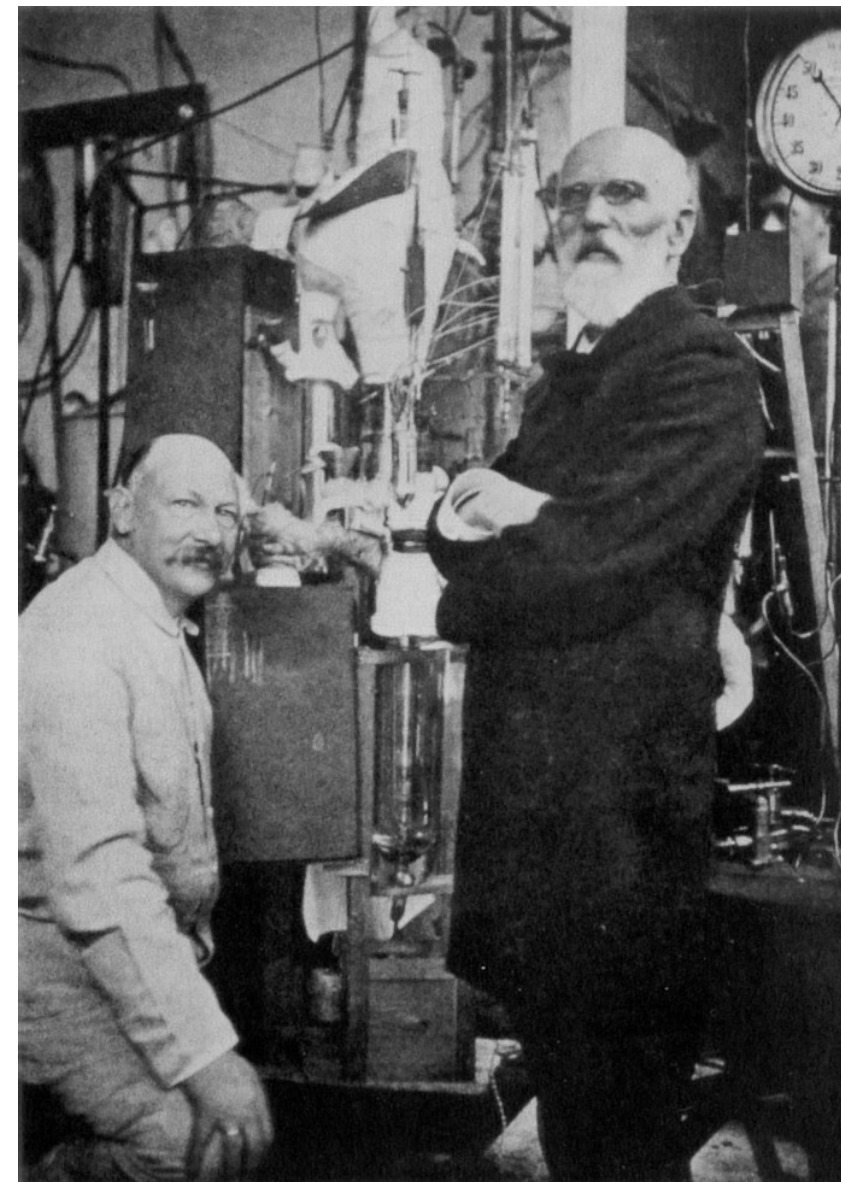
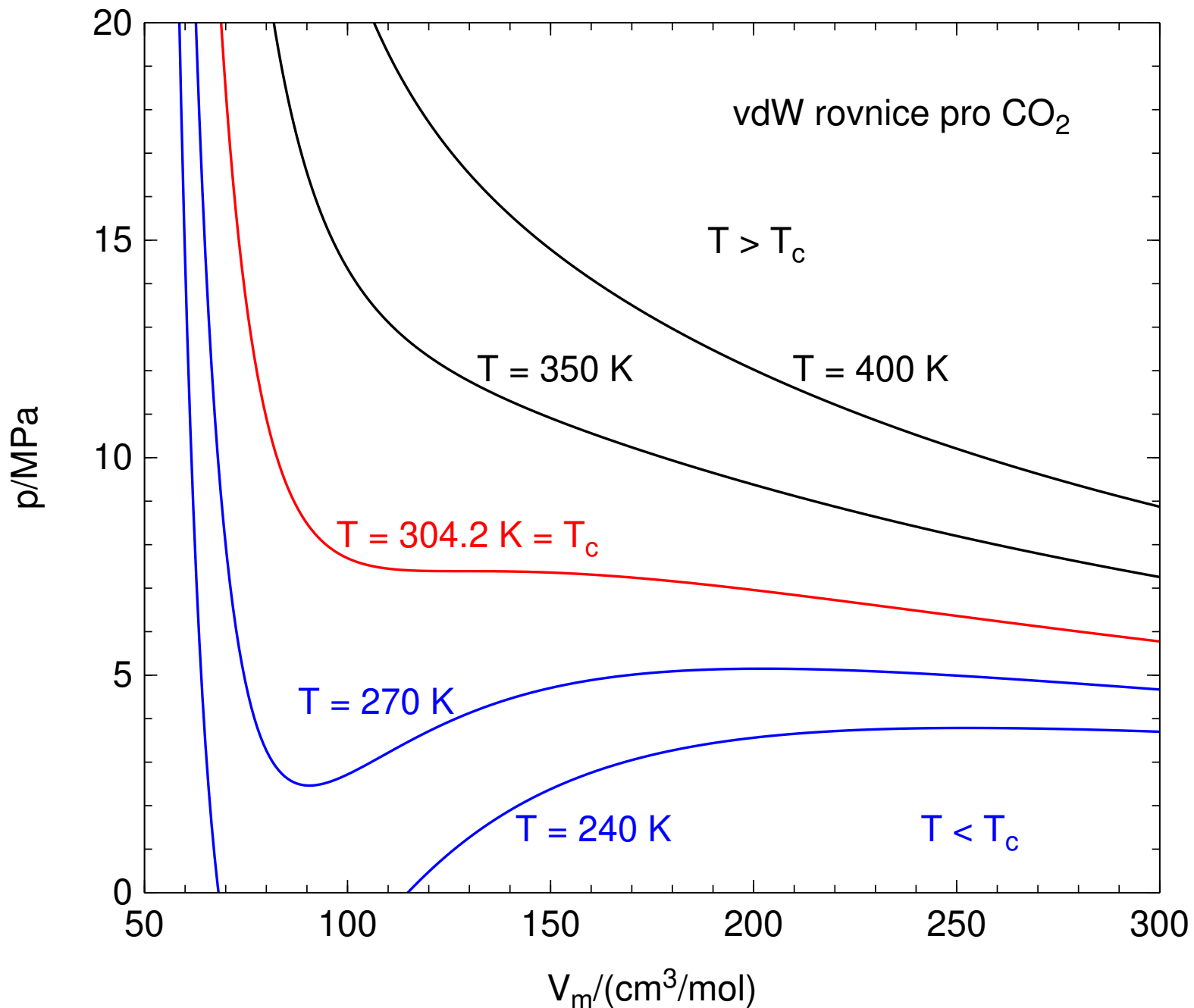
$$pV_m = RT$$

↓

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



Van der Waalova stavová rovnice



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

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

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

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

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

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

Pro posouzení je vhodné použít kritický 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: $z_c = 0.23$

Objem tlakové láhve je 10 L. Plná tlaková láhev 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.

$a = 0.137 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.000387 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
vdW: 8.53 MPa, RK: 8.74 MPa, diagram: 8.76 MPa, id. plyn:
8.85 MPa

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



Napíšeme 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

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

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

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: $z_c = \frac{1}{3}$ **lepší než van der Waals**

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

● **žádná** 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 $\beta = 0.326$

plyn	a_{vdW} [Pa m ⁶ mol ⁻²]	$10^5 b_{\text{vdW}}$ [m ³ mol ⁻¹]	a_{RK} [Pa m ⁶ mol ⁻² K ^{1/2}]	$10^5 b_{\text{RK}}$ [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

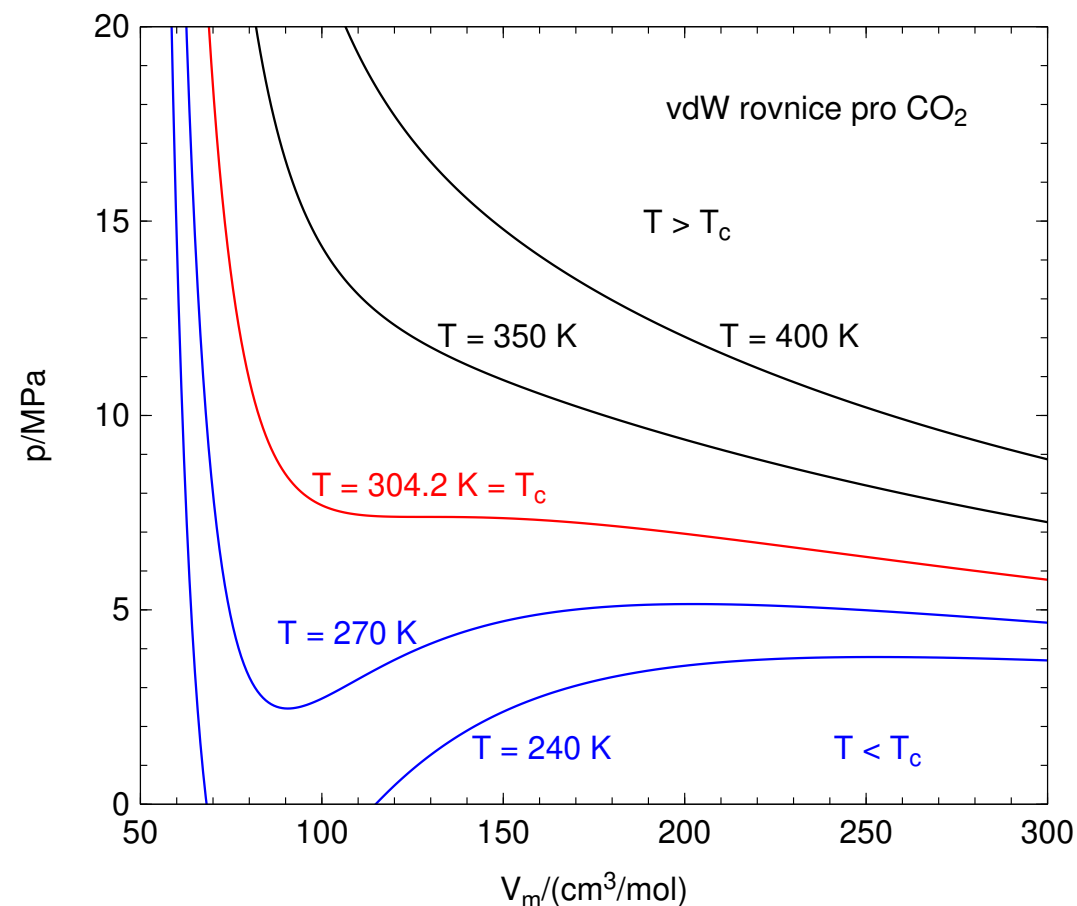
● a vzrůstá s velikostí přitažlivých sil (van der Waalsovy, polarita, vodíkové vazby)

● b vzrůstá s velikostí molekuly (**výjimka: kvantové helium**)

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.

Rozviňme vdW rovnici v $1/V_m$:

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

$$\begin{aligned} 1/(1-x) &= \\ 1 + x + x^2 + \dots \end{aligned}$$

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

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

Druhý viriálový koeficient – navození

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!~~

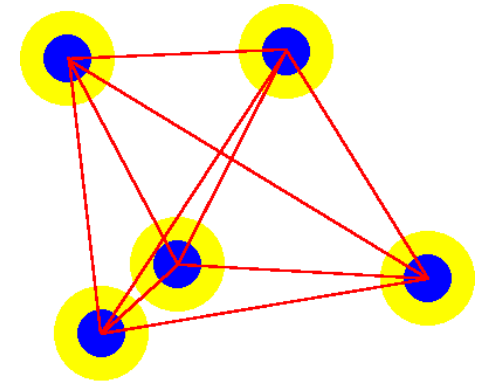
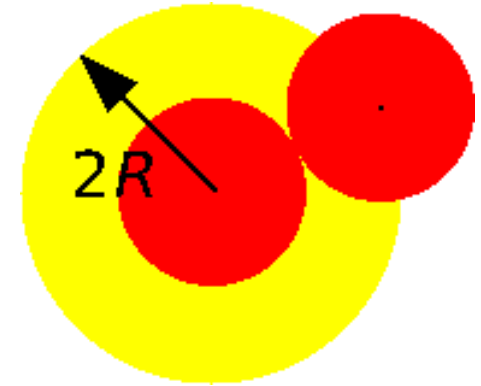
Správně:

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

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

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

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

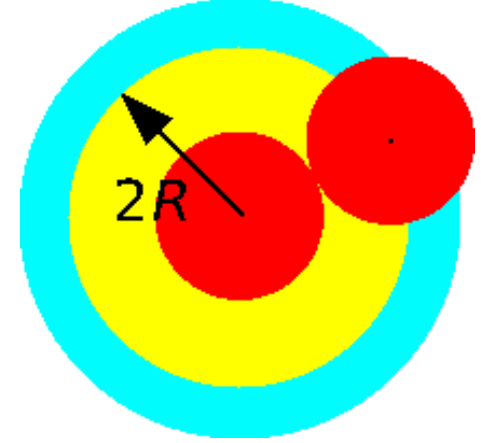


$N = 5, \binom{N}{2} = 10$

Ale co přitažlivé síly?

Zkusme model pravoúhlé 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 \mathcal{E} je úměrná 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 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:

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

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
- viriálové koeficienty B, C, \dots jsou funkcí teploty
- vhodná pro plyny s menší neidealitou (diverguje pro větší hustoty)
- neplatí, pokud plyn disociuje ($N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2$)
- neplatí, pokud mezimolekulový potenciál pomalu ubývá se vzdáleností a integrály divergují (rozvoj pro plasma obsahuje i jiné členy: $A/V_m^{3/2}$ atd.)
- $T < T_c$: řadu nelze analyticky prodloužit za rosný bod
- může zahrnovat kvantové korekce (He, H_2 za nízkých teplot)
- obdobná rovnice existuje pro osmotický tlak

kvantová korekce k B :

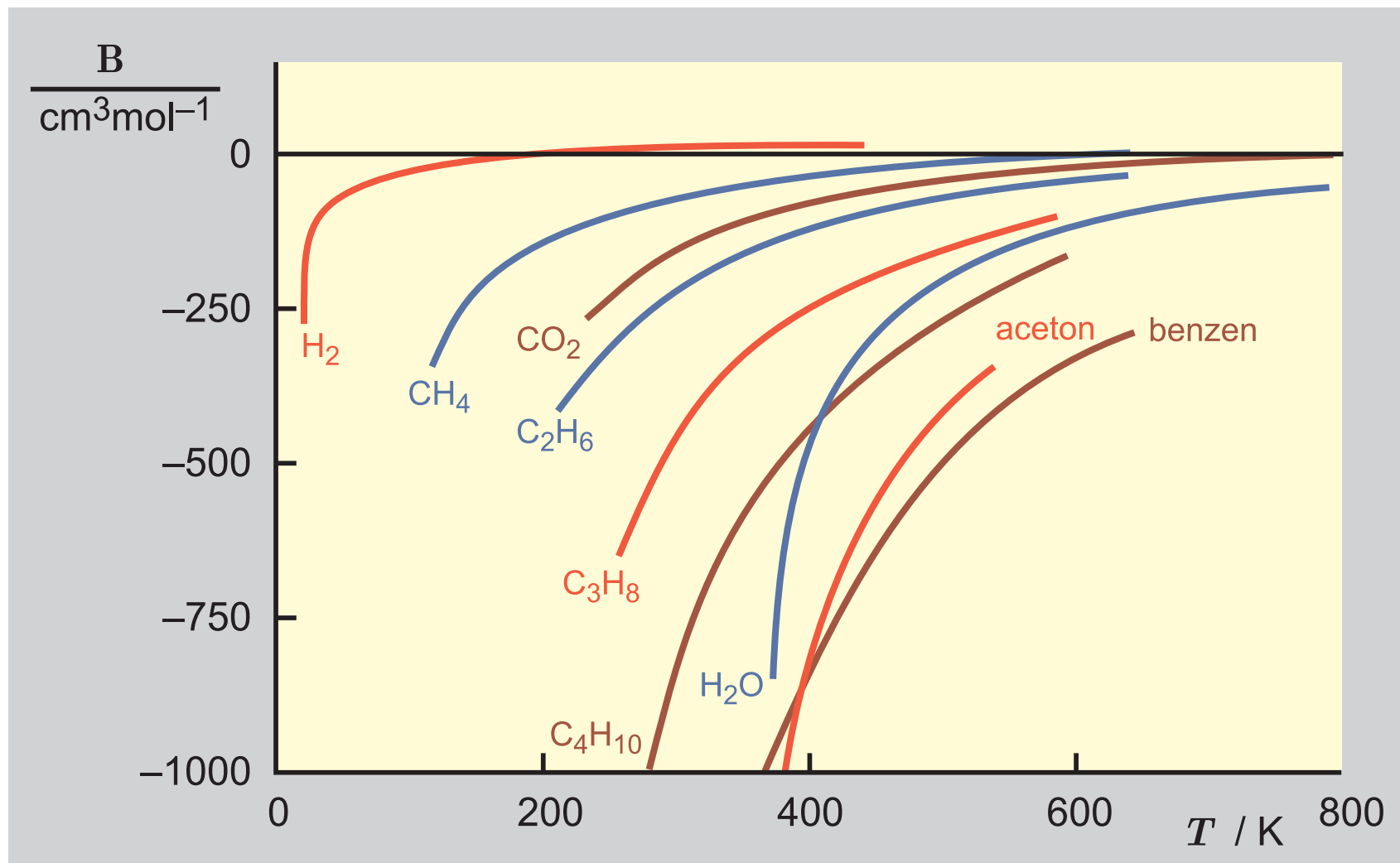
$$\frac{(-1)^{2s+1} N_A^4}{2(2s+1)} \left(\frac{\pi \hbar^2}{MRT} \right)^{3/2}$$

*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 $z = p/\mathcal{N}k_B T = 1 + B\mathcal{N} + C\mathcal{N}^2 \dots$, viriálové koeficienty jsou na částici.

● experiment: → → →

● vdW: $B = b - \frac{a}{RT}$

● RK: $B = b - \frac{a}{RT^{3/2}}$



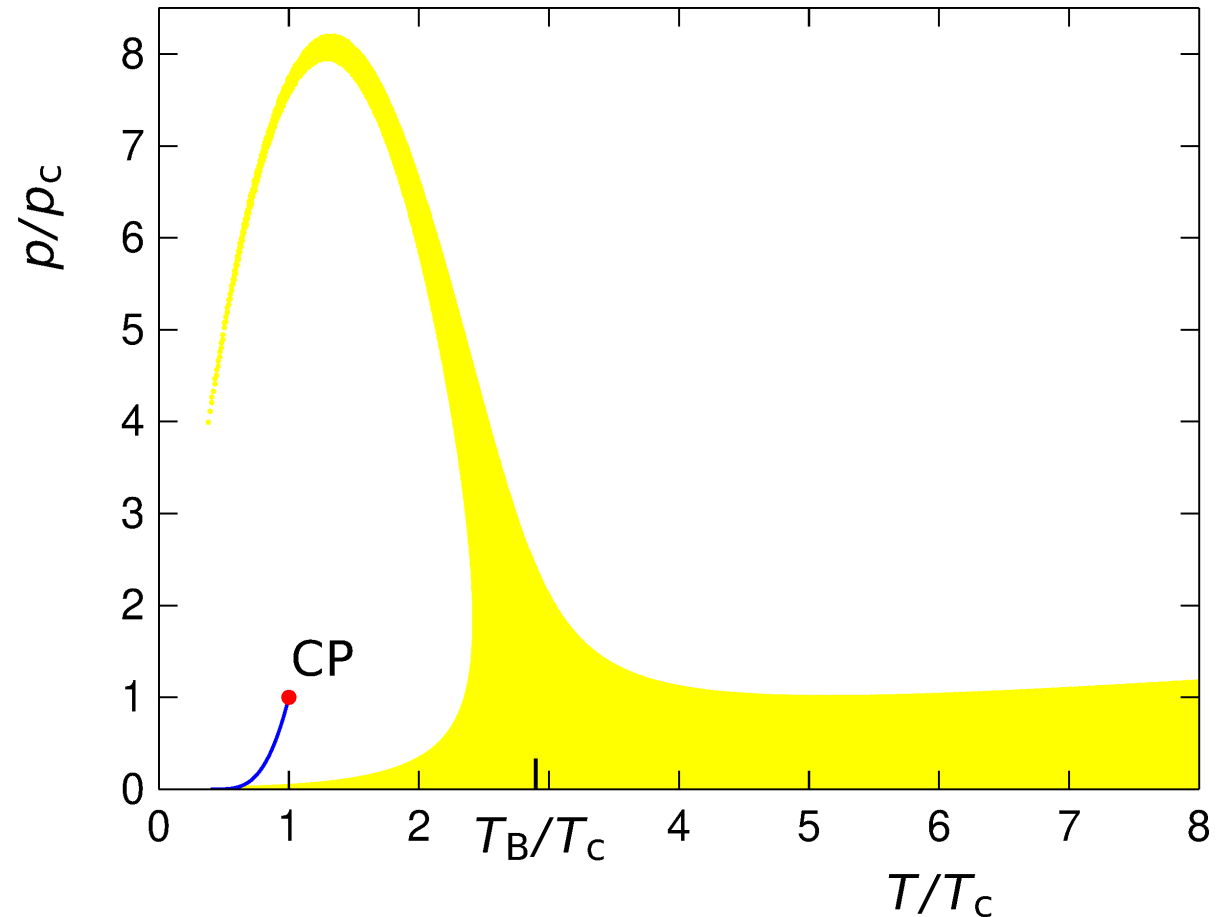
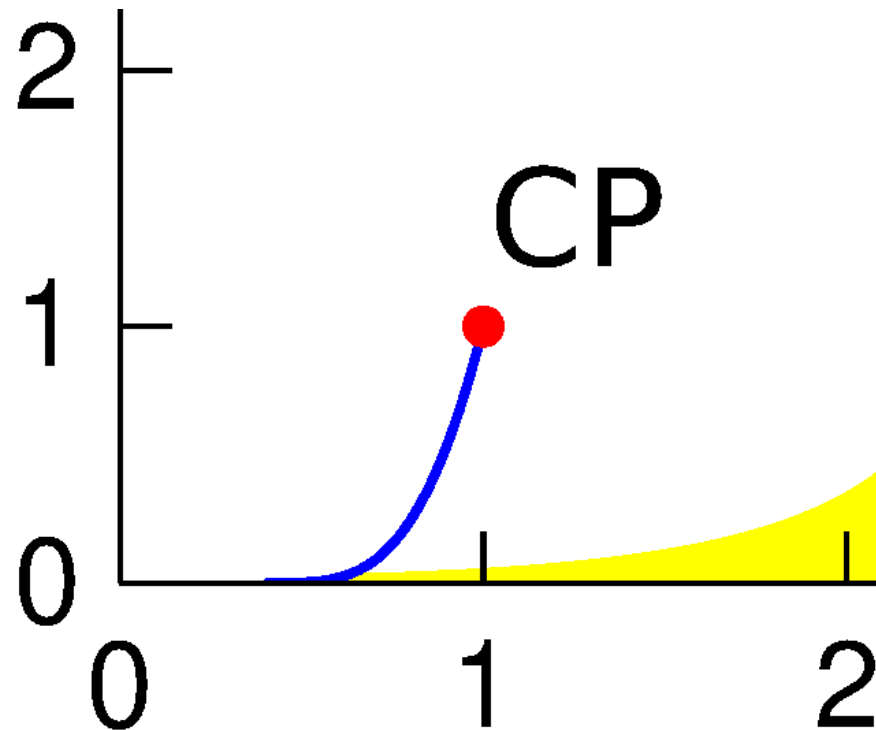
● nízká teplota: $B < 0$, převládají přitažlivé síly

● 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)

Za Boyleovy teploty je stavová rovnice ideálního plynu poměrně dost přesná

Ve žluté oblasti je stavová rovnice ideálního plynu přesná na 1% ve srovnání s Redlichovou a Kwongovou rovnicí



Tlakový viriálový rozvoj

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

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

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

Lze pokračovat do vyšších řádů:

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

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

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

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

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

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

! výpočet B z dat

T=40 °C

313.15 K

p=1 bar

1 × 10⁺⁰⁵ Pa

rho=1.6975 g/L

1.6975 kg/m³

V_m=M(CO₂)/rho

0.025926 m³/mol

z=p*V_m/R/T

0.99575

B=(z-1)*V_m

-0.0001102 m³/mol

to cm³/mol

-110.2 cm³/mol

! hustota za tlaku 10 bar - tlakový rozvoj

p=10 bar

1 × 10⁺⁰⁶ Pa

V_m=R*T/p+B

2493.5 cm³/mol

rho=M(CO₂)/V_m

17.65 kg/m³

! hustota za tlaku 10 bar - hustotní rozvoj

solve V_m p*V_m/R/T-1-B/V_m

2488.4 cm³/mol

rho=M(CO₂)/V_m

17.686 kg/m³


Augmented (van der Waals/...): zlepšil se odpuzivý 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)

- odpuzivá část je aproximací pro řetízek (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:

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

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

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

- ideální plyn – dostatečně 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

- parciální tlak **definujeme** jako $p_i = x_i p$
- Daltonův zákon (aditivita tlaků při $[T, V]$)

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

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 aproximace než Daltonův zákon

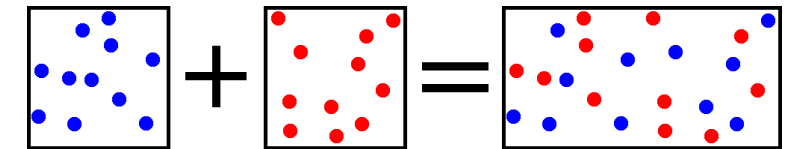
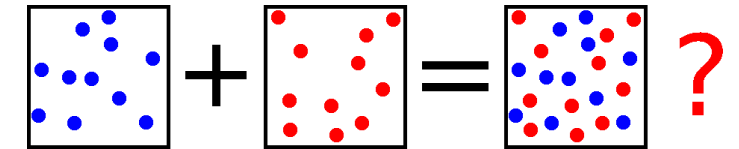
Neplatí pro směs různě velkých tuhých koulí

Přibližně i pro kapaliny

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

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

Symbol \bullet značí „čistá látka“



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

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

$$\frac{N_1^2}{2}V_{2R_1\text{-koule}} + N_1N_2V_{R_1+R_2\text{-koule}} + \frac{N_2^2}{2}V_{2R_2\text{-koule}}$$

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

$$B = \frac{\text{celkový vyloučený objem}}{N_A} = x_1^2 B_{11} + 2x_1x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} = \sum_{ij} x_i x_j B_{ij}$$

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

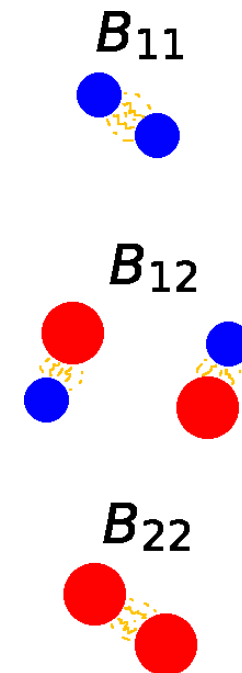
Směšovací pravidlo musí reprodukovat B pro $B_{11} = B_{12} = B_{22} = B$

Platí-li Amagatův zákon, z tlakového rozvoje dostaneme:

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

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

$$\begin{aligned} x_1^2 B_{11} + 2x_1x_2 \frac{B_{11} + B_{22}}{2} + x_2^2 B_{22} &= (x_1^2 + x_1x_2)B_{11} + (x_1x_2 + x_2^2)B_{22} \\ &= x_1(x_1 + x_2)B_{11} + x_2(x_1 + x_2)B_{22} = x_1B_{11} + x_2B_{22} \end{aligned}$$



“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):

$$b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2) \Rightarrow b = \sum_i x_i b_i$$

případně aditivitu poloměrů (Lorentzovo kombinační pravidlo):

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

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

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

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

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

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^\bullet 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.

Konstanty van der Waalsovy rovnice

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

Látka	Vzorec	a [Pa m ⁶ mol ⁻²]	b · 10 ⁵ [m ³ mol ⁻¹]
Argon	Ar	0,136184	3,21823
Chlór	Cl ₂	0,634483	5,42285
Fluór	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 $= 3,21823 \Rightarrow \underline{b(\text{Ar}) = 3,21823 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$

Ekvivalentní formy:

- $b \cdot 10^5$ [m³ mol⁻¹]
- b [10⁻⁵m³ mol⁻¹]
- $b/(10^{-5}\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$
- $10^5 b/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$