

Viriálová stavová rovnice 1

(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

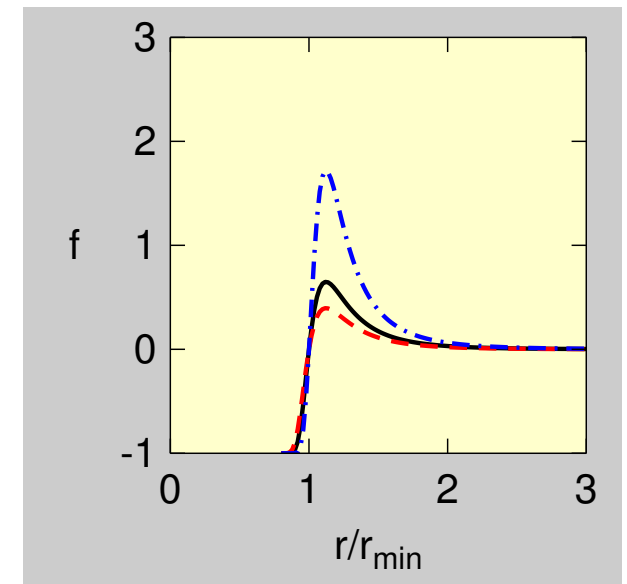
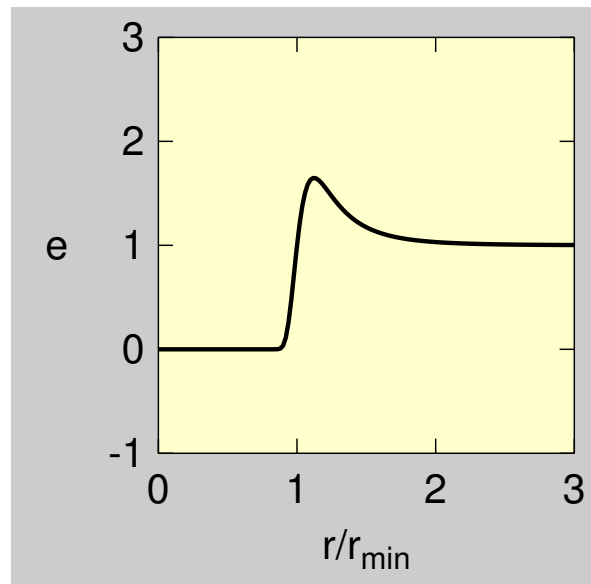
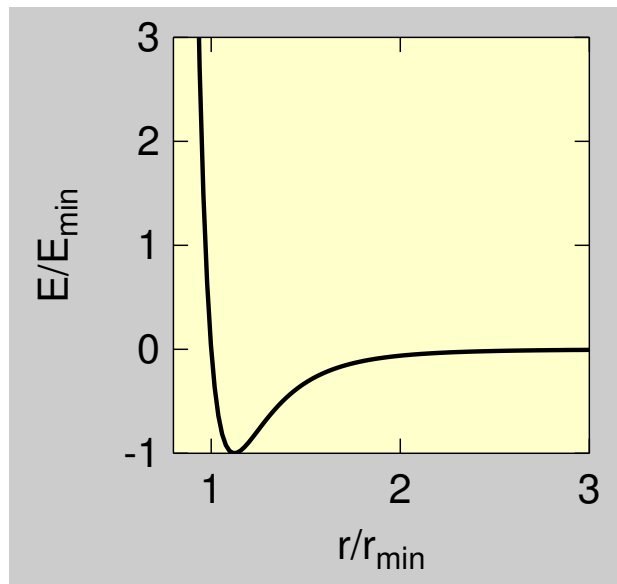
:

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

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

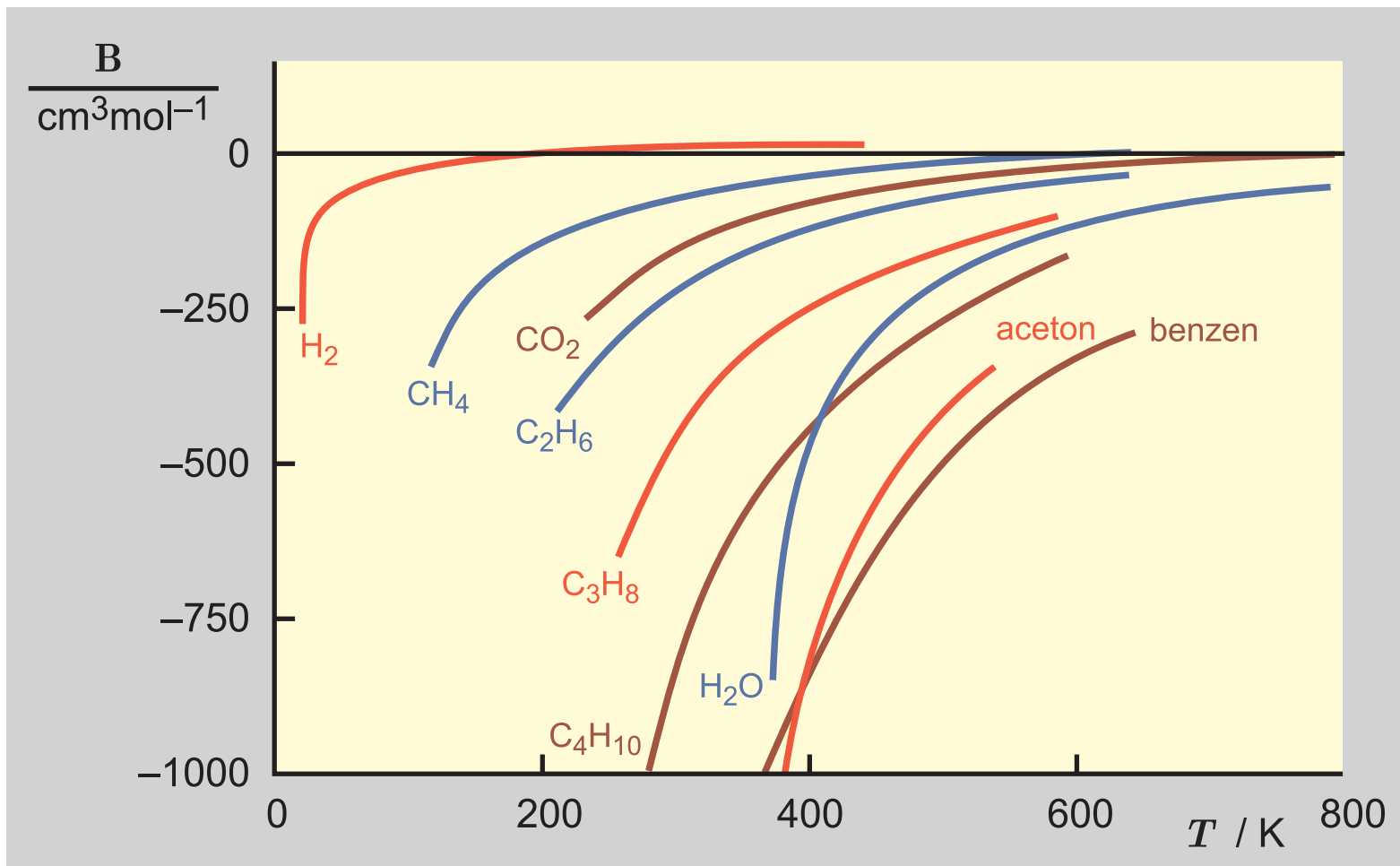


Debyeova pesimistická poznámka: B diverguje pro plazma.

Hückelův optimistický dodatek: ale stejně to spočítáme!

Druhý viriálový koeficient

s.3
m02



● Boyleova teplota: $B(T_B) = 0$

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

● B = dvojice molekul, C = 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 CO₂ za teploty 40 °C a tlaku 100 kPa je 1.6975 g dm⁻³. Vypočtete B.

–110 cm³ mol⁻¹

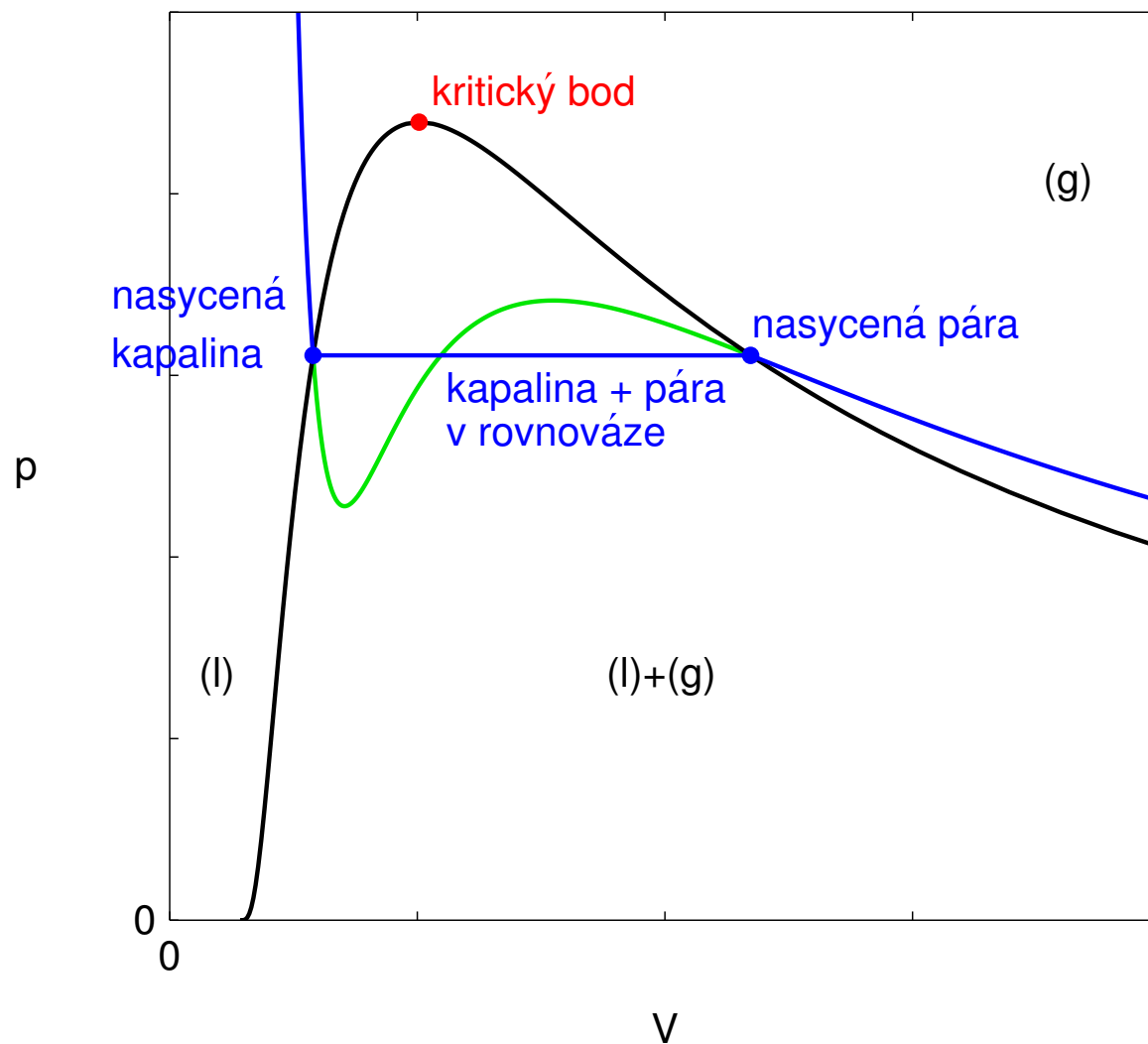
Mezimolekulové síly:

- přitažlivé
- odpuzivé

$$pV_m = RT$$

↓

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



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

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

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

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

Stavová rovnice a rovnováha kapalina–pára

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

nevhodné, nemám $V = V(p, T)$

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

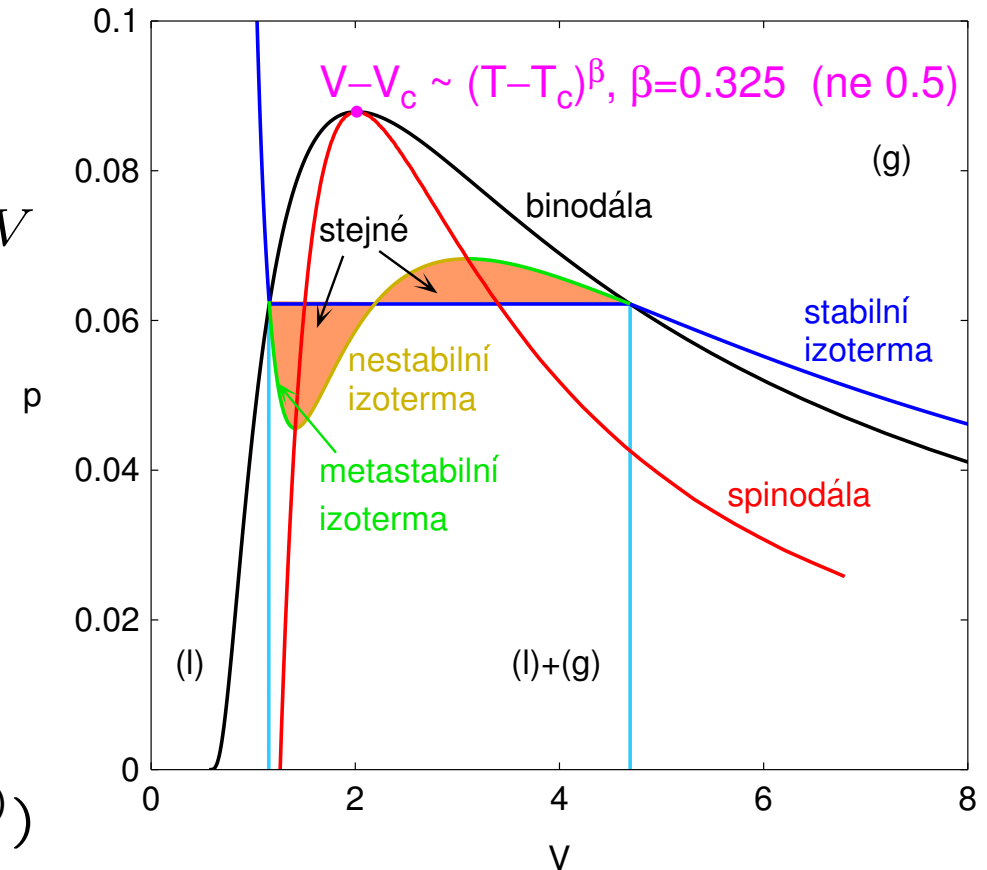
Izoterma [T]:

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

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

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

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

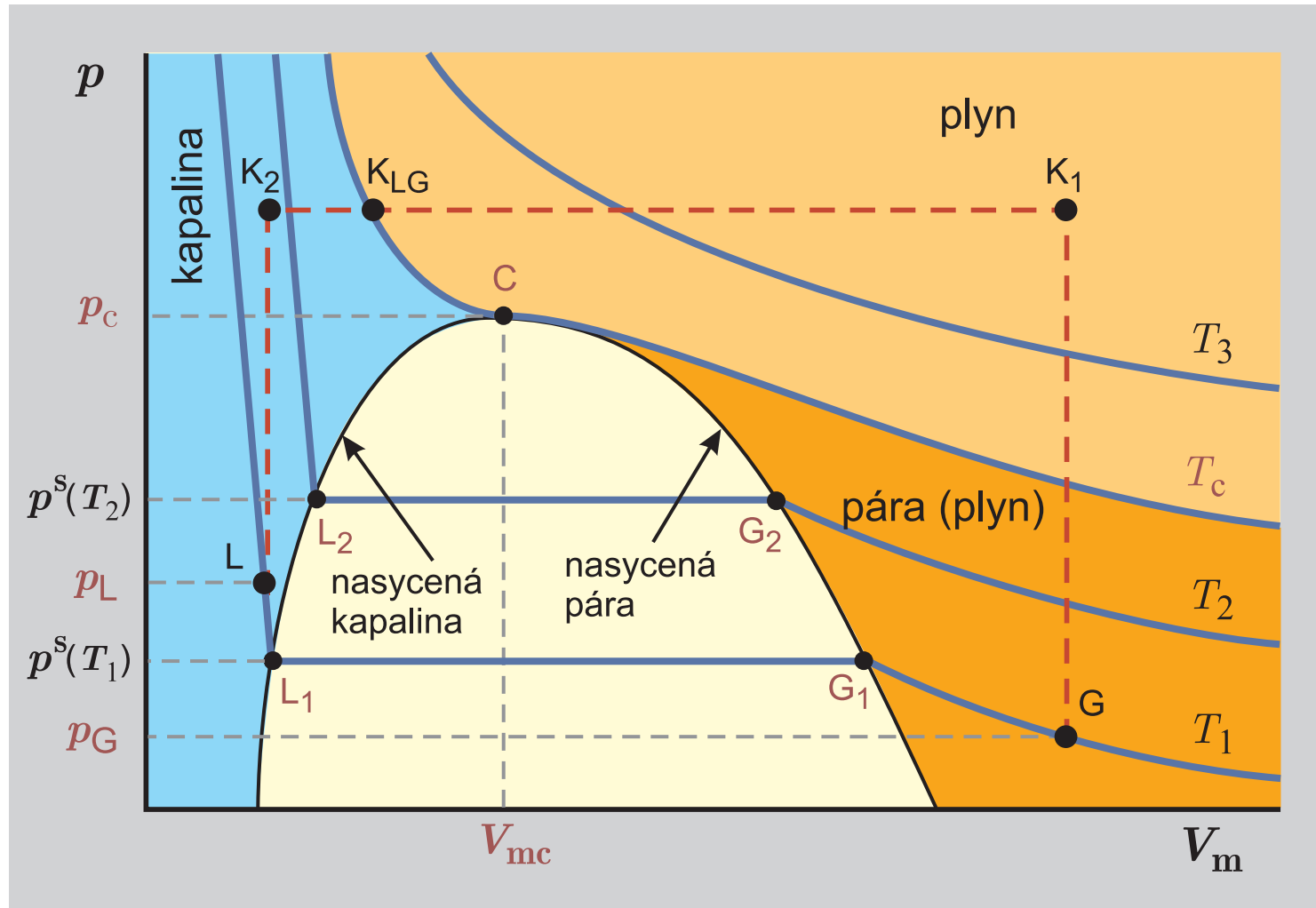


plochy nad a pod křivkou jsou stejné

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

Kontinuita kapalného a plynného stavu

s.8
m02



Stavová rovnice a kritický bod

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

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

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

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

$$b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{p_c}$$

V_{mc} vyjde (nepřesně):

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

Běžné plyny: $z_c \in \langle 0.28, 0.3 \rangle$, voda 0.23

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

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:

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

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

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

- 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)

Teorém korespondujících stavů

s.13
m02

Dvoukonstantový: $a, b \rightarrow p_c, T_c$; vdW rovnice:

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

Dosadíme

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

definujeme (NO=Nelson a Obert)

$$V_c^{\text{NO}} = \frac{RT_c}{p_c}$$

a **redukové veličiny**

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r^{\text{NO}} = \frac{V_m}{V_c^{\text{NO}}} \quad \left[V_r = \frac{V_m}{V_c} \right]$$

a dostaneme

$$z = \frac{p_r V_r^{\text{NO}}}{T_r} = \frac{8}{8 - 1/V_r^{\text{NO}}} - \frac{27}{64} \frac{1}{T_r V_r^{\text{NO}}}$$

Teorém korespondujících stavů (dvoukonstantový)

s.14
m02

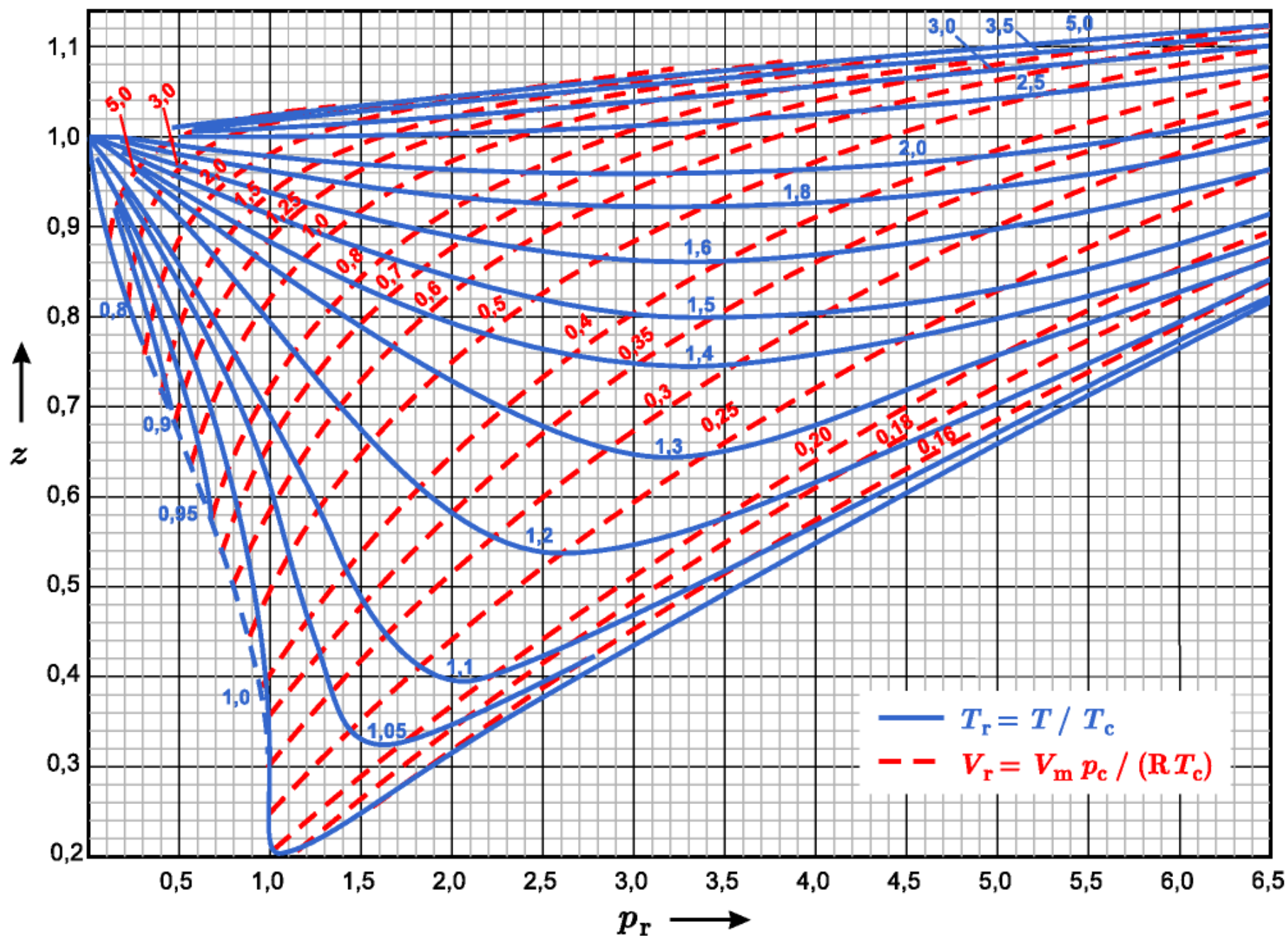
Mají-li dvě látky, ať už v plynném nebo v kapalném stavu, stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak, mají i stejný redukovaný objem (V_r^{NO} nebo $V_r = \frac{V}{V_c}$).

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

Dobře funguje jen pro příbuzné látky

Generalizovaný diagram Nelsona a Oberta

s.15
m02



● 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 aproximace než Daltonův zákon. Přibližně i pro kapaliny.

Důsledek:

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

$$B = \sum_{ij} x_i x_j B_{ij} = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2$$

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

Amagat (z tlakového rozvoje):

$$\sum_i x_i \frac{pV_{im}^\bullet}{RT} = \sum_i x_i \cdot 1 + \sum_i x_i \frac{p}{RT} B_{ii} \quad \Rightarrow \quad B = \sum_i x_i B_{ii}$$

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

Rovnice van der Waalsova typu pro směsi

s.18
m02

Obecně (směšovací pravidla):

$$a = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad b = b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2$$

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

$$b = \sum_i x_i b_i$$

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

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

Kay:

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

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

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

- vypočteme p_i^\bullet čistých složek a složíme směs (Dalton)
- vypočteme V_i^\bullet 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

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

Koeficient roztažnosti podél křivky nasycení
(= VLE = 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 Clausiovy-Clapeyronovy rovnice
- při nízkých teplotách a tlacích $\alpha_\sigma \approx \alpha_p$

● Guggengeimova rovnice

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

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

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

● Rackettova rovnice

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

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

$$T_r = T/T_c$$

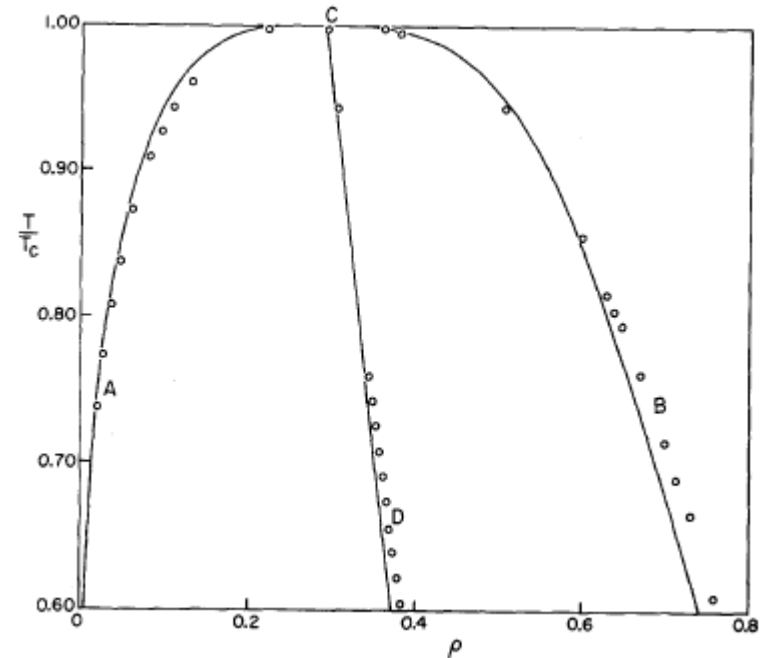


FIG. 1. The circles indicate the experimental xenon densities scaled by the zero point density $[= \rho_{exp} / \rho_s(T=0)]$. The coexistence curve is given by ACB while the diameter is given by CD. The solid line is for the decorated body centered cubic lattice with $\rho_c = 0.290$ and $\lambda/\eta \approx 0.074$.