5.1 Stavová rovnice
5.1.1 Stavová rovnice ideálního plynu
Stavová rovnice pro směs ideálních plynů
5.1.2 Stavová rovnice reálného plynu
Stavové rovnice se dvěma konstantami
Viriální rovnice
Stavové rovnice s pěti a více konstantami
5.1.2.1 Van der Waalsova stavová rovnice
5.1.2.2 Redukovaná stavová rovnice
5.1.2.3 Teorém korespondujících stavů
5.1.2.4 Kompresibilitní faktor
5.1.2.5 Fugacita látky

Stavová rovnice

Stavová rovnice je obecně každý vztah vyjadřující závislost některého vnitřního parametru na vnějších parametrech. Například vztah vyjadřující závislost vnitřního parametru na teplotě u homogenní termodynamické soustavy, tj. u makroskopické soustavy, u níž je možné sdílení tepla mezi kteroukoli její částí a okolím této části..

Protože u homogenní soustavy jsou všechny její makroskopické části ve stejném stavu, má tato soustava ve všech místech stejnou teplotu, hustotu, tlak, chemické složení, elektrickou, respektive magnetickou polarizaci apod.

Je-li její stav jednoznačně určen pouze jejím tlakem p, objemem V a termodynamickou teplotou T, jedná se o soustavu zvanou jednoduchá homogenní soustava, jejíž stavová rovnice je obecně vyjádřena funkční závislostí

$$p = f(V, T), \quad \text{respektive} \quad p = F(V_\mathrm{m}, T),$$

kde $V_\mathrm{m} = V / n$ je molární objem a n je látkové množství soustavy.

Viz též stavová rovnice ideálního plynu, stavová rovnice reálného plynu a van der Waalsova stavová rovnice.

Stavová rovnice ideálního plynu

Tvoří-li jednoduchou homogenní soustavu ideální plyn, má ***stavová rovnice ideálního plynu*** tvar

$$pV = nRT, \quad \text{respektive} \quad pV_\mathrm{m} = RT,$$

kde p je tlak plynu, V jeho objem, T termodynamická teplota plynu, n je látkové množství plynu, R je plynová konstanta (molární plynová konstanta).

Různá vyjádření stavové rovnice pro ideální plyn:

- pro totéž látkové množství plynu v různých stavech 1, 2, … n
  $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = \ldots = \frac{p_nV_n}{T_n} = konst,$
- pro 1 mol: $pV_\mathrm{m} = RT$, kde V_m je molární objem plynu,
- pro látkové množství n: $pV = nRT$, kde $n = m/M$, m je hmotnost ideálního plynu a M je jeho molární hmotnost,
- pro hmotnost m: $pV = \frac{m}{M}RT$, kde M je molární hmotnost plynu.

Tato rovnice platí s dostatečnou přesností také pro reálné plyny za nízkého tlaku, tj. při malé hustotě plynu. Není-li tato podmínka splněna, neřídí se již stavy reálných plynů uvedenou stavovou rovnicí, což se týká zvláště stavů v okolí kritického stavu a stavů blízkých zkapalnění (viz zkapalňování plynů).

Plynová konstanta

Plynová konstanta, též ***molární plynová konstanta***

$$R = (8{,}314\ 510 \pm 0{,}000\ 070)\ \mathrm{J/(mol.K)},$$

jednotka joule na mol a na kelvin.

Hodnotu plynové konstanty můžeme vypočítat, zjistíme-li hodnoty p, V, T pro libovolně zvolený rovnovážný stav plynu. Zvolíme tímto stavem normální podmínky, při nichž p =101 325 Pa, T = 273,15 K a látkové množství ideálního plynu 1 mol, u něhož známe za normálních podmínek molární objem $V_{\mathrm{m},0} = 22{,}414 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3/mol}$.

Vypočteme ze stavové rovnice $pV_\mathrm{m} = RT$, kde V_m konstantu R

$$R = \frac{pV_\mathrm{m}}{T}$$

a dosadíme hodnoty pro 1 mol ideálního plynu za normálních podmínek. Dostaneme výše již uvedenou hodnotu plynové konstanty.

Stavová rovnice pro směs ideálních plynů

Pro směs r ideálních plynů o hmotnostech $m_1, m_2, \ldots, m_r$ a odpovídajících molárních hmotnostech $M_1, M_2, \ldots, M_r$ platí obdobná stavová rovnice, jako pro ideální plyn, kde

$m = \sum_{i=1}^{r} m_i$ a

$$M = \sum_{i=1}^{r} \frac{m_i}{M_i}.$$

Viz také stavová rovnice reálného plynu.

Stavová rovnice reálného plynu

Stavová rovnice reálného plynu je stavovou rovnicí, která platí i pro vysoké tlaky plynu. Bere v úvahu vlastní objem molekul plynu a kohezní tlak reálného plynu.

Existuje velký počet semiempirických stavových rovnic reálného plynu. Některé z nich mají jednoduchý analytický tvar a jsou přesné pro malé rozsahy teplot a hustot plynů, další je možno použít pro společný popis plynné i kapalné fáze.

Stavové rovnice se dvěma konstantami

Stavové rovnice se dvěma konstantami mají jednoduchý analytický tvar a jsou používány pro husté plyny a kapaliny. Konstanty v rovnicích jsou charakteristické pro daný plyn.
Z uvedeného tvaru následujících stavových rovnic je zřejmé, že jsou uvedeny pro látkové množství 1 mol. V případě obecného látkového množství *n* je třeba upravit.

Nejznámější z nich je van der Waalsova stavová rovnice.

Dalšími takovými stavovými rovnicemi jsou:

Berthelotova stavová rovnice má tvar

$$\left(p+\frac{a}{TV_{\mathrm{m}}^{2}}\right)\left(V_{\mathrm{m}}-b\right)=RT,$$

kde p je tlak reálného plynu, T termodynamická teplota plynu, V_{m} jeho molární objem, R plynová konstanta a konstanty a a b jsou charakteristické konstanty pro daný plyn, viz dále.

Další z nich je ***Dietericiova stavová rovnice***

$$p\left(V_{\mathrm{m}}-b\right)=RT\exp\left(-a/RTV_{\mathrm{m}}\right),$$

která je přesná v okolí kritického bodu.

V uvedených stavových rovnicích reálného plynu je konstanta a mírou koheze mezi molekulami a konstanta b je úměrná vlastnímu objemu molekul, p je tlak reálného plynu, T je jeho termodynamická teplota, V_{m} je molární objem, R je plynová konstanta; konstanty a, b mají pro daný plyn v různých stavových rovnicích reálného plynu různé hodnoty.

Redlichova-Kwongova stavová rovnice je považována za nejpřesnější stavovou rovnici reálného plynu se dvěma konstantami:

$$(p+\frac{a}{\sqrt{T}\,V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}}+b)}(V_{\mathrm{m}}-b)=RT.$$

Redlichova-Kwongova rovnice v současné době našla široké použití v chemicko-inženýrské praxi. Uvedená rovnice byla mnohokráte modifikována s cílem zpřesnění výpočtů například pro fázové přechody.

Viriální rovnice

Chování reálných plynů za vysokých tlaků nebo při teplotách blízkých jejich teplotám kondenzačním dobře vystihuje ***viriální rovnice***:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B(T)}{V_\mathrm{m}} + \frac{C(T)}{V_\mathrm{m}^2} + \frac{D(T)}{V_\mathrm{m}^3} + \ldots\ldots,$$

kde *B*, *C*, *D* atd. jsou veličiny, které všechny závisejí na termodynamické teplotě *T* a nazývají se druhý, třetí, čtvrtý atd. ***viriální koeficient***. Na obrázku *Závislost druhého viriálního koeficientu B na teplotě t* jsou vyneseny závislosti druhého viriálního koeficientu *B* na Celsiově teplotě *t* pro některé plyny. Druhý viriální koeficient má významné postavení v teoretických výpočtech týkajících se reálných plynů. Viriální rovnici lze rozšířit na takový počet členů, jakého je třeba k tomu, aby se experimentální hodnoty *p, V, T* shodovaly s vypočtenými s požadovanou přesností. Viriální rovnici lze rozšířit na směsi plynů, kde skýtá údaje o mezimolekulových silách působících mezi stejnými molekulami a mezi různými molekulami.

Obr. (F_5_3_2_c1_1.tif)
Závislost druhého viriálního koeficientu *B* na teplotě *t*
{#5_3_2_c;}
+ na celou obrazovku

;obrázek 5.1 ve Slovníku

Stavové rovnice s pěti a více konstantami

Jednu z nejlepších empirických stavových rovnic reálného plynu navrhli ***Beattie a Bridgman***; obsahuje pět konstant (kromě plynové konstanty R) a hodnoty z ní vypočtené se shodují s experimentálními údaji v širokém rozmezí tlaků a teplot (pro vysoké teploty, ale ne velmi vysoké teploty), dokonce i v blízkosti kritického bodu s přesností na 0,5 %.

Benedict, Webb a Rubin zobecnili Beattiovu a Bridgmanovu rovnici pro čisté látky a pro směsi; tato upravená rovnice má 6 parametrů.

Existuje mnoho dalších vztahů p, V, T pro chování plynů a kapalin. Každý z nich je však určen pro speciální použití.

Van der Waalsova stavová rovnice

První stavová rovnice reálného plynu, která byla navržena pro popis plynné a kapalné fáze látky již v roce 1873, je ***van der Waalsova stavová rovnice***. Je dodnes užitečná pro přibližnou analýzu vlastností tekutin. Van der Waalsova rovnice pro jeden mol tekutiny má tvar:

$$\left(p+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)\left(V_{\mathrm{m}}-b\right)=RT,$$

kde p je tlak, V_{m} molární objem, T termodynamická teplota, R plynová konstanta, a, b jsou konstanty charakteristické pro danou látku. Veličina b je korekcí objemu o vlastní objem molekul a veličina a/V_{m}^2 vyjadřuje kohezní tlak molekul. Pomocí této rovnice získáme mnohem větší soulad mezi naměřenými veličinami reálného plynu a vypočítanými veličinami než u stavové rovnice ideálního plynu.

Pro plyn o látkovém množství n má van der Waalsova stavová rovnice tvar:

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)\left(V-nb\right)=nRT.$$

Van der Waalsova stavová rovnice dobře vystihuje chování plynů při nevelkých hustotách. Hodnoty konstant a, b se získávají z experimentálních údajů p, V, T naměřených pro daný plyn, nebo se vypočítávají z kritických hodnot plynu. Příklady konstant a a b pro různé látky jsou uvedeny v následující tabulce.

Látka	**Van der Waalsovy koeficienty**	
	$\frac{a}{\mathrm{J\cdot m^3/mol^2}}$	$\frac{b\cdot 10^6}{\mathrm{m^3/mol}}$
Dusík	0,135	38,6
Kyslík	0,136	31,7
Argon	0,134	32,2
Oxid uhličitý	0,365 7	42,84
Voda	0,552	30,4
Helium	0,003 4	23,6
Chlor	0,650	56,2

V kritickém bodě, který je inflexním bodem van der Waalsovy izotermy pro T_k (viz izotermy reálných plynů), lze z podmínky pro inflexní bod křivky vypočítat kritické hodnoty použitím van der Waalsovy stavové rovnice pro 1 mol

$$T_k = \frac{8a}{27bR}, \quad V_{mk} = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2},$$

kde V_{mk} je molární kritický objem. Z kritických hodnot za předpokladu znalosti plynové konstanty R dostaneme parametry a a b

$$a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}, \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}.$$

Uvedené vztahy platí pouze přibližně.

Viz též kritický stav a stavová rovnice reálného plynu.

Redukovaná stavová rovnice

Redukovaná stavová rovnice je vztah mezi redukovanými stavovými veličinami p_R, V_R, T_R neobsahující žádné konstanty, které by charakterizovaly určitý plyn, takže má platit obecně pro všechny plyny podobně, jako stavová rovnice ideálního plynu.

Například z van der Waalsovy rovnice pro 1 mol plyne redukovaná stavová rovnice

$$\left(p_R + \frac{3}{V_R^2}\right)(3V_R - 1) = 8T_R,$$

kde p_R, V_R, T_R jsou po řadě redukovaný tlak, redukovaný objem a redukovaná termodynamická teplota. Za téže redukované termodynamické teploty a téhož redukovaného tlaku mají látky stejný redukovaný objem. Souřadnice kritického bodu potom jsou (1,1,1). Ty stavy, z nichž dvě, a tedy i další redukované veličiny mají stejnou hodnotu, se nazývají ***souhlasné stavy***, též ***korespondující stavy***. V nich se mají všechny látky chovat stejně, což přibližně platí.

Viz též teorém korespondujících stavů.

Redukovaná stavová rovnice

Redukovaná stavová rovnice je vztah mezi redukovanými stavovými veličinami p_R, V_R, T_R neobsahující žádné konstanty, které by charakterizovaly určitý plyn, takže má platit obecně pro všechny plyny podobně, jako stavová rovnice ideálního plynu.

Například z van der Waalsovy rovnice pro 1 mol plyne redukovaná stavová rovnice

$$\left(p_R + \frac{3}{V_R^2}\right)(3V_R - 1) = 8T_R,$$

kde p_R, V_R, T_R jsou po řadě redukovaný tlak, redukovaný objem a redukovaná termodynamická teplota. Za téže redukované termodynamické teploty a téhož redukovaného tlaku mají látky stejný redukovaný objem. Souřadnice kritického bodu potom jsou (1,1,1). Ty stavy, z nichž dvě, a tedy i další redukované veličiny mají stejnou hodnotu, se nazývají ***souhlasné stavy***, též ***korespondující stavy***. V nich se mají všechny látky chovat stejně, což přibližně platí.

Viz též teorém korespondujících stavů.

Teorém korespondujících stavů

Existuje univerzální funkce redukovaných stavových veličin

$$f(p_R, V_R, T_R) = 0,$$

popisující přesně chování soustavy plynů, případně kapalin. Pomocí teorému korespondujících stavů lze odhadnout vlastnosti látky jen z malého počtu dostupných údajů.

Podíly veličin p, V_m, T a jejich příslušných kritických veličin p_k, V_k, T_k (viz kritický stav) nazývají ***redukované stavové veličiny***, tj. ***redukovaný tlak*** p_R, ***redukovaný objem*** V_R a ***redukovaná teplota*** T_R :

$$p_R = \frac{p}{p_k}, \quad V_R = \frac{V_m}{V_{mk}}, \quad T_R = \frac{T}{T_k}.$$

Van der Waals již v roce 1881 ukázal, že chování všech plynů za nepříliš vysokých tlaků je možno vyjádřit jedinou rovnicí typu $V_R = f(p_R, T_R)$, protože redukované stavové veličiny v sobě zahrnují odchylky chování reálných plynů od ideálních plynů, které jsou největší v okolí kritického stavu látky.

Aby tento teorém platil, musel by tzv. ***kritický kompresibilitní faktor***

$$Z_k = \frac{p_k V_{mk}}{R\, T_k}$$

mít pro všechny plyny stejnou hodnotu. Ve skutečnosti má tento faktor pro různé plyny hodnoty od 0,2 do 0,33.

Kompresibilitní faktor, značka *Z*, je opravným faktorem pro chování reálných plynů. Odchylky reálných plynů od ideálního chování lze vyjádřit rovnicí

$$pV = ZnRT,$$

kde Z je kompresibilitní faktor, p je tlak plynu, V objem plynu, n látkové množství plynu, T jeho termodynamická teplota, R plynová konstanta.

Tento faktor je přibližně roven $Z = pV/nRT$, takže pro ideální plyn je $Z = 1$ a ostatní plyny mají tím větší odchylky od ideálního chování, čím více se faktor Z liší od jedné. Odchylka chování daného plynu od chování ideálního plynu závisí na teplotě a tlaku, $Z = f(T, p)$. Závislost kompresibilitního faktoru Z na tlaku p při konstantní teplotě T je tedy pro každý plyn jiná.
Byla však nalezena univerzální závislost pro všechny plyny stejná a platná i za poměrně vysokých tlaků. Vyjadřuje, jak se kompresibilitní faktor Z v rovnici $pV = ZnRT$ mění v závislosti na redukovaných proměnných p_R a T_R,

$$Z = f(p_R, T_R).$$

Tato univerzální závislost je asi pro deset různých plynů vynesena na obrázku *Závislost kompresibilitního faktoru Z na redukovaných proměnných* pro různé redukované teploty T_R.

V

Obr. (F_5_3_2_3_d_1.tif)

Závislost kompresibilitního faktoru Z na redukovaných proměnných

+ na celou obrazovku
;obr. 5.2 ve Slovníku

F

F oustavě o
li

k chemický
p e stavu ideálního
p gacita složky B
p gacita ideálního
p

F

F , který je
d

Pro reálný plyn je tedy fugacita definována vztahem

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \tilde{p}_B + RT \ln \gamma,$$

kde poslední člen souvisí s energií, kterou je třeba připsat interakčním silám působícím mezi molekulami reálného plynu (viz mezimolekulové síly).

Většinou se však u reálných plynů nepoužívá stavová rovnice, ale z naměřených závislostí (p, V, T) se počítá kompresibilitní faktor pro 1 mol

$$Z = \frac{p_\mathrm{R} V_\mathrm{R}}{R T_\mathrm{R}},$$

kde $p_\mathrm{R}, V_\mathrm{R}, T_\mathrm{R}$ jsou redukované stavové veličiny.

Podle teorému korespondujících stavů je kompresibilitní faktor při stejné redukované teplotě a stejném redukovaném tlaku pro všechny plyny stejný, takže

$$\ln \gamma = \int_0^{p_\mathrm{R}} (Z - 1) \, \mathrm{d} \ln p_\mathrm{R},$$

kde p_R je redukovaný tlak. Integrál na pravé straně se vypočítá pro různé redukované teploty T_R. Potom se zkonstruují diagramy $(\gamma, p_\mathrm{R}, T_\mathrm{R})$ z nichž lze fugacitní koeficient pro zvolené hodnoty teploty a tlaku přímo odečítat.

Viz též chemický potenciál, kompresibilitní faktor, redukovaný tlak, teorém korespondujících stavů.