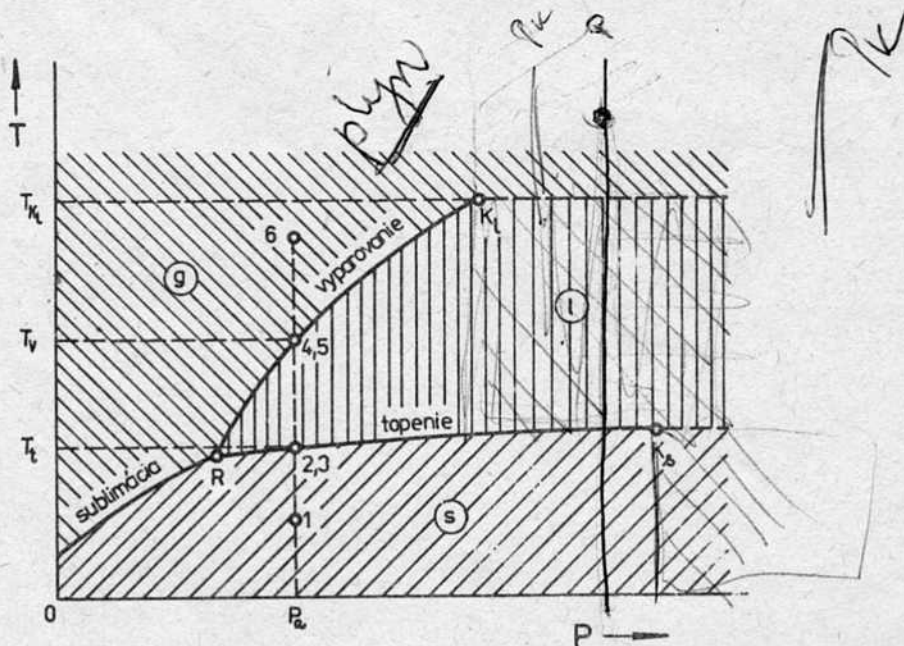


### 3. Stavové vlastnosti plynov a kvapalín

#### 3.1 ÚVOD

Základom výpočtu všetkých stavových vlastností čistých látok a ich zmien sú vzťahy medzi základnými stavovými premennými, t.j. teplotou, tlakom, objemom a koncentráciou. Tieto vzťahy vyjadrujeme buď matematicky pomocou stavových rovníc, alebo ich určíme experimentálne a vynášame do tabuliek, prípadne grafov.

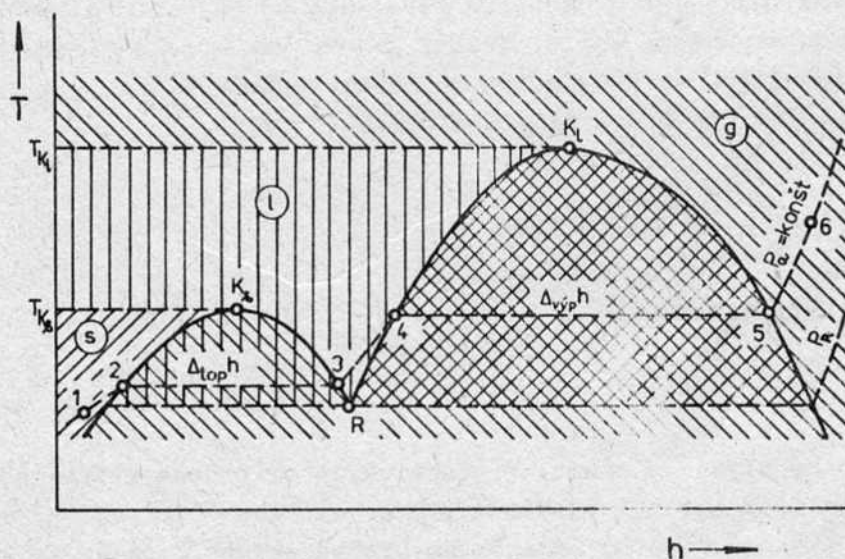
Všimnime si najprv skupenské stavy čistých látok (jednozložkový systém). Ak hovoríme o látkach tuhých, kvapalných alebo plyných, rozumieme tým ich skupenstvo za určitého zvoleného štandardného stavu, napr. pri  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ kPa}$ . Teoreticky môže každá látka existovať vo všetkých troch skupenstvách, pričom prechod zo skupenstva nižšieho do vyššieho podmieňuje zvýšenie teploty, zníženie tlaku alebo obidva naraz. Stav čistej látky je určený dvoma základnými stavovými veličinami: teplotou a tlakom. Pre čistú látku možno nakresliť schematický rovnovážny diagram v súradniciach  $T, P$ , napr. podľa obr.3.1. Na diagrame sú zakreslené krivky rovnovážnych fázových premien - topenie, vyparovanie, sublimácia, ktoré sa stýkajú v trojnóm bode  $R$ :  $K_{(l)}$  je kritický bod kvapaliny a  $K_{(s)}$  je kritický bod tuhej fázy. Oblasti tuhej fázy (s), kvapalnej fázy (l) a plynnej fázy (g) sú rozlíšené šrafovaním.



Obr. 3.1

Rovnovážny diagram čistej látky (T,P)

Z obrázku 3.1 vyplýva, že rozhodujúci vplyv na stav látky má teplota, zatiaľ čo vplyv tlaku je druhoradý. Kvapalina môže existovať len pri teplote  $T < T_{K(1)}$  bez ohľadu na veľkosť tlaku. Ani seba väčším stlačením plynu nenastane kondenzácia, ak sa predtým neznižuje teplota pod kritickú teplotu kvapaliny  $T_{K(1)}$ . Podobný význam má kritický bod tuhej fázy  $K_{(s)}$ ; tuhá fáza môže existovať len pri teplote  $T < T_{K(s)}$ . Na obrázku je vyznačený priebeh izobarického ohrievania (pri tlaku  $P_a$ ) látky medzi stavmi 1 až 6. Ten istý priebeh je pre porovnanie vyznačený aj na obr. 3.2, ktorý schematicky predstavuje priebeh skupenských zmien čistej látky nakreslený v súradniciach  $(T, h)$ ; oblasti tuhej, kvapalnej a plynnej fázy sú označené rovnako ako na obr. 3.1. Tieto oblasti sa stýkajú v trojnóm bode R. Izobara  $P_R$  prechádzajúca bodom R vyznačuje najvyšší možný tlak, pri ktorom zahrievaná tuhá látka ešte sublimuje, t.j. prechádza z tuhého skupenstva priamo do skupenstva plyného. Ak zahrievame tú istú látku pri tlaku  $P_a$  vyššom ako  $P_R$ , začne sa v bode 2 topiť, v bode 3 bude celá roztopená (počas topenia je konštantná teplota  $T_t$ ), v bode 4 začne vyparovanie a v bode 5 sa premení na sýtu paru. Pri ďalšom izobarickom zahrievaní nastáva už len prehrievanie pary. Úsečka 2-3 na obr. 3.2 zodpovedá skupenskému teplu topenia  $\Delta_{top}h$ , úsečka 4-5 výparnému teplu  $\Delta_{výp}h$ .



Obr. 3.2

Priebeh skupenských zmien čistej látky  $(T, h)$

Charakteristickými veličinami pre každú látku pri danom tlaku  $P_a$  sú v tomto diagrame predovšetkým tri teploty a dve skupenské teploty (teploty fázovej premeny): teplota topenia  $T_t$ , teplota varu  $T_v$  a teplota kritická  $T_{K(1)}$ , skupenské teplo topenia a skupenské teplo varu (výparné teplo). Všetky tieto veličiny závisia od štruktúry molekúl a od ostatných chemických vlastností.

Najvyššiu teplotu topenia majú zlúčeniny s diamantovou a iónovou mriežkou, potom s mriežkou kovovou a najmenšiu s mriežkou molekulovou. Teplota varu závisí od medzimolekulových síl. Pri nepolárnych kvapalinách, kde sú iba sily hmotové, závisí teplota varu od počtu a usporiadania atómov v molekule. Ak v tabuľkách prvkov (tab. I v prílohe) zrovnáme teploty varu typicky nepolárnych látok akými sú vzácne plyny vidíme, že v rade He-Ne-Ar-Kr stúpa teplota varu s atómovou hmotnosťou; rovnako je to aj v rade halových prvkov F-Cl-Br-I a pod.

Pri polárnych látkach sa naproti tomu uplatnia elektrostatické príťažlivé sily dipólov a vodíkové mostíky, takže všeobecne je teplota varu polárnych látok vyššia ako látok nepolárnych. Ako príklad porovnajme teploty varu troch látok s približne rovnakou mólovou hmotnosťou, a to nepolárneho metánu  $\text{CH}_4$  ( $M \approx 16 \text{ kg/kmol}$ ), polárneho čpavku  $\text{NH}_3$  ( $M \approx 17 \text{ kg/kmol}$ ) a silne polárnej (s vodíkovými mostíkmi) vody  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M \approx 18 \text{ kg/kmol}$ ). Ich teploty varu sú:  $-161 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-33 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Látky s maximálnou polaritou sú ionové zlúčeniny; z nich napr. chlorid sodný ( $\text{NaCl}$ ) má teplotu varu  $1440 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Polarita však nemá vplyv len na teplotu varu, ale aj na teplotu topenia, kritickú teplotu a skupenské teplá. Všetky jej vplyvy môžeme rámcovo zhrnúť takto: s polaritou látok vzrastajú ich charakteristické teploty, a to tak, že vzrastajú aj intervaly medzi nimi a skupenské teplá.

### 3.2 IDEÁLNE PLYNY A ICH ZMESI

Definícia ideálneho plynu je známa. V praktických prípadoch môžeme aj zmeny reálneho plynu počítat ako pri ideálnom plyne, ale len v prípadoch, ak ide o zriedený plyn s malou mólovou hmotnosťou, ťažko skvapalniteľný, s teplotou dostatočne vzdialenou od kritickej teploty.

#### 3.2.1 Stavová rovnica ideálneho plynu

Táto najvýznamnejšia rovnica vznikla spojením zákona Boyle-Mariottovho ( $PV = \text{konšt.}$ ) so zákonom Gay-Lussacovým (pomerná zmena objemu pri  $[P]$ , prípadne pomerná zmena tlaku pri  $[V]$  sa rovná pomernej zmene absolútnej teploty) a

so zákonom Avogadrovým (za rovnakých podmienok teploty a tlaku rovnaké objemy rôznych plynov obsahujú rovnaký počet molekúl).

Symbol [P] prípadne [V] značí, že uvažovaný dej sa uskutočňuje za stáleho tlaku alebo za stáleho objemu.

Pre  $n$  mólov, resp. 1 mol plynu má tvar

$$PV = nRT, \quad \text{resp.} \quad Pv = RT \quad (3.2-1)$$

kde  $v$  je mólový objem plynu [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ],

$R$  - univerzálna plynová konštanta (mólová plynová konštanta), ktorej hodnota je  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ .

Hodnotu plynovej konštanty  $R$  možno vypočítať z rovnice (3.2-1) pre ideálny plyn za normálnych podmienok, t.j. za teploty  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ , tlaku  $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$  má 1 mol ideálneho plynu vždy rovnaký objem  $V_0 = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ , prípadne pri daných podmienkach mólový objem ideálneho plynu je

$$v_0 = \frac{V_0}{n} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Prepočet objemu ideálneho plynu na normálne podmienky možno určiť z nasledujúceho vzťahu

$$V_0 = V \left( \frac{P}{P_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.2-2)$$

### 3.2.2 Stavové správanie sa zmesi ideálnych plynov

Z definície ideálneho plynu vyplýva, že medzi molekulami plynu po zrážke neexistujú žiadne silové interakcie. Na základe toho možno tvrdiť, že žiadne medzimolekulové interakcie sa nebudú uplatňovať ani pri zmesi ideálnych plynov, čo znamená, že v zmesi ideálnych plynov sa jednotlivé zložky vzájomne neovplyvnia a budú sa správať ako nezávislé od seba. Z uvedeného vyplýva, že stavové správanie sa zmesi ideálnych plynov možno opísať stavovou rovnicou ideálneho plynu (3.2-1), v ktorej  $n$  znamená celkové látkové množstvo zmesi

$$PV = (n_A + n_B + \dots + n_i + \dots + n_k) RT \quad (3.2-3)$$

Pretože pre každú zložku platí rovnica (3.2-1), rovnicu (3.2-3) možno písať v tvare

$$P = \sum_i n_i \frac{RT}{V} \quad (3.2-4)$$

výraz

$$n_i \frac{RT}{V} = P_i \quad (3.2-5)$$

názývame parciálny tlak zložky i. Je to tlak, ktorý by uvažovaná zložka plynu mala, ak by sama zaujímala objem pôvodnej plynnej zmesi (pri danej teplote).

Celkový tlak zmesi ideálnych plynov možno vyjadriť ako súčet parciálnych tlakov

$$P = \sum_i P_i \quad (3.2-6)$$

Ak do výrazu (3.2-5) dosadíme za  $\frac{RT}{V}$  z rovnice (3.2-4), dostaneme vzťah pre parciálny tlak

$$P_i = P \frac{n_i}{\sum_i n_i} = P c_i^n \quad (3.2-7)$$

Rovnice (3.2-6) a (3.2-7) vyjadrujú Daltonov zákon o parciálnych tlakoch.

Podobným spôsobom možno odvodiť rovnice pre parciálny objem plynu

$$V = \sum_i V_i \quad (3.2-8)$$

a

$$V_i = V c_i^n \quad (3.2-9)$$

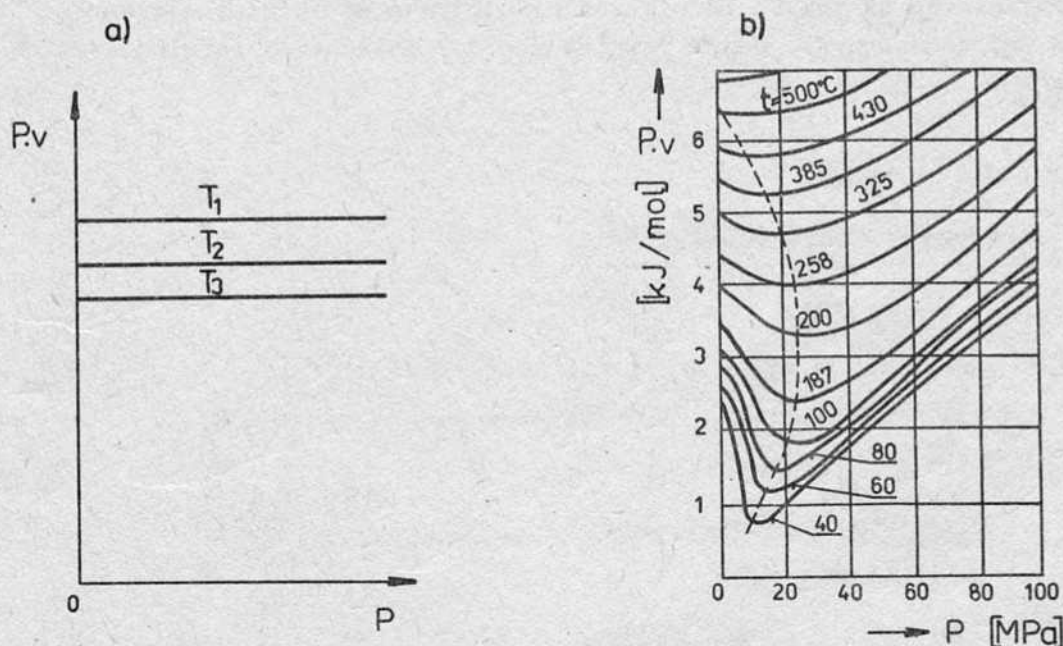
Tieto rovnice vyjadrujú Amagatov zákon o parciálnych objemoch.

Praktický význam vzťahov (3.2-7) a (3.2-9) je v tom, že mólový zlomok  $c_i^n$  a celkový tlak  $P$ , prípadne celkový objem  $V$  sú priamo merateľné. V tejto súvislosti si treba uvedomiť, že parciálny tlak a parciálny objem sú len hypotetické veličiny. V homogénnej plynnej zmesi pozorujeme a môžeme merať len celkový tlak, objem a teplotu, prípadne zloženie.

Výpočet stavového správania sa zmesi ideálnych plynov je jednoduchý, pretože pre ne platí súčasne Daltonov aj Amagatov zákon.

### 3.3 STAVOVÉ ROVNICE REÁLNYCH PLYNOV A ZMESÍ

Ak chceme opísať stavové správanie sa pri vyšších tlakoch a nízkej teplote, nemožno zanedbať vlastný objem molekúl a silové pôsobenie medzi molekulami. Zohľadnenie týchto skutočností určuje stavovú rovnicu reálneho plynu.



Obr. 3.3  
Izotermy ideálneho a reálneho plynu

Odchýlky od ideálneho správania sa plynu možno dobre sledovať na obr. 3.3, kde je vynesená závislosť zmeny súčinu  $P \cdot v$  od tlaku  $P$  pri rôznych teplotách  $T$ . Ako vyplýva z Boylovho zákona, izotermy znázornené pre prípad ideálneho plynu sú rovnobežné s osou úsečiek. V prípade reálneho plynu táto závislosť vykazuje značnú odchýlku. Ako príklad sú na obr. 3.3 znázornené izotermy pre CO<sub>2</sub> pri vyšších tlakoch. Na obrázku s rastúcim tlakom súčin  $P \cdot v$  spočiatku klesá, prechádza cez minimum a potom znovu stúpa. Tieto odchýlky sa so stúpajúcou teplotou znižujú a minimá na izotermách sa posúvajú k osi poradníc. Pri určitej teplote - Boyleovej teplote (pre CO<sub>2</sub> 500 °C) je minimum zobrazené na osi poradníc. Pri Boyleovej teplote sa reálny plyn správa podľa stavovej rovnice ideálneho plynu v pomerne širokej oblasti tlaku. Nad touto teplotou odchýlky od ideálneho správania sú kladné, kým pod Boyleovou teplotou sú kladné aj záporné.

Tak isto sa reálne plyny odchyľujú od Gay-Lussacovho zákona inou hodnotou tepelnej rozťažnosti než je  $\alpha_0 = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$ .

Odchýlka od Avogadrovho zákona sa prejavuje odlišným mólovým objemom. Zmesi reálnych plynov sa odchyľujú aj od Daltonovho ako aj od Amagatovho zákona.

Absolútna hodnota Boylevej teploty sa približne rovná troj až štvornásobku kritickej teploty. Väčšina priemyselných procesov sa však uskutočňuje pod touto teplotou a nemožno pri nich počítať s ideálnym správaním sa plynu.

Pri výpočtoch stavového správania sa reálnych plynov a ich zmesí preto využívame rôzne stavové rovnice, kompresibilitné diagramy, tabuľky a grafy. Najznámejšie zo stavových rovníc reálnych plynov sú rovnice s dvoma konštantami (dvojparametrové), najmä rovnica van der Waalsova a rovnica Redlich-Kwongova.

### 3.3.1 Van der Waalsova rovnica (vdW)

Základný tvar tejto rovnice pre 1 mol látky je

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT, \quad \text{resp.} \quad P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.3-1)$$

a pre  $n$  mólov látky

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = n RT, \quad \text{resp.} \quad P = \frac{n RT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (3.3-2)$$

Ak zavedieme do vdW rovnice kompresibilitný faktor  $z$ , dostaneme pre 1 mol plynu

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv}, \quad \text{resp.} \quad z = 1 + \frac{b}{v-b} - \frac{a}{RTv} \quad (3.3-3)$$

Konštanty  $a$ ,  $b$  vo vdW rovnici treba určiť experimentálne. Pre vybrané priemyselné látky sú uvedené v prílohe v tab. III. V krajnom prípade, ak predpokladáme, že vdW rovnici vyhovuje aj kritická izoterma plynu, možno vypočítať konštanty  $z$  kritických údajov. Podľa obr. 3.4 potom pre kritickú izotermu a kritický bod  $K$  platia rovnice

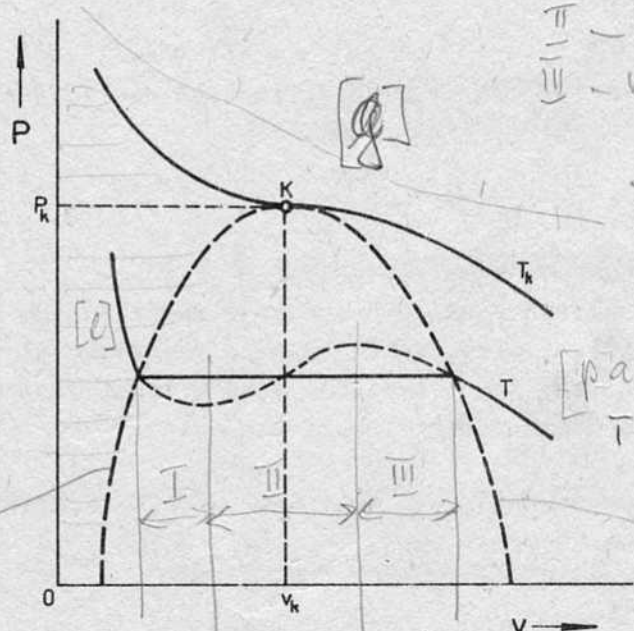
$$P_K = \frac{RT_K}{v_K - b} - \frac{a}{v_K^2} \quad (3.3-4a)$$

PLYN - 2 parametre  
 $[T, v]$   
 (3.3-4b)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_K} = 0 = -\frac{RT_K}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_K} = 0 = \frac{2 RT_K}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} \quad (3.3-4c)$$

I - reálne existujúce  
 prírodné  
 II - neexistujúce  
 III - reálne existujúce  
 prírodné



izoterna bez  
 inflex. bodu

[para]  
 $T < T_K$

kriška  
 varu

kriška  
 kondenzácie

Obr. 3.4  
 Kritická izoterma

$\left[\frac{m^3}{mol}\right]$   
 $v = \frac{1}{\rho}$

Riešením sústavy rovníc dostaneme relácie pre látkové konštanty a, b

$$a = 3 P_K v_K^2 = \frac{27 R^2 T_K^2}{64 P_K} \quad (3.3-5a)$$

$$b = \frac{v_K}{3} = \frac{RT_K}{8 P_K} \quad (3.3-5b)$$

V prípade, že nepoznáme kritické veličiny a poznáme látkové konštanty a, b, možno ich určiť z nasledujúcich vzťahov

$$T_K = \frac{8a}{27 Rb}; \quad P_K = \frac{a}{27 b^2}; \quad v_K = 3b \quad (3.3-6)$$

Ak dosadíme do rovnice (3.3-1) za látkové konštanty, ktoré sú vyjadrené rovnicami (3.3-5), dostaneme iný tvar van der Waalsovej rovnice



$$\left[ P + 3 P_K \left( \frac{v_K}{v} \right)^2 \right] \left( v - \frac{v_K}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{P_K v_K}{T_K} T \quad (3.3-7)$$

Vydelením tejto rovnice súčinom  $P_K v_K$  a zavedením redukovaných veličín dostaneme tzv. redukovanú van der Waalsovú rovnicu

$$\left( P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3 v_r - 1) = 8 T_r \quad (3.3-8)$$

Redukované veličiny  $T_r$ ,  $P_r$  a  $v_r$  sú definované nasledujúcimi vzťahmi

$$T_r = \frac{T}{T_K}; \quad P_r = \frac{P}{P_K}; \quad v_r = \frac{v}{v_K} \quad (3.3-9)$$

Redukovaná van der Waalsova rovnica neobsahuje individuálne látkové konštanty, ale len redukované veličiny, takže by mala všeobecne platiť pre všetky plyny. Hoci sú tieto úvahy len teoretické vedú k praktickej aplikácii v rámci teóremy korešpondujúcich stavov (pozri kap. 3.4).

Pre zmes reálnych plynov vypočítame konštanty van der Waalsovej rovnice na základe konštánt jednotlivých zložiek  $a_i$ ,  $b_i$  takto

$$a = \left( \sum_i y_i \sqrt{a_i} \right)^2; \quad b = \sum_i y_i b_i \quad (3.3-10)$$

kde  $y_i$  je mólový zlomok zložky  $i$ .

### 3.3.2 Redlichova - Kwongova rovnica (RK)

Táto rovnica sa často používa či už v základnej forme, alebo v rôznych úpravách. Považuje sa za najlepšiu dvojparametrovú stavovú rovnicu. Pre 1 mol plynu je v tvare

$$\left[ P + \frac{a}{v(v+b) T^{0,5}} \right] (v-b) = RT \quad (3.3-11)$$

Ak porovnáme túto rovnicu s rovnicou van der Waalsovou vidíme, že sa líši len výrazom pre tlakovú korekciu v prvej zátvorke.

Vzťahy pre látkové konštanty  $a$ ,  $b$  môžeme odvodiť analogicky ako pri rovnici van der Waalsovej. Keď predpokladáme platnosť Redlichovej - Kwongovej rovnice v kritickom bode  $K$ , kde má dotyčnica kritickej izotermy súčasne inflexný bod, dostaneme tri rovnice

$$P_K = \frac{RT_K}{v_K - b} - \frac{a}{v_K (v_K + b) T_K^{0,5}} \quad (3.3-12a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_K} = 0 = -\frac{RT_K}{(v_K - b)^2} + \frac{a}{T_K^{0,5}} \cdot \frac{2 v_K + b}{v_K^2 (v_K + b)^2} \quad (3.3-12b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_K} = 0 = \frac{RT_K}{(v_K - b)^3} - \frac{a}{T_K^{0,5}} \cdot \frac{3 v_K (v_K + b) + b^2}{v_K^3 (v_K + b)^3} \quad (3.3-12c)$$

Riešením týchto rovníc možno určiť konštanty  $a$ ,  $b$  RK rovnice

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_K^{2,5}}{P_K} \quad (3.3-13)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_K}{P_K} \quad (3.3-14)$$

Vzťah medzi kritickými veličinami potom je

$$3 P_K v_K = RT_K \quad (3.3-15)$$

Látkové konštanty  $a$ ,  $b$  pre RK rovnicu sa spravidla netabelujú, ale sa počítajú z vyššie uvedených vzťahov.

Pre zmes plynov sa určia konštanty nasledovne

$$a = \left(\sum_i y_i \sqrt{a_i}\right)^2; \quad b = \sum_i y_i b_i \quad (3.3-16)$$

Redukovaný generalizovaný tvar Redlichovej - Kwongovej rovnice [26] je nasledujúci

$$\left[ P_r + \frac{0,42748}{v_r^* (v_r^* + 0,08664) T_r^{0,5}} \right] (v_r^* - 0,08664) = T_r \quad (3.3-17)$$

kde

$$V_r^* = \frac{V}{V_K^*} = \frac{v}{v_K^*}$$

je tzv. ideálny redukovaný objem a

$$v_K^* = \frac{RT_K}{P_K}$$

je tzv. ideálny kritický mólový objem (ako by v kritickom bode platila stavová rovnica ideálneho plynu).

Úspech pôvodnej Redlichovej - Kwongovej rovnice, ktorá vzhľadom na svoju jednoduchosť dáva veľmi dobré výsledky, spôsobil vznik mnohých modifikácií. Zavedla sa napr. závislosť konštánt od teploty, ich závislosť od acentrického faktora a pod.

Jedna z týchto ciest je napr. zavedenie kompresibilitného faktora a ďalších úprav. Z pôvodnej rovnice (3.3-11) vyjadríme tlak

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v+b) T^{0,5}} \quad (3.3-18)$$

a túto rovnicu vynásobíme výrazom  $\frac{v}{RT}$ , čím získame závislosť pre kompresibilitný faktor  $z$

$$z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RT^{1,5} b} \cdot \frac{b}{(v+b)} \quad (3.3-19)$$

Ak dosadíme za látkové konštanty  $a$ ,  $b$  z rovnice (3.3-13) a (3.3-14) dostaneme

$$z = \frac{v}{v - b} - \frac{0,42748 b}{0,08664 (v+b)} \cdot \frac{1}{T_r^{1,5}} \quad (3.3-20)$$

Posledný člen v rovnici, funkcia  $T_r$ , tzv.  $F = T_r^{-1,5}$ , sa v rade modifikácií nahradil zložitejšou funkciou. Napr. úprava podľa Wilsona [75], ktorý do tejto rovnice zaviedol acentrický faktor  $\omega$

$$F = 1 + (1,57 + 1,62\omega) (T_r^{-1} - 1) \quad (3.3-21)$$

alebo novšie modifikácie podľa Barnésa a Kinga [41]

$$F = 1 + (0,9 + 1,21\omega)(T_r^{-1,5} - 1) \quad (3.3-22)$$

Výsledky vypočítané podľa týchto rovníc možno porovnať v nasledujúcom príklade.

Jeden kmol  $\text{CO}_2$  má objem  $4 \text{ m}^3$  pri teplote  $400 \text{ K}$ . Vypočítajte jeho tlak. Kritické veličiny  $\text{CO}_2$  sú:  $T_K = 304,2 \text{ K}$ ,  $P_K = 7380 \text{ kPa}$ . Látkové konštanty van der Waalovej rovnice sú:  $a = 364,87 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}$ ,  $b = 42,672 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  a acentrický faktor  $\omega = 0,225$ .

Hodnoty látkových konštánt Redlich - Kwongovej rovnice určíme zo vzťahu (3.3-13) a (3.3-14)

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_K^{2,5}}{P_K} = 6,462 \frac{\text{J m}^3 \text{K}^{0,5}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_K}{P_K} = 0,02969 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Výpočet tlaku  $\text{CO}_2$  podľa jednotlivých stavových rovníc je v tab. 3.1.

Tabuľka 3.1

Č.	Názov rovnice	Tvar rovnice	Výsledok P [kPa]
1.	Stavová ideálneho plynu	$P = \frac{RT}{v}$	831,4
2.	van der Waalsova	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$	817,6
3.	Redlichova-Kwongova - základný tvar	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v+b)T}$	817,6
4.	Redlichova-Kwongova - úprava Wilsonova	$P = z \frac{RT}{v}$ $z - (3.3-20) \text{ a } F - (3.3-21)$	821,4
5.	Redlichova-Kwongova - úprava Barnésova a Kingova	$P = z \frac{RT}{v}$ $z - (3.3-20) \text{ a } F - (3.3-22)$	819,4

### 3.3.3 Viriálne rovnice

Z empirických rovníc treba uviesť tzv. viriálne rozvoje, ktoré vyjadrujú závislosť súčinu  $P \cdot v$  od tlaku alebo od mólového objemu pri stálej teplote, a to v tvare

$$P \cdot v = RT \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right) \quad (3.3-23)$$

alebo

$$P \cdot v = RT + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (3.3-24)$$

kde  $B, C, D, \dots, B', C', D', \dots$  sú viriálne koeficienty, ktoré sú funkciou teploty a v podstate vyjadrujú neidealitu plynu vplyvom zrážok molekúl.

Aj keď rovnice (3.3-23) a (3.3-24) sú jednoduché, vzťahy pre závislosť viriálnych koeficientov od teploty sú veľmi komplikované. Výpočet viriálnych koeficientov nájdeme v literatúre [47].

### 3.3.4 Benedictova-Webbova-Rubinova rovnica (BWR)

K zložitým stavovým rovniciam patrí veľmi presná a v poslednom čase čoraz viac používaná rovnica BWR

$$P = RT \frac{1}{v} + \frac{c_1}{v^2} + \frac{c_2}{v^3} + \frac{c_3}{v^6} \quad (3.3-25)$$

kde

$$c_1 = B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \quad [= f(T, y_i)] \quad (3.3-26a)$$

$$c_2 = b RT - a + \frac{c}{T^2} \cdot \frac{1 + \frac{\gamma}{v^2}}{e^{\frac{\gamma}{v^2}}} \quad [= f(T, v, y_i)] \quad (3.3-26b)$$

$$c_3 = a \alpha \quad (3.3-26c)$$

Empirické konštanty  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$  pre niektoré technické plyny sú uvedené v prílohe v tab. IV. Iný odhad konštánt BWR rovnice udáva lit. [47]. Vzťahy, podľa ktorých možno tieto konštanty určiť sú v tab. 3.2.

Tabuľka 3.2

Výrazy pre konštanty rovnice BWR	250 K < T <sub>K</sub> < 500 K	T <sub>K</sub> < 250 K alebo T <sub>K</sub> > 500 K
$A_0 v_r^{*-2} P_K^{-1}$	0,31315	0,24181
$B_0 v_r^{*-1}$	0,13464	0,076431
$C_0 (v_r^* T_K)^{-2} P_K^{-1}$	0,16920	0,21217
$a v_r^{*-3} P_K^{-1}$	0,059748	0,044071
$b v_r^{*-2}$	0,04307	0,037152
$c v_r^{*-3} T_K^{-2} P_K^{-1}$	0,059416	0,06448
$\alpha a v_r^{*-6} P_K$	0,0961 · 10 <sup>-3</sup>	0,11369 · 10 <sup>-3</sup>
$\delta v_r^{*-2}$	0,042113	0,06
$v_r^*$ je ideálny redukovaný objem		$v_r^* = \frac{v P_K}{RT_K}$

Iný tvar BWR rovnice je

$$z = 1 + \frac{1}{RT} \left( \frac{c_1}{v} + \frac{c_2}{v^2} + \frac{c_3}{v^5} \right) \quad (3.3-27)$$

Pre zmes plynov sa konštanty BWR rovnice určujú nasledovne

$$A_0 = \left( \sum_i y_i \sqrt{A_{oi}} \right)^2 \quad (3.3-28)$$

$$B_0 = \sum_i y_i B_{oi}$$

pre zmes plynov, kde jednotlivé zložky majú približne rovnakú hodnotu  $B_{oi}$ .  
V opačnom prípade počítame z nasledujúcej rovnice

$$B_0 = \frac{1}{4} \left( \sum_i y_i B_{oi} \right) + \frac{3}{4} \left( \sum_i y_i \sqrt[3]{B_{oi}} \right) \left( \sum_i y_i \sqrt[3]{B_{oi}^2} \right)$$

$$C_0 = \left( \sum_i y_i \sqrt{C_{oi}} \right)^2$$

$$a = \left( \sum_i y_i \sqrt[3]{a_i} \right)^3; \quad b = \left( \sum_i y_i \sqrt[3]{b_i} \right)^3; \quad c = \left( \sum_i y_i \sqrt[3]{c_i} \right)^3$$

$$\alpha = \left( \sum_i y_i \sqrt[3]{\alpha_i} \right)^3; \quad \gamma = \left( \sum_i y_i \sqrt{\gamma_i} \right)^2$$

Opísanou metódou možno určiť stavové správanie sa reálnych plynov do tlaku 30 ÷ 50 MPa. Uvedené rovnice však nemožno použiť na výpočty ak jedna zo zložiek je v oblasti pod kritickým stavom.

### 3.3.5 Rovnice korigované kompresibilitným faktorom

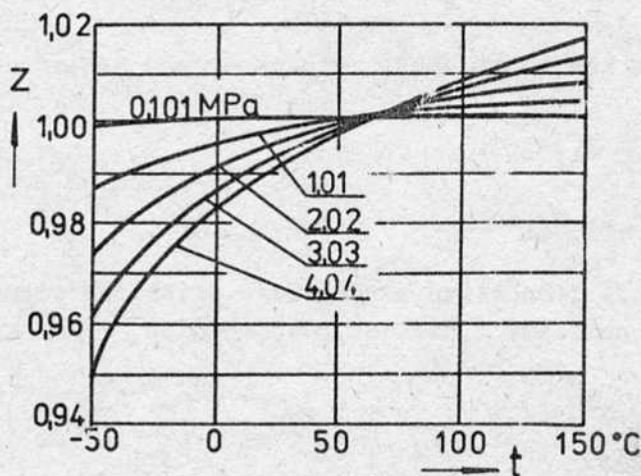
Stavové správanie sa reálneho plynu možno formálne vyjadriť jednoduchou rovnicou - modifikovanou stavovou rovnicou ideálneho plynu

$$PV = znRT, \text{ resp. } Pv = zRT \quad (3.3-29)$$

Kompresibilitný faktor  $z$  charakterizuje neidealitu plynu, a to tým, že udáva pomer medzi mólovým objemom reálneho a ideálneho plynu

$$z = \frac{v}{v_{id}} = \frac{Pv}{RT}$$

Hodnota  $z$  sa určí experimentálne pre čistý plyn alebo zmes plynov a buď sa tabeluje, alebo sa vynáša graficky v závislosti od stavových veličín, obvykle  $P$ ,  $T$ . Príklad takéhoto diagramu pre kyslíčník uhľovodíkatý je na obr. 3.5.



Obr. 3.5  
Kompresibilitný faktor CO

### 3.4 STAVOVÉ VLASTNOSTI PODĽA TEORÉMY KOREŠPONDUJÚCICH STAVOV

Praktickejšia, aj keď o niečo menej presná metóda určenia kompresibilitného faktora, je použitie teóremy korešpondujúcich stavov.

Každá redukovaná stavová rovnica, ktorá neobsahuje individuálne látkové konštanty, platí teoreticky pre všetky tekutiny, t.j. správanie sa reálnych tekutín možno veľmi dobre vystihnúť jednou stavovou rovnicou typu

$$v_r = f(P_r, T_r) \quad (3.4-1)$$

Tento experimentálny zákon bol nazvaný teoréma korešpondujúcich stavov. Podľa tohto zákona, ak majú dve látky plynné alebo kvapalné, rovnaký redukovaný tlak a rovnakú redukovanú teplotu, majú aj rovnaký redukovaný mólový objem. Rôzne plyny s rovnakým  $P_r$ ,  $T_r$  a teda aj  $v_r$  sú v korešpondujúcich stavoch.

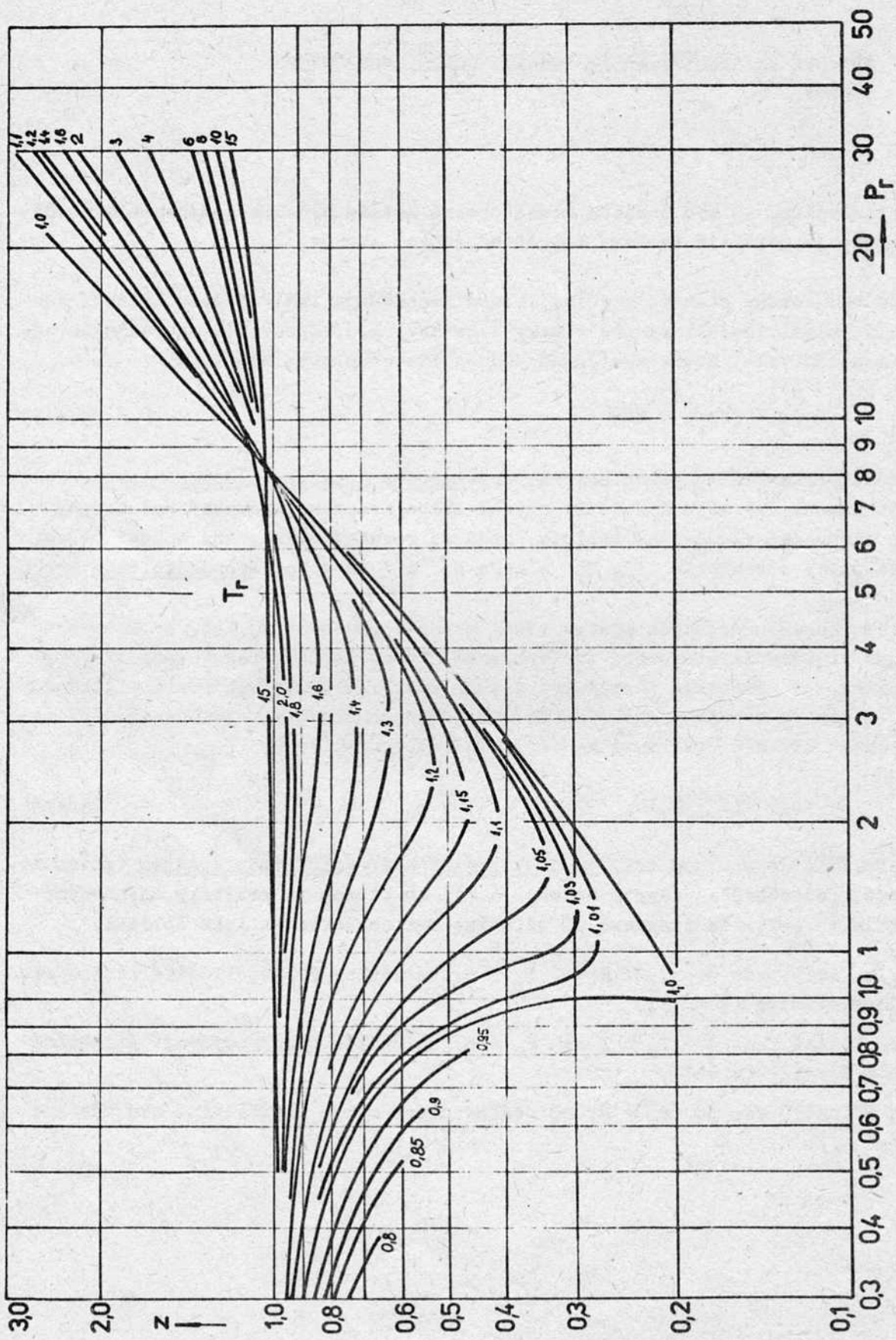
Teorému korešpondujúcich stavov (TKS) možno formulovať aj tak, že ľubovoľný spôsob vyjadrenia stavového správania sa, ktorý používa redukované stavové veličiny, je všeobecne platný pre všetky látky. Preto aj kompresibilitný faktor  $z$ , ak je vynesovaný ako funkcia redukovaného tlaku a redukovanej teploty, vystihuje stavové správanie sa všetkých reálnych plynov

$$z = f(P_r, T_r) \quad (3.4-2)$$

Na obr. 3.6 je uvedený tzv. generalizovaný kompresibilitný diagram (prípadne v inej, podrobnejšej verzii na obr. 3.7), na ktorom je graficky znázornená funkcia (3.4-2). Na diagrame si všimnime tri charakteristické oblasti:

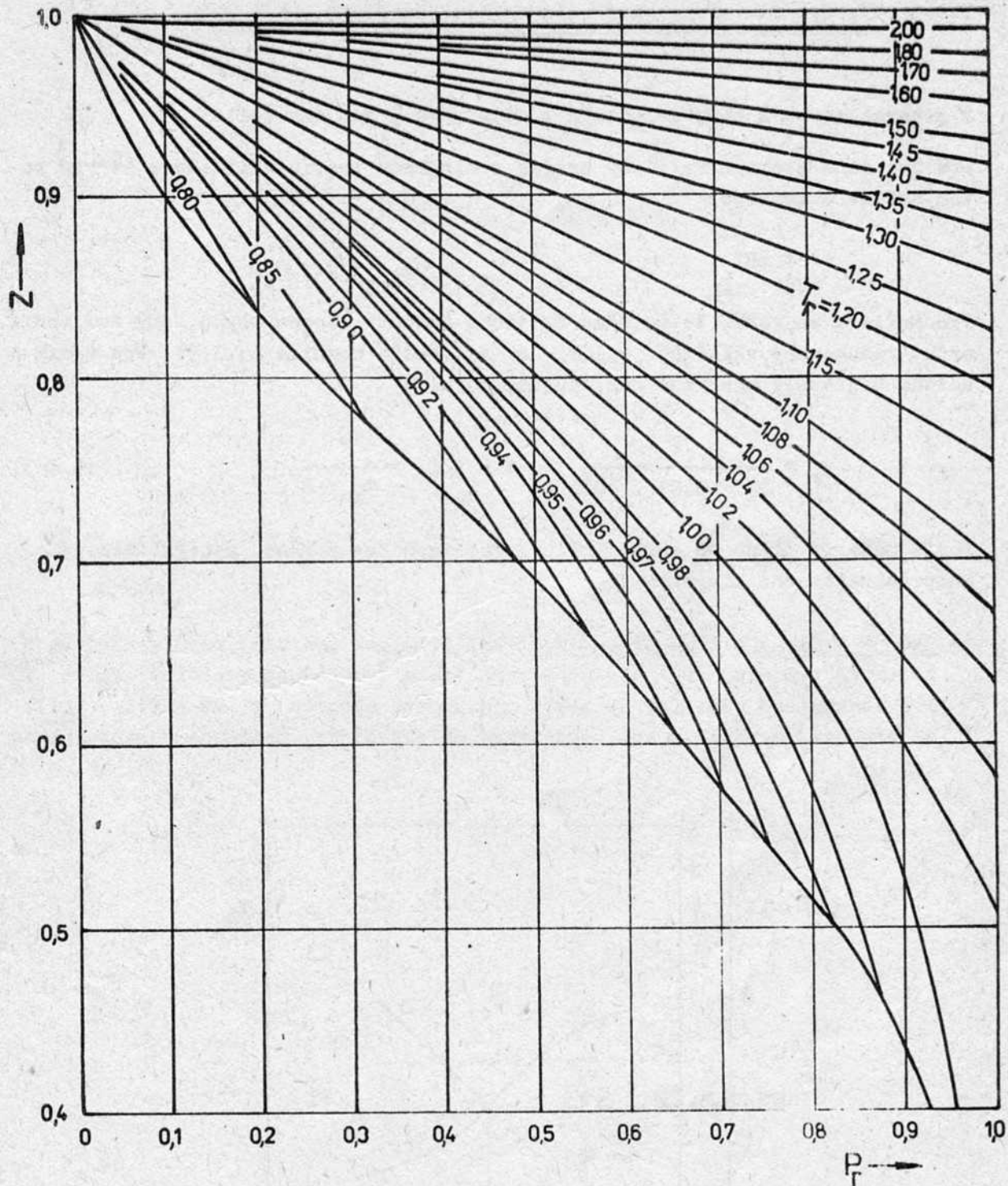
1. v oblasti, kde je  $T_r < 2$  a  $P_r < 8$ , sú reálne plyny stlačiteľnejšie ako ideálny plyn ( $z < 1$ ),
2. v oblasti, kde je  $T_r \geq 2$  a  $P_r < 8$ , sa reálne plyny správajú približne ako ideálne ( $z = 1$ ),
3. v oblasti, kde je  $P_r > 8$ , sú reálne plyny menej stlačiteľné ako ideálne ( $z > 1$ ).





Obr. 3.6

Generalizovaný kompresibilitný diagram plynov



Obr. 3.7

Podrobnejší generalizovaný kompresibilitný diagram plynov

### 3.4.1 Výpočet stavového správania sa čistého plynu podľa TKS

S generalizovaným kompresibilitným diagramom pracujeme takto:

Pre dve dané stavové veličiny určíme z diagramu tretiu veličinu a štvrtú potom určíme z rovnice

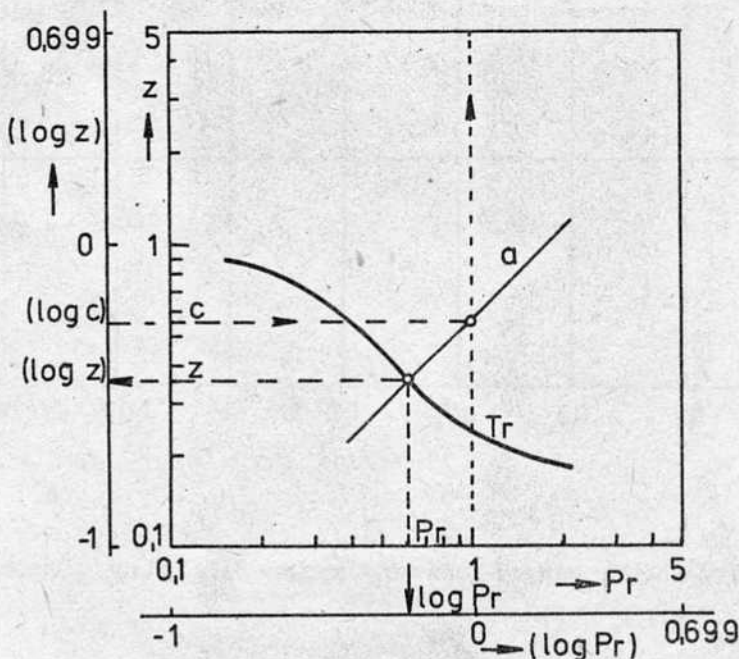
$$Pv = zRT$$

Predpokladá sa však, že poznáme kritické hodnoty daného plynu, aby sme mohli určiť redukované veličiny  $P_r$ ,  $T_r$  a  $v_r$  podľa rovnice (3.3-9). Pre vodík a hélium najlepšie vyhovujú nasledujúce rovnice

$$P_r = \frac{P}{P_K + 0,81 \cdot 10^6} \quad \text{a} \quad T_r = \frac{T}{T_K + 8} \quad (3.4-3)$$

Podľa zadania plynu sú možné tri prípady výpočtov pomocou generalizovaného kompresibilitného diagramu.

- a) Deňá je teplota a tlak plynu (T, P). Z tabuliek pre daný plyn vyhľadáme kritické veličiny  $P_K$  a  $T_K$  a vypočítame redukované veličiny  $P_r$  a  $T_r$ . Pre redukované veličiny odčítame z diagramu hodnotu  $z$  ( $z = f(P_r, T_r)$ ). Zo stavovej rovnice potom vypočítame mólový objem, prípadne hustotu plynu ( $v, \rho$ ).



Obr. 3.8

Určenie tlaku ak poznáme T, v

- b) Daná je teplota a objem (prípadne mólový objem)  $(T, v)$ . V tomto prípade treba nakresliť pomocný graf (obr. 3.8) pre vzťah medzi kompresibilitným faktorom  $z$  a redukovaným tlakom  $P_r$

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{P_r P_K v}{RT} = c P_r$$

kde

$$c = \frac{P_K v}{RT} = \text{konšt}$$

Táto hodnota sa dá vypočítať zo zadaných veličín. Po zlogaritmovaní dostaneme rovnicu

$$\log z = \log c + \log P_r$$

ktorá v diagrame predstavuje priamku  $a$ , ktorej smernica je  $\text{tg } \alpha = 1$ , t.j. pod uhlom  $45^\circ$  a prechádza bodom  $A$  daným úsekom na osi poradníc, t.j. súradnicou  $A(0, \log c)$ , prípadne  $A(1, c)$  priamo v kompresibilitnom diagrame. Priesečník priamky  $a$  s danou izotermou  $T_r$  určí kompresibilitný faktor  $z$  aj redukovaný tlak  $P_r$ . Tlak potom určíme z rovnice

$$P = P_r P_K$$

- c) Daný je tlak a objem (prípadne mólový objem)  $(P, v)$ . V tomto prípade musíme nakresliť dve pomocné závislosti medzi kompresibilitným faktorom  $z$  a redukovanou teplotou  $T_r$

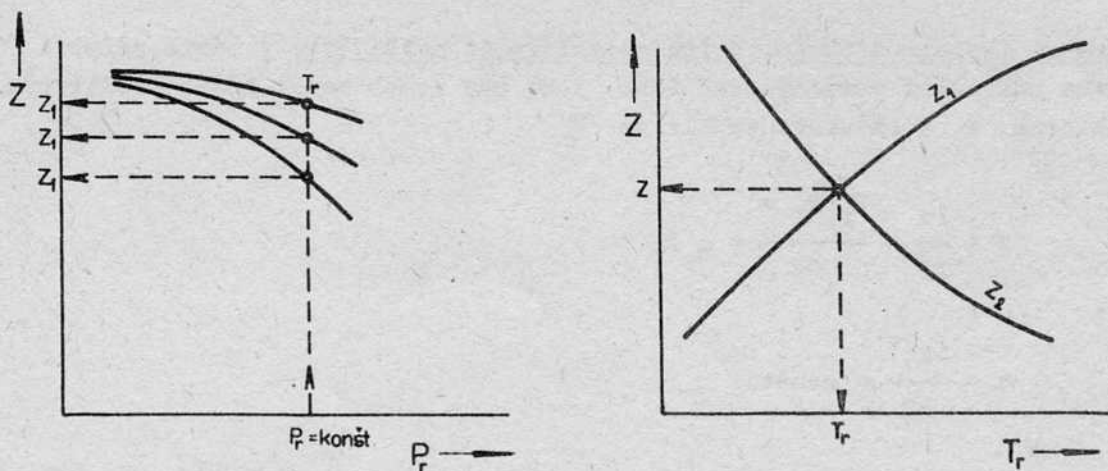
$$z = f(T_r)$$

Jednu z nich (krivku  $z_1$  na obr. 3.9) vynesieme pre daný redukovaný tlak  $P_r$  z kompresibilitného diagramu, druhú krivku  $z_2$  nakreslíme podľa stavovej rovnice

$$z_2 = \frac{Pv}{RT_r T_K} = c' \frac{1}{T_r}$$

pretože všetky veličiny na pravej strane rovnice okrem  $T_r$  sú známe. Priesečník kriviek  $z_1$  a  $z_2$ , ktorý vyhovuje kompresibilitnému diagramu aj stavovej rovnici má súradnice  $(T_r, z)$ . Teplotu potom vypočítame

$$T = T_K T_r$$



Obr. 3.9  
Určenie teploty ak poznáme P, v

### 3.4.2 Kompresibilitný faktor plyných zmesí

Pri zmesi ideálnych plynov platí súčasne Daltonov aj Amagatov zákon. Pre zmes reálnych plynov možno predpokladať približnú platnosť len jedného z nich.

Podľa Daltonovho zákona pre každú zložku  $i$  v zmesi plynov možno napísať rovnicu

$$P_i V = z_i n_i RT$$

a pre zmes plynov

$$\sum_i P_i V = \sum_i (z_i n_i) RT$$

prípadne

$$PV = z_z \sum_i n_i RT$$

kde  $z_z$  je kompresibilitný faktor zmesi plynov daný rovnicou

$$z_z = \frac{\sum_i (z_i n_i)}{\sum_i n_i} = \sum_i y_i z_i \quad (3.4-4)$$

Kompresibilitný faktor  $z_i$  sa určí pre jednotlivé zložky  $i$  z kompresibilitného diagramu (pri teplote a objeme, akú má celá zmes).

Pri použití Amagatovho zákona možno odvodiť rovnakú rovnicu (3.4-4).

Iný spôsob výpočtu stavového správania sa zmesi reálnych plynov je v tom, že namiesto zisťovania kompresibilitného faktora zmesi  $z_z$  z kompresibilitných faktorov jednotlivých zložiek môžeme určiť tzv. pseudoredukované veličiny zmesi, s ktorými potom pracujeme ako s redukovanými veličinami pre čistú látku v normálnom generalizovanom kompresibilitnom diagrame.

Pseudoredukované veličiny určíme z rovnice

$$T_r^i = \frac{T}{T_K^i} \quad \text{kde} \quad T_K^i = \sum_i y_i T_{Ki} \quad (3.4-5a)$$

$$P_r^i = \frac{P}{P_K^i} \quad \text{kde} \quad P_K^i = \sum_i y_i P_{Ki} \quad (3.4-5b)$$

$$v_r^i = \frac{v}{v_K^i} \quad \text{kde} \quad v_K^i = \sum_i y_i v_{Ki} \quad (3.4-5c)$$

pričom  $T_K^i$ ,  $P_K^i$ ,  $v_K^i$  sú pseudokritické veličiny.

### 3.4.3 Výpočet stavového správania sa plynov pomocou ideálneho redukovaného objemu

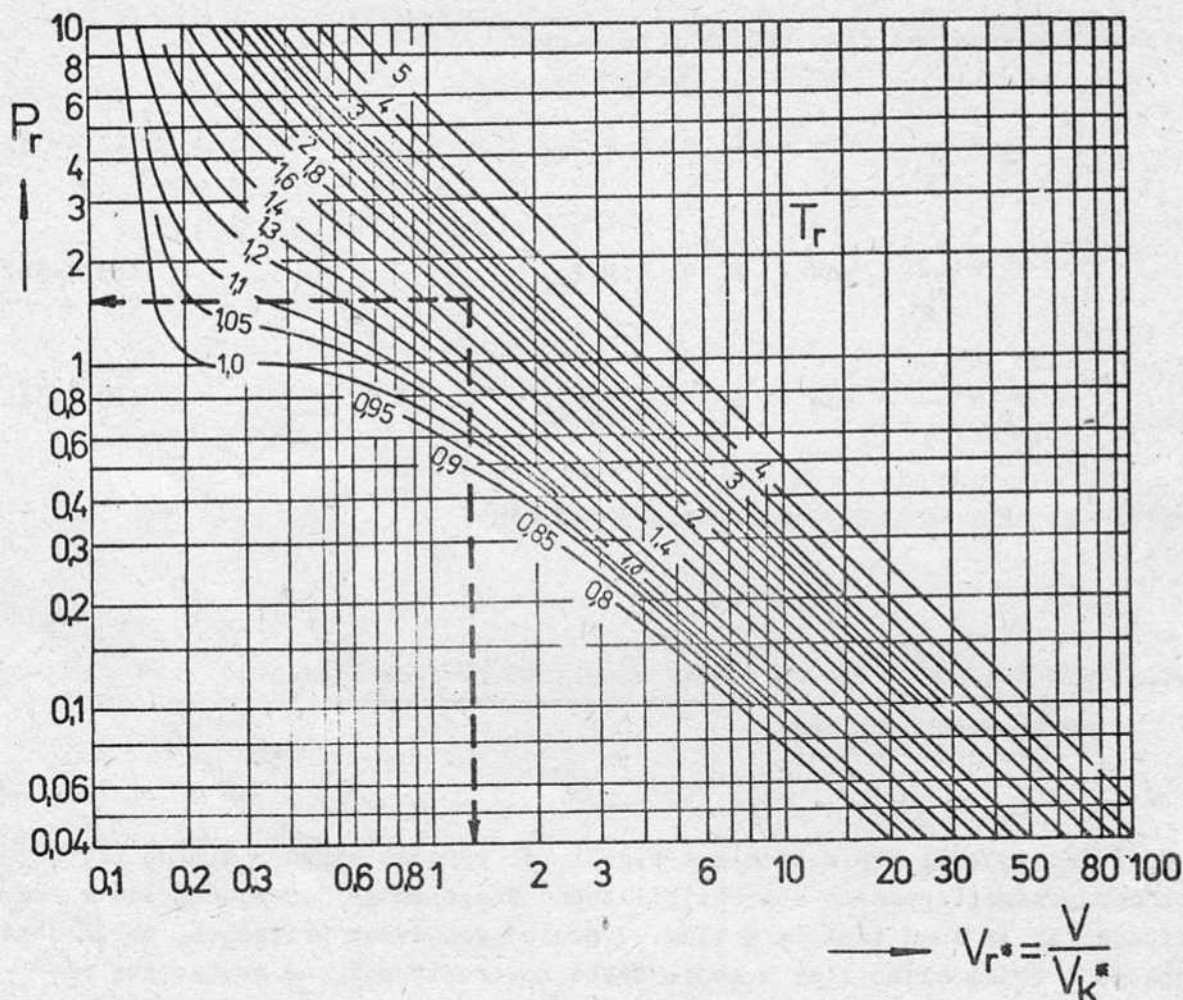
V predchádzajúcich kapitolách sme videli, že výpočet stavu reálneho plynu pomocou generalizovaného kompresibilitného diagramu je jednoduchý len v tom prípade, ak je daná teplota a tlak. V posledných dvoch prípadoch, ak je daná teplota a objem alebo tlak a objem treba zostrojiť pomocné grafy. Aby sme sa tomuto vyhli, možno tieto prípady počítať pomocou tzv. ideálneho redukovaného objemu, ktorý je definovaný rovnicou

$$v_r^* = \frac{V}{V_K^*} = \frac{v}{v_K^*} \quad (3.4-6)$$

Ak dosadíme do tejto rovnice za mólový objem a ideálny kritický mólový objem, dostaneme vzťah, v ktorom vystupujú redukované veličiny

$$v_r^* = \frac{z \frac{RT}{P}}{\frac{RT_K}{P_K}} = z \frac{T_r}{P_r} \quad (3.4-7)$$

Všetky tri hodnoty na pravej strane rovnice (3.4-7) možno odčítať z generalizovaného diagramu. Vieme zostrojiť nový diagram, v ktorom ideálny redukovaný objem je zobrazený v závislosti od redukovanej teploty a od redukovaného tlaku. Takýto diagram je nakreslený na obr. 3.10.



Obr. 3.10

Výpočet stavu plynu pomocou ideálneho redukovaného objemu

Postup výpočtu stavového správania sa plynu pomocou ideálneho redukovaného objemu:

1. Ak je daná  $T$ ,  $v$ , potom vypočítame  $V_r^*$  a  $T_r$ , t.j.

$$V_r^* = \frac{v P_K}{RT_K}; \quad T_r = \frac{T}{T_K}$$

a z diagramu (obr. 3.10) odčítame hodnotu  $P_r$ , z ktorého určíme hľadaný tlak  $P = P_K P_r$ .

2. Ak je daný  $P$  a  $v$ , potom vypočítame  $V_R^*$  a  $P_R$  a z diagramu určíme  $T_R$  a potom  $T = T_R T_K$ .

Túto metódu možno použiť aj pre zmes plynov. Pseudokritické veličiny vypočítame podľa rovnice (3.4-5), s ktorými ďalej počítame ako v prípade čistej látky. Môžeme vypočítať ideálny pseudokritický mólový objem a ideálny pseudoredukovaný objem

$$v_K^{l*} = \frac{RT_K^l}{P_K^l} \quad (3.4-8)$$

$$V_R^{l*} = \frac{v}{v_K^{l*}} \quad (3.4-9)$$

S veličinou  $V_R^{l*}$  počítame pomocou diagramu na obr. 3.10 rovnako ako v prípade čistého plynu.

#### 3.4.4 Spresnenie výpočtu podľa teóremy korešpondujúcich stavov

Teoréma korešpondujúcich stavov má ako každá hypotéza obmedzenú platnosť. Generalizované tabuľky alebo grafy vyvinuté na jej základe platia s dostatočnou presnosťou len vtedy, ak sa vzťahujú na skupinu príbuzných látok, pre ktoré sa vypočítali (napr. generalizovaný diagram uhlíkovodíkov).

Ak ide o skupinu rôznorodých látok generalizovaný diagram je málo spoľahlivý. Odchýlka výsledkov od správnych hodnôt je tým väčšia, čím viac sa ich stav blíži ku kritickému stavu.

Na spresnenie výpočtu sa vypracovali rôzne metódy. Uvedieme si z nich len dve - metódu kritického kompresibilitného faktora a metódu acentrického faktora.

##### a) Metóda kritického kompresibilitného faktora

Ako už bolo uvedené látky v korešpondujúcich stavoch majú rovnaké redukované veličiny  $T_R$ ,  $P_R$  a  $v_R$  a spoločné vzťahy medzi nimi, teda aj vzťahy pre kompresibilitný faktor  $z$

$$z = f(T_R, P_R)$$



Táto rovnica znamená, že v kritickom bode by kritický kompresibilitný faktor mal byť konštantný a rovnaký pre všetky látky. V skutočnosti sa pohybuje medzi hodnotami 0,20 až 0,30 a bol preto zavedený ako tretí parameter do vzťahu pre  $z$

$$z = f(T_r, P_r, z_K) \quad (3.4-10)$$

kde  $z_K$  je kritický kompresibilitný faktor vyjadrený vzťahom

$$z_K = \frac{P_K v_K}{RT_K} \quad (3.4-11)$$

Asi 60 % bežných látok má hodnotu  $z_K$  medzi 0,26 až 0,28. Z tohto dôvodu sa vypracoval celý systém generalizovaných tabuliek a grafov pre  $z_K = 0,27$ . Tabuľky však obsahujú korekčné súčinitele ( $D_a, D_b$ ) na opravu hodnôt v prípade, ak  $z_K$  je iné ako 0,27 [8]. Konkrétny tvar funkcie (3.4-10) realizoval Lydersen, Greenkorn a Hougen v tvare

$$z = z_{0,27} + D(z_K - 0,27) \quad (3.4-12)$$

kde  $z_{0,27}$  (kompresibilitný faktor tekutiny so  $z_K = 0,27$ ) a  $D$  sú funkcie  $T_r$  a  $P_r$ . Hodnoty funkcie  $z_{0,27}$  a  $D$  sú tabelované a spracované graficky (obr. 11 a 12).

#### b) Metóda acentrického faktora

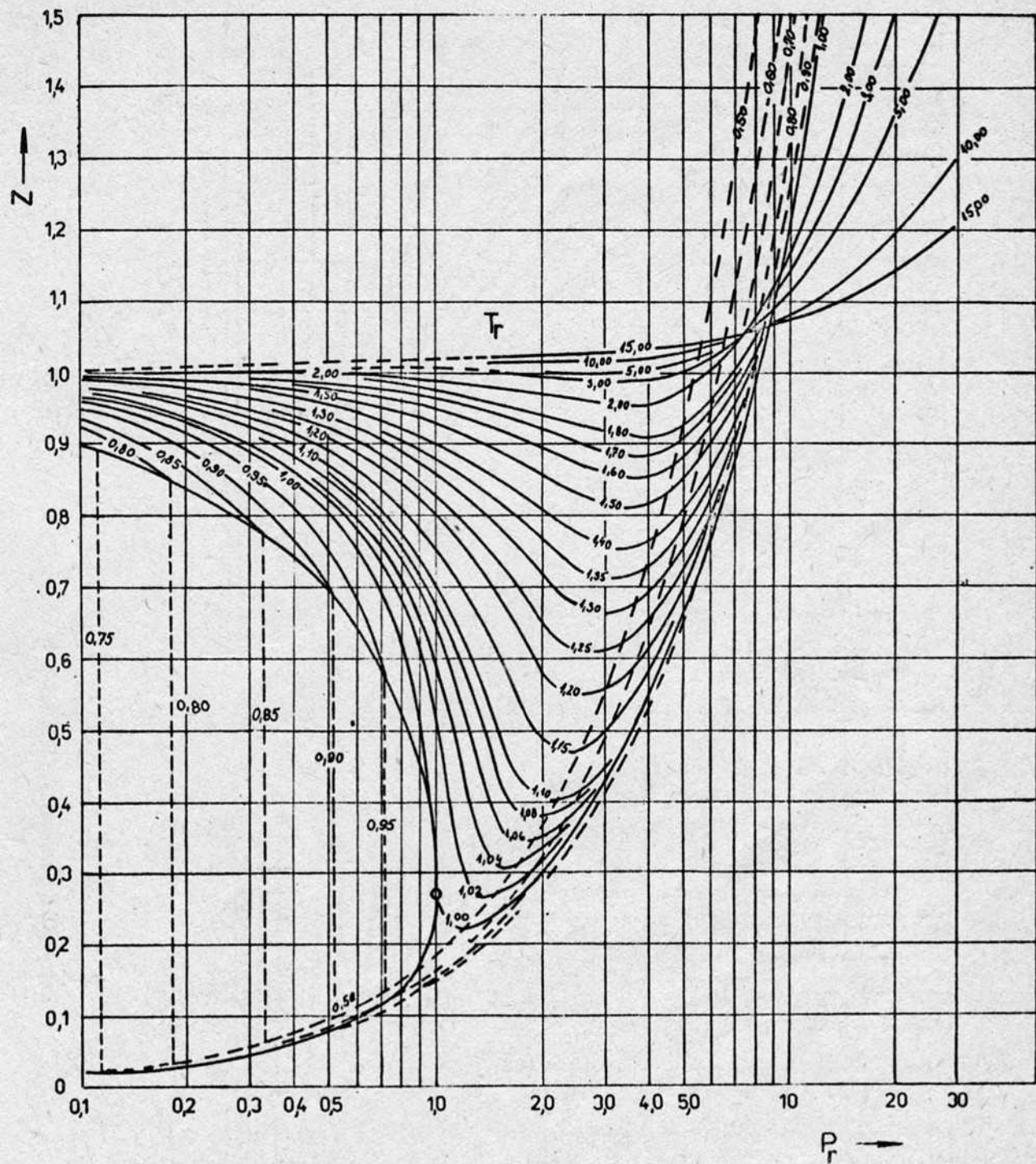
Túto metódu zaviedol Pitzer [53] a prepracovali ďalší autori. Acentrický faktor  $\omega$  je tretou nezávislou premennou vo vzťahu pre  $z$

$$z = f(T_r, P_r, \omega) \quad (3.4-13)$$

a je definovaný pomocou redukovaného tlaku pár pri redukovanej teplote varu  $T_r = 0,7$ , t.j. pri teplote  $T = 0,7 T_K$ .

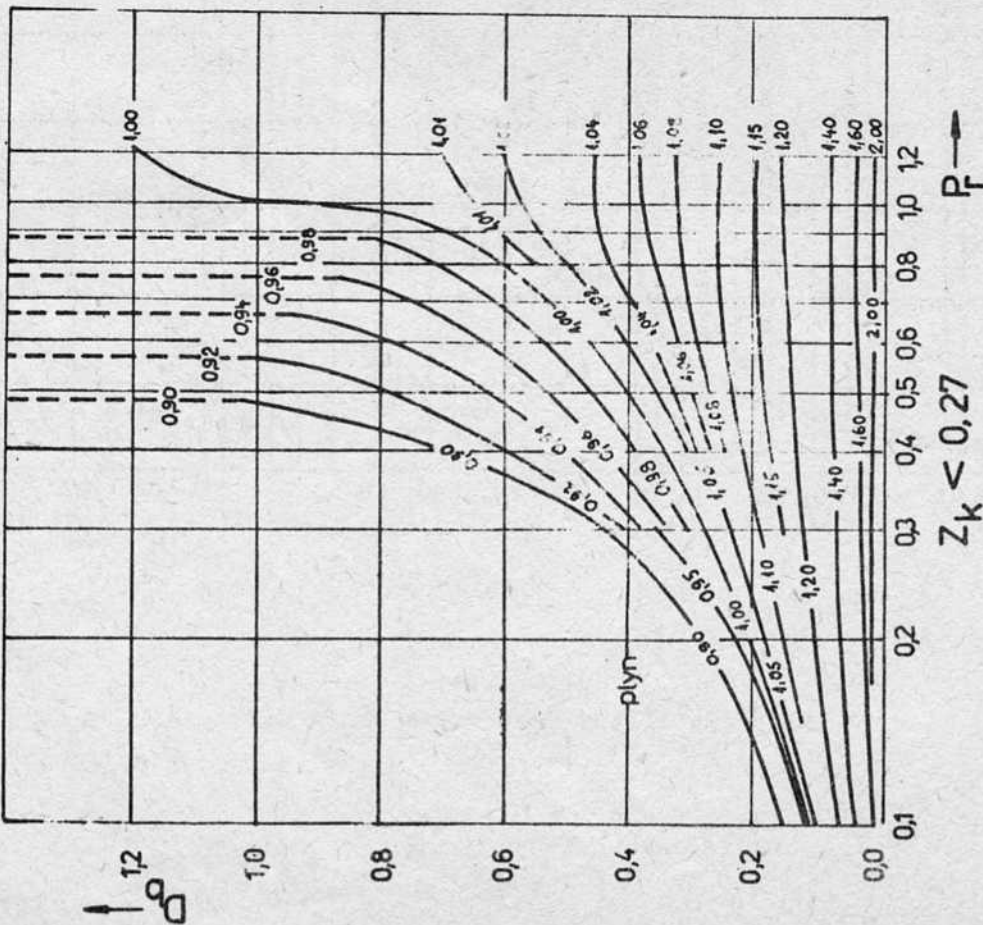
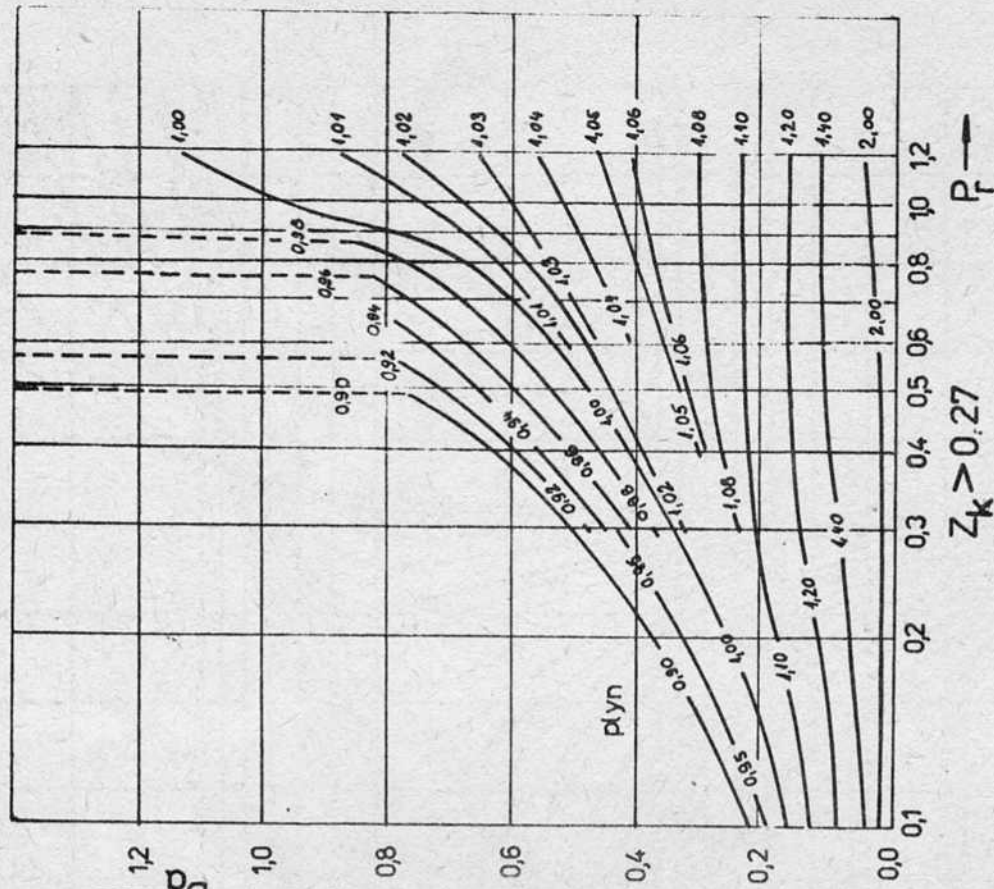
$$\omega = -1 - \log(P_r^0)_{T_r=0,7} \quad (3.4-14)$$

Acentrický faktor reprezentuje vplyv nesféricity molekúl a ich polaritu na vlastnosti látky, najmä na ich stavové vlastnosti. Jednoatómové plyny majú acentrický faktor nulový, z uhľovodíkov má napr. metán  $\omega$  veľmi malý. Rastie s rastúcou mólovou hmotnosťou, ako aj s polaritou. Táto metóda výpočtu sa hodí najmä na výpočet stavového správania sa nepolárnych látok, prípadne slabopolárnych.



Obr. 3.11

Kompresibilitný faktor pre  $z_k = 0,27$



Obr. 3.12

Korekcia kompresibilitného faktora pre  $Z_k \neq 0,27$

Na určenie acentrického faktora  $\omega$  treba poznať kritické veličiny  $(T_K, P_K)$  a tlak pár (tenziu pár) pri redukovanej teplote varu  $T_r = 0,7$ .

$$\log(P_r^0)_{T_r=0,7} = \log P^0(T) - \log P_K \quad (3.4-15)$$

kde  $P^0(T)$  je tenzia pár pri  $T = 0,7 T_K$  a možno ju určiť z Antoinovej rovnice (pozri kap. 9.1)

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + c} \quad (3.4-16)$$

kde  $a, b, c$  sú látkové konštanty a  $t$  je teplota, ktorú vypočítame  $t = 0,7 (T_K - 273,15)$ .

Redukovaný tlak pár  $(P_r^0)_{T_r=0,7}$  možno určiť aj z redukovanej Clapeyronovej rovnice (pozri kap. 9.1).

$$\log P_r^0 = \frac{T_{nvr}}{1 - T_{nvr}} \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \log \frac{P_K}{P_{nv}} \quad (3.4-17)$$

kde  $T_{nvr}$  je redukovaná teplota normálneho varu, t.j.  $T_{nvr} = T_{nv}/T_K$ ,  
 $P_{nv}$  - tenzia pár pri normálnej teplote varu, t.j.  $P_{nv} = 101,325$  kPa.

Po dosadení za  $T_r = 0,7$  do rovnice (3.4-17) dostaneme vzťah

$$\log (P_r^0)_{T_r=0,7} = -\frac{3}{7} \left( \frac{T_{nv}}{1 - T_{nvr}} \right) \log \frac{P_K}{P_{nv}} \quad (3.4-18)$$

pomocou ktorého možno vyjadriť acentrický faktor nasledovne

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{T_{nvr}}{1 - T_{nvr}} \right) \log \frac{P_K}{P_{nv}} - 1 \quad (3.4-19)$$

Acentrický faktor niektorých bežných látok je v tab. 3.3.

Konkrétny tvar funkcie (3.4-13) realizoval Pitzer a Lippman [53] v tvare rovnice

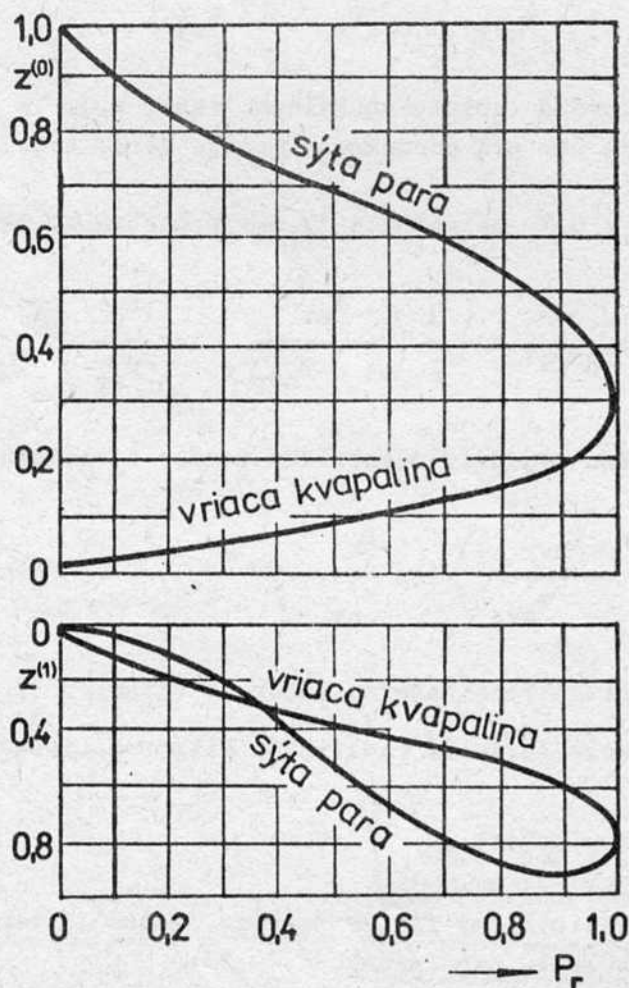
$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \quad (3.4-20)$$

kde  $z^{(0)}$  je kompresibilitný faktor pre tzv. dokonalú tekutinu (s guľovými molekulami, nepolárnu),  
 $z^{(1)}$  - korekcia kompresibilitného faktora pre reálnu tekutinu.

metán	$\omega = 0,008$	argón	$\omega = -0,004$
etán	0,098	vodík	-0,22
propán	0,152	kyslík	0,021
bután	0,193	ďusík	0,040
pentán	0,251	kysličník uhličitý	0,225
benzén	0,212	kysličník siričitý	0,251
toluén	0,257	čpavok	0,250
o-xylén	0,314	voda	0,344

Súčinitele  $z^{(0)}$ ,  $z^{(1)}$  sú funkciami  $T_r$ ,  $P_r$ , čo je v citovanej literatúre vyjadrené tabelárne zásadne pre dve alternatívy:

- A. Pre sústavu kvapalina - para na teplote varu (t.j. pre sýtu paru a vriacu kvapalinu).
- B. Pre sústavu nenasýtenú (t.j. pre kvapalinu pod teplotou varu a pre prehriatu paru).

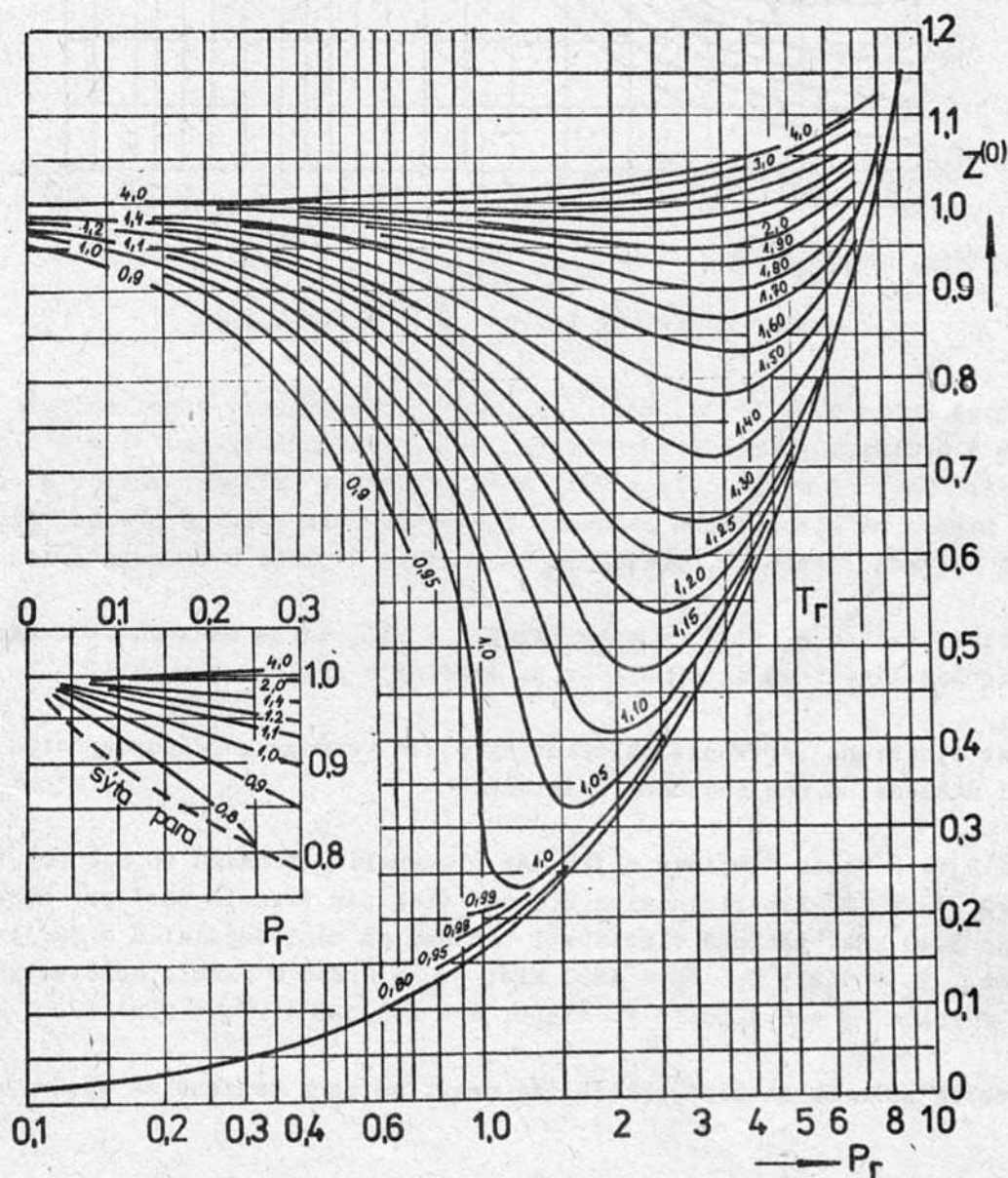


Obr. 3.13

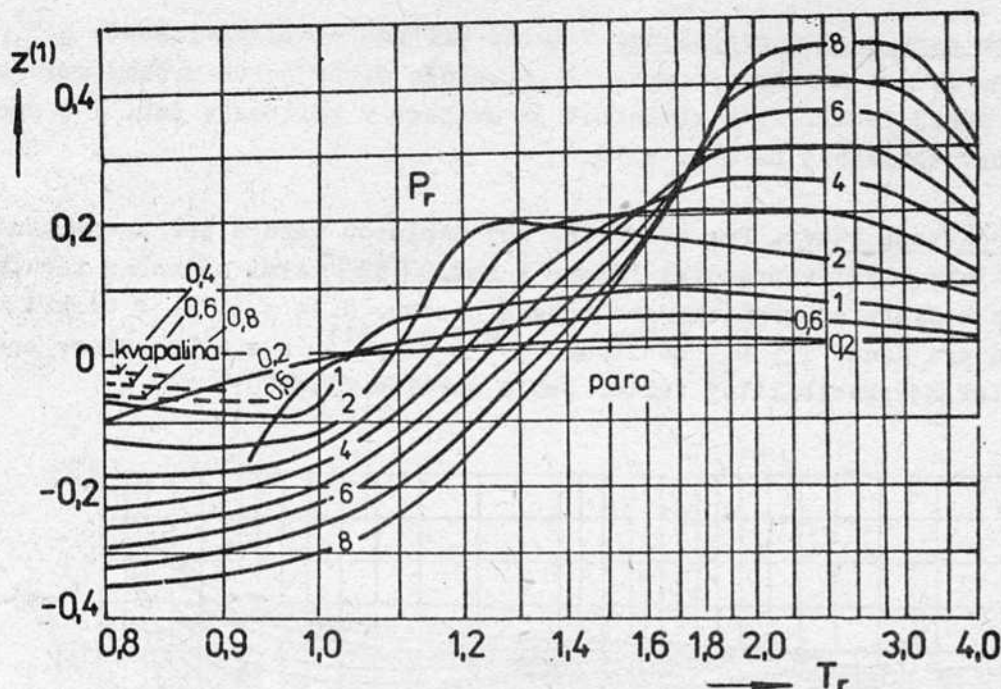
Závislosť kompresibilitného faktora  $z^{(0)}$ ,  $z^{(1)}$  od redukovaného tlaku  $P_r$

A. Pre sýtu paru a sýtu kvapalinu. V tomto prípade stačí závislosť  $z^{(0)}$ ,  $z^{(1)}$  na jednom parametri napr.  $P_r$ , pretože druhý je už určený krivkou tenzie danej látky. Táto závislosť je uvedená v prílohe v tab. V a pre názornosť zobrazená na obr. 3.13.

B. Pre nenasýtené stavy. Pre kvapalinu pod teplotou varu a pre prehriatu paru (alebo plyn) vypracoval Pitzer a kol. [53] veľmi podrobné tabuľky, ktorých hodnoty sú graficky znázornené na obr. 3.14 a 3.15. V týchto grafoch pre dané  $T_r$ ,  $P_r$  odčítame  $z^{(0)}$  a  $z^{(1)}$  a z nich môžeme opäť vypočítať kompresibilitný faktor podľa rovnice (3.4-20).



Obr. 3.14  
Kompresibilitný faktor  $z^{(0)} = f(T_r, P_r)$



Obr. 3.15  
Kompresibilitný faktor  $z^{(1)} = f(T_r, P_r)$

Pitzerove hodnoty  $z^{(0)}$  a  $z^{(1)}$  testovali a upravovali mnohí autori. K najnovším a úspešným patria Lee a Kesler [65]. Ich hodnoty  $z^{(0)}$ ,  $z^{(1)}$  pre nenasýtené stavy sú v tab. VI. a VII. a sú uvedené v prílohe. Vhodné sú pre látky nepolárne alebo slabo polárne, poskytujú však pomerne presné výsledky aj pri látkach polárnych, pokiaľ nejde o nízke teploty v oblasti sýtej pary.

Pri určení  $z^{(0)}$  a  $z^{(1)}$  z tabuliek VI. a VII. treba uskutočniť interpoláciu. Spôsob lineárnej interpolácie je uvedený v prílohe tab. VIII.

Výpočet stavového správania sa tekutiny podľa teóremy korešpondujúcich stavov si ukážeme na nasledujúcom príklade.

Vypočítajte hustotu a mólový objem pár a kvapaliny benzénu ( $C_6H_6$ ) pri teplote varu  $249,5^\circ C$ . Experimentálne zistený tlak pár (tenzia pár) pri danej teplote je  $3040 \text{ kPa}$ . Látkové vlastnosti benzénu sú nasledujúce:  $M = 78,114 \text{ kg/kmol}$ ,  $T_K = 562,1 \text{ K}$ ,  $P_K = 4890 \text{ kPa}$ ;  $v_K = 0,256 \text{ m}^3/\text{kmol}$ , konštanty Antoinovej rovnice  $a = 6,3258$ ;  $b = 1415,8$ ;  $c = 248,028$  ( $[P^0] = \text{kPa}$ ).

1. Výpočet začneme za predpokladu, že nasýtené pary benzénu sa správajú ideálne

$$v_{(g)} = \frac{RT}{P} = 1,4294 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\rho_{(g)} = \frac{M}{v_{(g)}} = 54,65 \text{ kg/m}^3$$

2. Uvažujeme s reálnym správaním sa pár. Výpočet podľa generalizovaného kompresibilitného diagramu (obr. 3.7).

Pre

$$T_r = \frac{T}{T_K} = 0,93 \quad \text{a} \quad P_r = \frac{P}{P_K} = 0,62 \quad z = 0,61$$

mólový objem a hustota pár bude

$$v_{(g)} = \frac{z RT}{P} = 8,72 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \text{a} \quad \rho_{(g)} = 89,59 \text{ kg/m}^3$$

Hustotu vriacej kvapaliny nevieme určiť touto metódou.

3. Výpočet pomocou kritického kompresibilitného faktora. Kompresibilitný faktor  $z$  určíme z rovnice (3.4-12) pre sýtu paru ako aj pre vriacu kvapalinu

$$z = z_{0,27} + D(z_K - 0,27)$$

Kritický kompresibilitný faktor  $z_K = \frac{P_K v_K}{RT_K} = 0,2679 < 0,27$ .

Hodnotu  $z_{0,27}$  a  $D$  určíme z grafu na obr. 3.11 a 3.12 pre dané  $T_r, P_r$ .

$$z_{0,27(g)} = 0,63; \quad z_{0,27(l)} = 0,1; \quad D_b = 1,4$$

Kompresibilitný faktor za týchto podmienok je

$$z_{(g)} = 0,63 \quad \text{a} \quad z_{(l)} = 0,1$$

a mólový objem, prípadne hustota sú nasledujúce

$$v_{(g)} = 9,005 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \rho_{(g)} = 86,7 \text{ kg/m}^3$$

$$v_{(l)} = 1,429 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \rho_{(l)} = 546,5 \text{ kg/m}^3$$

4. Výpočet pomocou acentrického faktora. Acentrický faktor  $\omega$  určíme z rovnice (3.4-14) a  $\log(P_r^0)_{T_r=0,7}$  určíme dvojakým spôsobom:

a) z rovnice (3.4-15) a

b) z rovnice (3.4-18).

$$\text{a) } \log(P_r^0)_{T_r=0,7} = \log P^0 - \log P_K = a - \frac{b}{c + t} - \log P_K = -1,2071 \quad \text{pričom}$$

$$t = 0,7 T_K - 273,15 = 120,32 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Acentrický faktor  $\omega$  bude podľa rovnice (3.4-14)

$$\omega = -1 - \log(P_R^0)_{T_R=0,7} = 0,2071$$

$$b) \log(P_R^0)_{T_R=0,7} = -\frac{3}{7} \left( \frac{T_{nvr}}{1 - T_{nvr}} \right) \log \frac{P_K}{P_{nv}} = -1,220 \quad \text{kde } T_{nv} = 353,25 \text{ K}$$

a  $P_{nv} = 101,325 \text{ kPa}$ .

Acentrický faktor v tomto prípade vychádza  $\omega = 0,22$ . Podľa tabuľky 3.3 je  $\omega = 0,212$ . Túto hodnotu získame aj z vypočítaných hodnôt ako aritmetický priemer. V ďalších výpočtoch budeme uvažovať  $\omega = 0,212$ .

Kompresibilitný faktor  $z$  určíme z rovnice (3.4-20)

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)}$$

Z tabuľky V (z prílohy) odčítame pre  $P_R = 0,62$  hodnoty  $z^{(0)}$  a  $z^{(1)}$  pre sytu paru a vriacu kvapalinu (alebo tieto hodnoty odčítame z grafov na obr. 3.13).

$$\begin{aligned} z_{(g)}^{(0)} &= 0,63 & z_{(l)}^{(0)} &= 0,108 \\ z_{(g)}^{(1)} &= -0,065 & z_{(l)}^{(1)} &= -0,042 \end{aligned}$$

Kompresibilitný faktor za týchto podmienok je

$$z_{(g)} = 0,616 \quad \text{a} \quad z_{(l)} = 0,099$$

Mólový objem a hustota sytej pary a vriacej kvapaliny sú

$$\begin{aligned} v_{(g)} &= z_{(g)} \frac{RT}{P} = 8,805 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} & \rho_{(g)} &= 88,67 \text{ kg/m}^3 \\ v_{(l)} &= z_{(l)} \frac{RT}{P} = 1,415 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} & \rho_{(l)} &= 552,0 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

Porovnanie výsledkov uvádzame v tabuľke 3.4.

Tabuľka 3.4

Č.	Výpočtová metóda	$z(g)$	$z(l)$	$\rho(g)$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho(l)$ [kg/m <sup>3</sup> ]
1	Ideálny plyn	1	nedef.	54,7	-
2	Reálna sústava - dvojpa- ram. kompresibilitný fak- tor $z$	0,61	nedef.	89,6	-
3	Reálna sústava - trojpa- ram. $z$ , využitie $z_K$	0,63	0,10	86,7	546,5
4	Reálna sústava - trojpa- ram. $z$ , využitie $\omega$	0,616	0,099	88,7	552,0

### 3.5 STAVOVÉ VLASTNOSTI KVAPALÍN

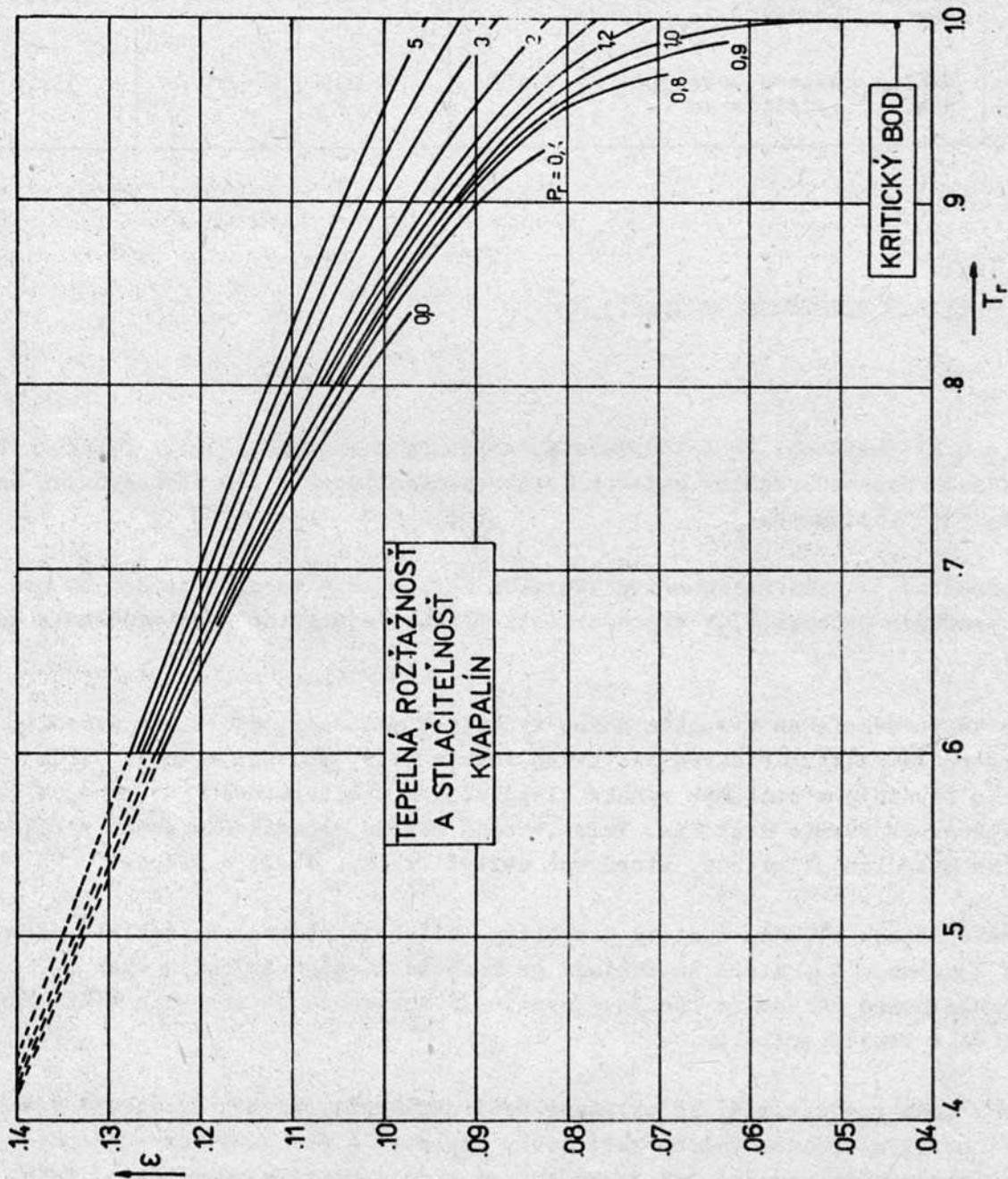
Hustotu kvapalín pod teplotou varu možno dobre merať osvedčenými fyzikálnymi metódami. Hustota väčšiny známych látok za normálnych alebo štandardných podmienok je tabelovaná.

Obťažnejšie je zistenie hustoty kvapalín pri teplote varu, prípadne za neštandardných podmienok. V tejto oblasti prichádzajú potom vhod výpočtové metódy.

Stavové správanie sa kvapalín možno vypočítať metódami, ktoré sme uviedli, napr. podľa poloempirických stavových rovníc (vdW, RK, BWR a iné). Okrem týchto rovníc pre extrémne vysoké tlaky môžeme v literatúre [47] nájsť veľa stavových rovníc kvapalín. Veľmi vhodná metóda určenia stavového správania sa kvapalín je metóda, ktorú sme uviedli v kap. 3.4.3 a 3.4.4.

Staršia metóda výpočtu hustoty kvapaliny (mólového objemu) sa zakladá na metóde Hougena [8], ktorá sa zakladá na teoréme korešpondujúcich stavov. Táto generalizovaná metóda je rýchla a vystihuje správanie sa kvapalín v širokom intervale teplôt a tlakov.

Táto metóda predpokladá, že existuje určitá funkcia, ktorá vystihuje vzťah medzi mólovým objemom (alebo hustotou), teplotou a tlakom a ktorá je pre všetky kvapaliny rovnaká, ak je vyjadrená v redukovaných veličinách. Táto funkcia bola Hougénom nazvaná expanzný faktor  $\epsilon$



Obr. 3.16

Generalizovaný expanzní faktor  $\epsilon = f(T_r, P_r)$

$$\varepsilon = f(T_r, P_r) \quad (3.5-1)$$

Funkcia (3.5-1) je znázornená graficky na obr. 3.16. Mólový objem, prípadne hustota kvapaliny sa potom vypočíta pomocou nasledujúcich vzťahov

$$v = v^R \frac{\varepsilon^R}{\varepsilon} \quad (3.5-2)$$

$$\rho = \rho^R \frac{\varepsilon}{\varepsilon^R} \quad (3.5-3)$$

kde  $\varepsilon^R$  je expanzný faktor v referenčnom stave, pri ktorom poznáme mólový objem  $v^R$ , prípadne hustotu  $\rho^R$ .

Na výpočet hustoty kvapaliny v závislosti od teploty, ak nemáme k dispozícii žiadne experimentálne údaje, možno použiť rôzne metódy, ktoré sú súborne uvedené v literatúre [47]. Hustota kvapaliny sa s tlakom mení veľmi málo a preto sa pri bežných výpočtoch vplyv tlaku na hustotu kvapalín zanedbáva.

Z novších publikovaných metód je veľmi jednoduchá metóda výpočtu mólového objemu kvapaliny pri normálnej teplote varu podľa Tyna a Calusa [66].

$$v_{nv} = 0,553 v_K^{1,048} \quad (3.5-4)$$

kde  $v_{nv}$  je mólový objem kvapaliny pri normálnej teplote varu. Presnosť výpočtu závisí od spoľahlivosti kritického mólového objemu.

Metóda výpočtu založená na teóreme korešpondujúcich stavov podľa autorov Gunna a Yamadu [67] je nasledujúca.

Pre hustotu vriacej kvapaliny (aj v inom stave ako za normálnych podmienok) udávajú vzťah

$$\frac{v}{v_S} = v_r^0 (1 - \omega \Gamma) \quad (3.5-5)$$

kde  $v_S$  je tzv. parameter úmernosti definovaný mólovým objemom  $v_{0,6}$  vriacej kvapaliny pri redukovanej teplote varu  $T_r = 0,6$ . Parameter  $v_S$  určíme podľa rovnice

$$v_S = \frac{v_{0,6}}{0,3862 - 0,0866 \omega} \quad (3.5-6)$$

Veličiny  $v_R^0$  a  $\Gamma$  sú funkciami redukovanej teploty. Ak  $v_{0,6}$  nepoznáme, môžeme  $v_S$  určiť aspoň približne podľa rovnice

$$v_S = \frac{RT_K}{P_K} (0,292 - 0,0967 \omega) \quad (3.5-7)$$

Parameter  $v_S$  možno z výpočtu eliminovať ak máme k dispozícii mólový objem kvapaliny pri akomkoľvek referenčnom stave ( $v^R$ ) pri teplote  $T^R$  (teda aj pri normálnej teplote varu). Za týchto podmienok mólový objem možno vypočítať z rovnice

$$v = v^R \frac{v_R^0(T_R) [1 - \omega \Gamma(T_R)]}{v_R^0(T_R^R) [1 - \omega \Gamma(T_R^R)]} \quad (3.5-8)$$

kde

$$T_R = \frac{T}{T_K} \quad \text{a} \quad T_R^R = \frac{T^R}{T_K} \quad (3.5-9)$$

Pre závislosť  $v_R^0$  a  $\Gamma$  od redukovanej teploty autori uvádzajú nasledujúce vzťahy:

pre  $0,2 \leq T_R \leq 0,8$  je

$$v_R^0 = 0,33593(1-T_R) + 1,51941 T_R^2 - 2,02512 T_R^3 + 1,11422 T_R^4 \quad (3.5-10)$$

pre  $0,8 < T_R < 1,0$  je

$$v_R^0 = 1,0 + 1,3(1-T_R)^{0,5} \log(1-T_R) - 0,50879 (1-T_R) - 0,91534(1-T_R)^2 \quad (3.5-11)$$

Parameter  $\Gamma$  pre  $0,2 \leq T_R < 1$  je

$$\Gamma = 0,29607 - 0,09045 T_R - 0,04842 T_R^2 \quad (3.5-12)$$

Metódu možno použiť len pre  $T_R < 1$ , pretože pre  $T_R = 1$  je  $v_R^0$  nedefinovaný. Metóda výpočtu je vhodná pre nepolárne alebo slabo polárne kvapaliny.

Ak nevieme určiť hustotu kvapalných zmesí experimentálne, môžeme ju vypočítať z hustoty čistých zložiek podľa nasledujúceho vzťahu

$$\frac{1}{\rho} = \sum \frac{c_i^M}{\rho_i}$$

(3.5-13)

kde  $c_i^M$  je hmotnostný zlomok zložky  $i$ .

Pri tomto výpočte neuvažujeme s objemovou zmenou pri zmiešavaní kvapalín, t.j. pri vzniku roztoku z čistých kvapalín.