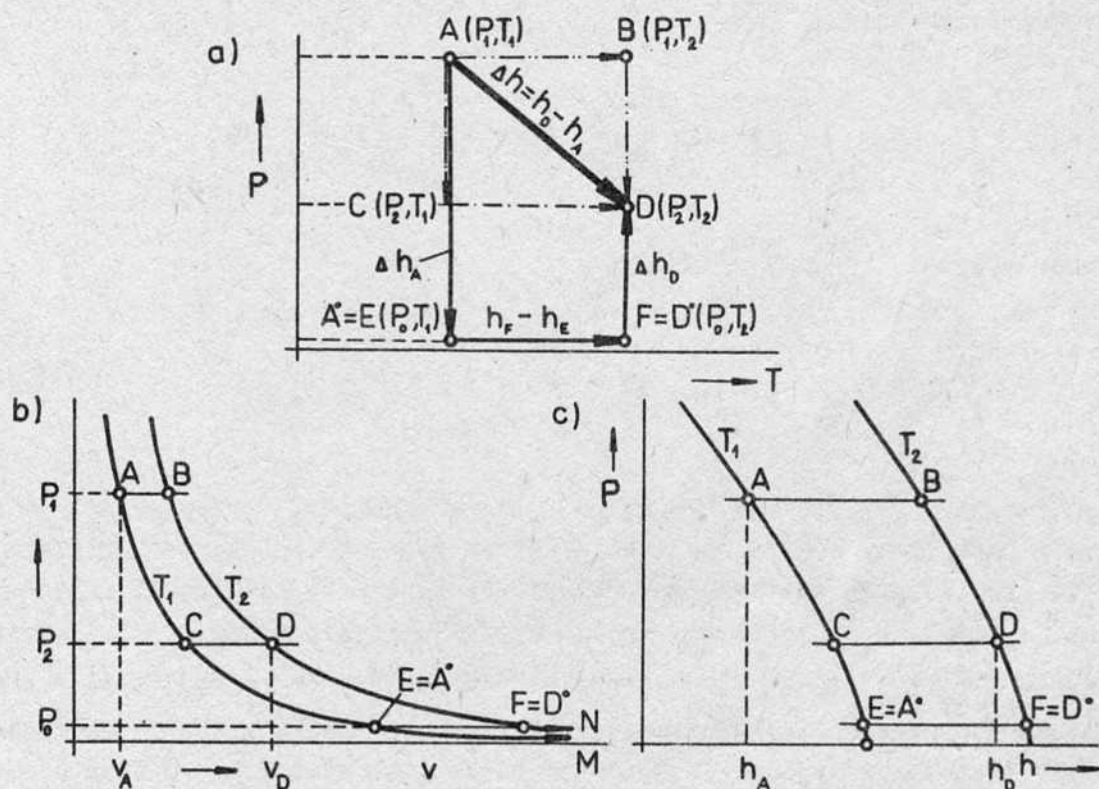


5. Výpočty zmien termodynamických funkcií

5.1 POUŽITIE DIFERENCIÁLNYCH ROVNÍC

Základom pre numerické výpočty zmien termodynamických funkcií sú diferenciálne rovnice v kap. 4. Parciálne derivácie v týchto rovniciach treba dosadiť a vyčísliť zo stavových rovníc reálnej tekutiny.



Obr. 5.1

Na výpočet zmeny entalpie pomocou odchýliek entalpie

Ako príklad takéhoto postupu si naznačíme výpočet zmeny entalpie reálneho plynu medzi stavmi A, D na obr. 5.1. V stave A má uvažovaná látka (reálny plyn) teplotu T_1 , tlak P_1 , mólový objem v_A a mólovú entalpiu h_A . V sústave prebehne termodynamický dej (napr. polytropická expanzia plynu) tak, že konečný stav látky v sústave je charakterizovaný stavom $D(T_2, P_2, v_D, h_D)$.

Zmenu entalpie pre 1 mol čistej látky alebo zmesi konštantného zloženia možno vypočítať zo vzťahu (4.6-8)

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Vzhľadom na to, že entalpia je stavová funkcia, jej zmena nezávisí od cesty, po ktorej sa sústava dostala z počiatočného stavu A do konečného stavu D. Preto aj integráciu danej funkcie možno uskutočniť rôznymi cestami (prípadne aj neskutočnými - hypotetickými cestami). Napr. zmena stavu sústavy pozdĺž izotermy T_1 a potom pozdĺž izobary P_2 , t.j. cestou ACD, alebo druhou cestou ABD - pozdĺž izobary P_1 a potom pozdĺž izotermy T_2 .

V prvom prípade bude

$$\int_{h_A}^{h_D} dh = \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T_1}^{T_2} [c_p]_{P_2} dT \quad (5.1-1)$$

V druhom prípade

$$\int_{h_A}^{h_D} dh = \int_{T_1}^{T_2} [c_p]_{P_1} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (5.1-2)$$

Mólovú tepelnú kapacitu c_p treba poznať pri tlaku P_1 , prípadne P_2 v závislosti od teploty T , pričom tabelované sú len c_p^0 pri normálnom tlaku $P_0 = 101,325$ kPa. To znamená, že pri výpočte by sme najprv museli prepočítať c_p^0 na c_p pri P_1 alebo P_2 (podľa metódy uvedenej v kap. 4.4). Parciálne derivácie $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ by sme - podobne ako mólový objem v - vyjadrili z vhodnej stavovej rovnice reálnej tekutiny ako funkciu tlaku, alebo by sme naopak zo stavovej rovnice vyjadrili dP . Integrácia však nemusí byť jednoduchá a vyžaduje prípadné použitie numerických alebo grafických metód.

Situácia sa naproti tomu maximálne zjednoduší, ak zvolíme takú cestu zmeny medzi stavom A a D, že určitá zmena sa vyjadrí ako zmena ideálneho plynu. Podľa stavovej rovnice ideálneho plynu $Pv = RT$ bude

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

a entalpia závisí iba od teploty $\left(dh = c_p^0 dT, \text{ pretože } \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0 \right)$ pretože aj c_p^0 ideálneho plynu závisí len od teploty.

Ponúka sa teda riešenie nepočítať zmenu entalpie (a analogicky ani zmeny ostatných stavových termodynamických funkcií) reálneho plynu priamo, ale miesto toho počítať ich odchýlky od zmien entalpie ideálneho plynu, t.j. počítať pomocou tzv. korekčných funkcií.

Ak východiskový stav reálneho plynu (na obr. 5.1) je určený bodom $A(P_1, h_A)$, bude stav ideálneho plynu pri tej istej teplote určený bodom $M(T_1, P \rightarrow 0, h_M)$. Ako štandardný stav s ideálnym správaním sa plynu však nemusíme voliť len stav v bode M . Možno zvoliť ľubovoľný bod na izoterme, napr. bod $E(T_1, P_0, h_E)$, v ktorom predpokladáme ideálne správanie sa.

Odchýlka entalpie reálneho plynu od entalpie ideálneho plynu pri tej istej teplote bude

$$\Delta h_A = h_A - h_E = h_A - h_A^0$$

Analogicky bude odchýlka entalpie v bode D (na izoterme T_2) rovná

$$\Delta h_D = h_D - h_F = h_D - h_D^0$$

kde h_A^0, h_D^0 je entalpia ideálneho plynu (pri P_0) za danej teploty T_1 alebo T_2 .

Zmena entalpie pri prechode plynu zo stavu A do stavu D (cesta AEFD) bude

$$\Delta h = h_D - h_A = (h_E - h_A) + (h_F - h_E) + (h_D - h_F)$$

$$\Delta h = -\Delta h_A + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT + \Delta h_D \quad (5.1-3)$$

kde c_p^0 je len funkciou teploty a platí pre ideálny plyn.

Treba ešte vypočítať odchýlky entalpie reálneho plynu od entalpie ideálneho plynu Δh_A a Δh_D . Na výpočet možno opäť použiť rovnicu (4.6-8)

$$\Delta h_A = \int_{h_E}^{h_A} dh = \int_{P_0}^{P_1} \left[v - T_1 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad [T_1]$$

$$\Delta h_D = \int_{h_F}^{h_D} dh = \int_{P_0}^{P_2} \left[v - T_2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad [T_2]$$

Integrácia týchto rovníc môže niekedy robiť určité ťažkosti. Z praktických dôvodov sa ukázalo, že je výhodnejšie najprv odvodiť odchýlky pre iné funkcie, napr. pre voľnú energiu f alebo pre voľnú entalpiu g . Z týchto odchýliek potom pomerne ľahko určíme vzťahy ostatných funkcií vrátane entalpie.

5.2 VÝPOČET ODCHÝLIEK Z VOĽNEJ ENERGIE

Majme termodynamické funkcie u, h, s, f atď., všeobecne z pre čistú látku alebo zmes stáleho zloženia, pri danom tlaku a teplote (t.j. napr. v bode A podľa obr. 5.1). Pre tú istú funkciu tej istej zložky pri rovnakej teplote, ale v stave ideálneho plynu pri štandardnom (referenčnom) tlaku P_0 (t.j. napr. v bode E), zavedieme všeobecné označenie z^0 .

Izotermická odchýlka veličiny z od veličiny z^0 ideálneho plynu bude všeobecne

$$\Delta z = z - z^0$$

Na výpočet tejto odchýlky pri všetkých funkciách s výhodou použijeme (ako už bolo poznamenaná) napr. diferenciálne rovnice pre voľnú energiu. Pre 1 mol čistej látky alebo zmes stáleho zloženia platí podľa rovnice (4.2-6)

$$df = -s dT - P dv$$

a pre izotermu, t.j. pre $[T]$ je

$$df = -P dv$$

Ak je štandardný stav charakterizovaný parametrami T, P_0, v_0 a uvažovaný stav parametrami T, P, v , potom integráciou medzi oboma stavmi dostaneme

$$\int_{f^0}^f df = - \int_{v_0}^v P dv$$

$$\Delta f = f - f^0 = - \int_{v_0}^v P dv \quad (5.2-1)$$

Do tejto rovnice treba tlak dosadiť ako funkciu mólového objemu. To možno ľahko uskutočniť, ak P vyjadríme zo stavovej rovnice explicitne tak, ako je tomu napr. pri van der Waalsovej rovnici, Redlichovej-Kwongovej rovnici a pod.

Dolná integračná hranica v rovnici (5.2-1) leží v oblasti ideálneho plynu. Za tlak by sme teda mohli dosadiť

$$P_0 = \frac{RT}{v_0}$$

Horná hranica však už je v reálnej oblasti a relácia $f(T,P,v) = 0$ pre ňu platná je iná. Ak však integrál rozdelíme na dve oblasti: od v do v_0 a od v_0 do ∞ (takéto rozdelenie predstavujú na obr. 5.1b napr. oblasti \overline{AB} a \overline{EM} na izoterme T_1), potom tomu odpovedá rozdelenie integrálu

$$\int_{v_0}^v P dv = \int_{\infty}^v P dv - \int_{\infty}^{v_0} P dv$$

Prvý integrál vpravo sa pritom dotýka reálneho plynu a druhý integrál vpravo ideálneho plynu. Ak sa vrátíme späť k rovnici (5.2-1), dostaneme pre izotermickú odchýlku voľnej energie

$$\Delta f = f - f^0 = - \int_{\infty}^v P dv + \int_{\infty}^{v_0} P dv$$

V rámci matematickej úpravy pripočítame a odpočítame na pravej strane rovnice integrál

$$\int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv$$

takže

$$\Delta f = f - f^0 = - \int_{\infty}^v \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{v_0} \quad (5.2-2)$$

Z rovnice vyplýva, že izotermická odchýlka voľnej energie reálneho plynu závisí od hodnoty v_0 , t.j. od voľby štandardného stavu.

Odchýlky ostatných funkcií potom ľahko určíme na základe rovnice (4.2-6)

$$df = - s dT - P dv$$

Pri $[v]$ je

$$(df)_v = - s dT$$

a

$$(d\Delta f)_v = - \Delta s dT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta f}{\partial T} \right)_v = - \Delta s$$

Izotermickú odchýlku mólovej entropie dostaneme deriváciou izotermickej odchýlky voľnej energie podľa teploty pri stálom objeme

$$\Delta s = s - s^0 = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_v \Delta f \quad (5.2-3)$$

$$\Delta s = s - s^0 = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (5.2-4)$$

Aj v tomto prípade hodnota odchýlky entropie závisí od voľby štandardného stavu, pretože v rovnici vystupuje v_0 .

Izotermickú odchýlku vnútornej energie možno určiť z rovnice

$$\Delta u = \Delta f + T \Delta s \quad (5.2-5)$$

Po dosadení za Δf a Δs bude výsledok nasledujúci

$$\Delta u = u - u^0 = - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \quad (5.2-6)$$

Pre izotermickú odchýlku entalpie použijeme vzťah

$$h = f + Pv + Ts$$

a pre štandardný stav

$$h^0 = f^0 + P_0 v_0 + Ts^0$$

Odpočítaním získame výsledok

$$\Delta h = \Delta f + T \Delta s + Pv - P_0 v_0 \quad (5.2-7)$$

Pretože $Pv = zRT$ a $P_0 v_0 = RT$, bude diferenciacia rovná

$$Pv - P_0 v_0 = RT(z - 1) = Pv - h$$

Ak dosadíme do rovnice (5.2-7) za Δf a Δs vzťahy z rovníc (5.2-2) a (5.2-4), dostaneme vzťah pre izotermickú odchýlku entalpie

$$\Delta h = h - h^{\circ} = - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + RT(z - 1) \quad (5.2-8)$$

V rovniciach (5.2-6) a (5.2-8) nevystupuje v_0 . Z toho vyplýva, že hodnota izotermickej odchýlky vnútornej energie a entalpie nezávisí od voľby štandardného stavu.

Izotermickú odchýlku voľnej entalpie dostaneme z rovnice

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s$$

Po dosadení za Δh z rovnice (5.2-7) dostaneme

$$\Delta g = \Delta f + RT(z - 1) \quad (5.2-9)$$

Po dosadení za Δf z rovnice (5.2-2) bude konečný tvar závislosti v tvare

$$\Delta g = g - g^{\circ} = - \int_{\infty}^v \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{v_0} + RT(z - 1) \quad (5.2-10)$$

Výpočet izozermickej odchýlky entalpie z voľnej energie si ukážeme na nasledujúcom príklade.

Treba vypočítať rozdiel entalpie prehriatej vodnej pary medzi stavmi

$$A \text{ (300 } ^{\circ}\text{C, 1470 kPa)}$$

a

$$D \text{ (500 } ^{\circ}\text{C, 196 kPa)}$$

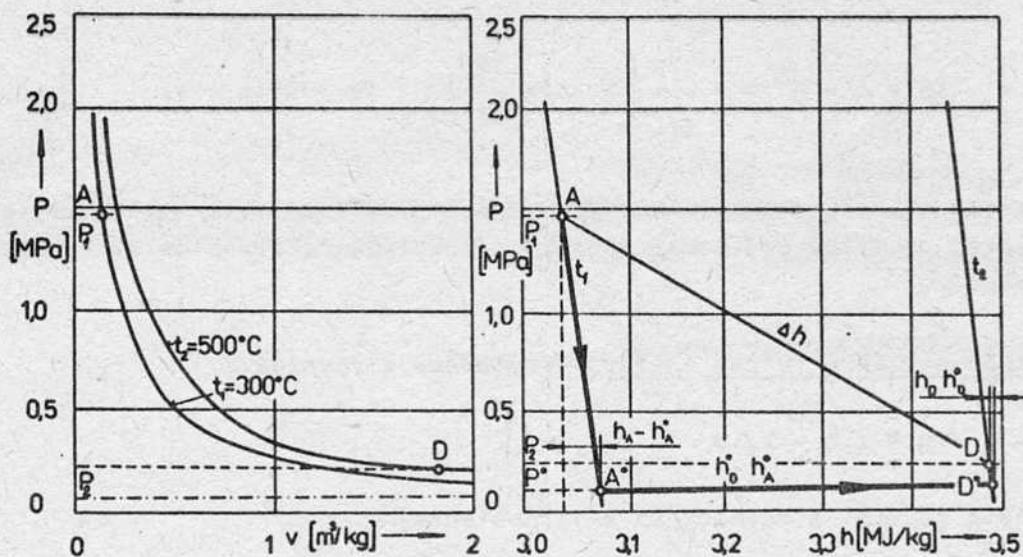
Predpokladajme, že pre paru platí Redlichova-Kwongova rovnica. Mólová tepelná kapacita vodnej pary v štandardnom stave ideálneho plynu sa rovná (podľa tab. III)

$$c_p^{\circ} = 32,242 + 1,9238 \cdot 10^{-3} T + 1,05549 \cdot 10^{-5} T^2 - \\ - 3,596 \cdot 10^{-9} T^3 \quad [\text{J/mol.K}]$$

Kritické veličiny vodnej pary sú:

$$T_K = 647,3 \text{ K}$$

$$P_K = 22,05 \text{ MPa}$$



Obr. 5.2
Zmena entalpie vodnej pary

Riešenie:

Zmena stavu z bodu A do D je vyznačená na obr. 5.2. Podľa rovnice (5.2-8) pre izotermickú odchýlku entalpie (vypočítanú z voľnej energie) platí

$$\Delta h = h - h^0 = - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + Pv - RT \quad (a)$$

Z Redlich-Kwongovej rovnice možno tlak vyjadriť vzťahom

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

a parciálna derivácia bude

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b} + \frac{a}{2 v(v+b) T^{1,5}} \quad (c)$$

Ak dosadíme za tlak (b) a parciálnu deriváciu (c) do rovnice (a), dostaneme

$$\Delta h = h - h^0 = \frac{bRT}{v - b} - \frac{3}{2} \cdot \frac{a}{b T^{0,5}} \ln \frac{v + b}{v} - \frac{a}{(v+b) T^{0,5}} \quad (d)$$

Konštanty Redlich-Kwongovej rovnice pre voľu vypočítame z rovnice (3.3-13) a (3.3-14)

$$a = 0,427480 \frac{R^2 T_K^{2,5}}{P_K} = 14,286 \frac{J \text{ m}^3 \text{ K}^{0,5}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_K}{P_K} = 0,021147 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Mólové objemy vo východiskovom stave A a v konečnom stave D vypočítame z Redlich-Kwongovej rovnice. Vo východiskovom stave A ($T_1 = 573 \text{ K}$, $P_1 = 1470 \text{ kPa}$) dostaneme

$$v_A = 3,13423 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

a v konečnom stave D ($T_2 = 773 \text{ K}$, $P_2 = 196 \text{ kPa}$)

$$v_D = 32,7317 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Pre stav A dostaneme potom z rovnice (d) izotermickú odchýlku entalpie (za $T = T_1$, $v = v_A$)

$$\Delta h_A = h_A - h_A^0 = -441,4 \text{ J/mol}$$

a pre stav D podľa tej istej rovnice (ale pre $T = T_2$ a $v = v_D$)

$$\Delta h_D = h_D - h_D^0 = -35,1 \text{ J/mol}$$

Zmena entalpie pri prechode plynu zo stavu A do stavu D bude podľa rovnice (5.1-3)

$$\Delta h = h_D - h_A = -\Delta h_A + \int_{T_1}^{T_2} c_P^0 dT + \Delta h_D \quad (e)$$

Do výrazu (e) treba ešte vyčíslit hodnotu určitého integrálu podľa vzťahu

$$\int_{573}^{773} (32,242 + 1,9238 \cdot 10^{-3} T + 1,05549 \cdot 10^{-5} T^2 - 3,596 \cdot 10^{-9} T^3) dT = 7446,4 \text{ J/mol}$$

Celková zmena entalpie bude

$$\Delta h = +441,4 + 7446,4 - 35,1 = 7852,7 \text{ J/mol}$$

Podľa parných tabuliek Vukaloviča [32] je zmena entalpie 8153,5 J/mol.

Chyba výpočtu Δh v porovnaní s tabulkovou hodnotou je

$$\frac{7852,7 - 8153,6}{8153,6} = -0,0369 \Rightarrow 3,7 \%$$

5.3 VOĽBA ŠTANDARDNÉHO STAVU

Z predchádzajúcich rovníc pre izotermickú odchýlku termodynamických funkcií vyplýva, že len niektoré ($\Delta f, \Delta g, \Delta s$) numericky závisia od voľby štandardného stavu, zatiaľ čo iné odchýlky ($\Delta u, \Delta h$) nezávisia. Štandardný stav sme nútení voliť, len ak je to potrebné.

V takomto prípade najčastejšie volíme štandardný stav pre plyny:

- a) ideálny plyn pri tlaku $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$ (v staršej literatúre 1 atm) a teplote sústavy T , t.j. za štandardný tlak je zvolený normálny tlak

$$P_0 v_0 = RT$$

- b) ideálny plyn pri tlaku sústavy P a teplote sústavy T , t.j. za štandardný tlak je zvolený tlak sústavy

$$P v_0 = RT$$

Všeobecne je voľba štandardného stavu ľubovoľná, uvedené dva spôsoby však v praxi prevládajú.

5.4 VÝPOČET ODCHÝLIEK Z VOĽNEJ ENTALPIE

Východiškom všetkých výpočtov bude v tomto prípade diferenciálna rovnica pre voľnú entalpiu (4.2-7), a to v symbolike pre 1 mol čistej látky alebo zmesi stálega zloženia

$$dg = -s dT + v dP$$

Pri izotermickej zmene, t.j. $[T]$ je

$$dg = v dP$$

(5.4-1)

Ako štandardný stav volíme opäť ideálny plyn pri rovnakej teplote a zložení, ako má uvažovaná sústava, ale pri tlaku P_0 .

Ak potom integrujeme rovnicu (5.4-1) medzi štandardným a reálnym stavom, bude výsledný integrál

$$\int_{g_0}^g dg = \int_{P_0}^P v dP = \int_0^P v dP - \int_0^{P_0} v dP \quad (5.4-2)$$

kde do prvého integrálu na pravej strane dosadíme závislosť $v = v(P)$ pre reálny plyn a do druhého integrálu túto závislosť pre ideálny plyn, t.j.

$$v = v_0 = \frac{RT}{P_0}$$

preto, aby sme rešpektovali odlišné stavové správanie sa sústavy v oblasti reálneho a štandardného stavu.

Závislosť $v = v(P)$ reálneho plynu pre rovnicu (5.4-2) však nemožno v explicitnej forme pre v určiť z van der Waalovej alebo Redlichovej-Kwongovej rovnice. V tomto prípade treba použiť, napr. zo vzťahu $Pv = zRT$, viriálne rozvoje pre objem a pod.

Pre ďalší výpočet upravíme rovnicu (5.4-2) tak, že na pravej strane pripočítame a odpočítame výraz

$$\int_0^P \frac{RT}{P} dP$$

a tým dostaneme

$$\Delta g = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (5.4-3)$$

Ak dosadíme zo stavovej rovnice $Pv = zRT$ za objem, bude diferenciaciou volnej entalpie

$$\Delta g = RT \int_0^P (z-1) d \ln P + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (5.4-4)$$

Odchýlku entropie vypočítame na základe vzťahu (4.2-7) pri [P]

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$

a

$$\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P = -\Delta s \quad (5.4-5)$$

Izotermickú odchýlku entropie reálneho plynu od entropie ideálneho plynu vypočítame deriváciou odchýlky voľnej entalpie podľa teploty pri stálom tlaku

$$\begin{aligned} \Delta s = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \Delta g &= -R \int_0^P (z-1) d \ln P - \\ &- RT \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P d \ln P - R \ln \frac{P}{P_0} \end{aligned} \quad (5.4-6)$$

Odchýlku entalpie určíme z rovnice

$$\Delta h = \Delta g - T \Delta s \quad (5.4-7)$$

Po dosadení za Δg a Δs z rovnice (5.4-4) a (5.4-6) bude

$$\Delta h = -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P d \ln P \quad (5.4-8)$$

Odchýlku vnútornej energie určíme z rovnice

$$u = h - Pv$$

$$\Delta u = \Delta h - Pv + P_0 v_0$$

$$\Delta u = \Delta h - RT(z-1) \quad (5.4-9)$$

Po dosadení za Δh z rovnice (5.4-8)

$$\Delta u = -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P d \ln P - RT(z-1) \quad (5.4-10)$$

Konečne odchýlku voľnej energie určíme z rovnice

$$\Delta f = \Delta u - T \Delta s$$

Po dosadení z rovníc (5.4-10) a (5.4-6) dostaneme vzťah

$$\Delta f = RT \left[\int_0^P (z-1) d \ln P + 1 - z + \ln \frac{P}{P_0} \right] \quad (5.4-11)$$

Z uvedených rovníc vidno, že Δg , Δs a Δf závisia od voľby štandardného stavu, kým Δu a Δh nie.

5.5 GENERALIZOVANÉ ROVNICE

Generalizované rovnice umožňujú výpočty vlastností rôznych typov látky bez individuálnych konštánt. Možno ich odvodiť zavedením redukovaných parametrov vo vzťahu pre odchýlky termodynamických funkcií. Napr. v rovnici (5.4-8), ktorá vyjadruje odchýlku entalpie, zavedieme najprv

$$P = P_r P_K \quad T = T_r T_K$$

Z toho

$$\frac{1}{P} dP = \frac{1}{P_r P_K} d(P_r P_K) = \frac{P_K}{P_r P_K} d P_r = d \ln P_r$$

$$dT = T_K dT_r$$

a rovnica (5.4-8) prejde na tvar

$$\begin{aligned} (\Delta h)_{T_r} &= - RT_K T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d \ln P_r \\ \left(\frac{h - h^0}{RT_K} \right)_{T_r} &= - T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} d \ln P_r \end{aligned} \quad (5.5-1)$$

Takýmto spôsobom vznikli napr. generalizované tabuľky termodynamických funkcií podľa Hougena a Watsona [8]. Hougen a Watson vypočítali pre entalpiu (ako aj pre ostatné odchýlky termodynamických funkcií) hodnotu $(h^0 - h)/T_K$ na základe generalizovaných tabuliek kompresibility v širokom rozsahu teplôt a tlakov, a to tak pre plyny, ako aj pre kvapaliny za predpokladu, že kritický kompresibilitný faktor je $z_K = 0,25; 0,27; 0,29$.

Novšia metóda výpočtu odchýliek termodynamických funkcií je podľa Leea a Keslera [65], ktorí použili stavové rovnice Benedicta, Webba a Rubina. Z generalizovanej upravenej rovnice vypočítali kompresibilitný faktor jed-
nak tzv. jednoduchej tekutiny (tekutina s dokonalou guľovou molekulou, ne-
polárna) ako aj referenčnej tekutiny, za ktorú zvolili n-oktán. S využitím
Pitzerových korelácií [53] zavádzajúcich ako tretí parameter acentrický
faktor, odvodili týmto spôsobom vzťah pre kompresibilitný faktor

$$z = z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} (z^R - z^{(0)}) \quad (5.5-2)$$

kde $z^{(0)}$ je kompresibilitný súčiniteľ jednoduchej tekutiny,
 z^R - kompresibilitný súčiniteľ referenčnej tekutiny,
 ω, ω^R - acentrický faktor, prípadne acentrický faktor referenčnej te-
kutiny.

Hodnoty $z, z^{(0)}, z^R$ sa počítajú pri tých istých redukovaných parametroch
 T_r, P_r uvažovanej tekutiny.

Zlúčením zátvorčky a menovateľa zlomku v rovnici (5.5-2) vznikla rovnica

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \quad (5.5-3)$$

s ktorou sme už počítali v kap. 3.4.4 (rov. 3.4-20).

Na výpočet kompresibilitného súčiniteľa z pre uvažovanú tekutinu pri danej
teplote T a tlaku P touto metódou treba vypočítať najprv redukované pa-
rametre T_r, P_r . Pre z platí rovnica Benedicta, Webba a Rubina v modifiká-
cii Leea a Keslera

$$z = \frac{P_r v_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} \cdot \left[\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right] \cdot \exp \left(- \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \quad (5.5-4)$$

kde

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (5.5-5)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$$

Hodnoty 12 konštánt pre jednoduchú a referenčnú tekutinu boli určené experimentálne a sú v tab. 5.1.

Konštanty BWR rovnice pre jednoduchú a referenčnú tekutinu

Tabuľka 5.1

Konšt.	Jednoduchá tekutina	Referenčná tekutina	Konšt.	Jednoduchá tekutina	Referenčná tekutiny
b_1	0,1181193	0,2026579	c_3	0,0	0,016901
b_2	0,265728	0,331511	c_4	0,042724	0,041577
b_3	0,154790	0,027655	$10^4 d_1$	0,155488	0,487360
b_4	0,030323	0,203488	$10^4 d_2$	0,623689	0,0740336
c_1	0,0236744	0,0313385	β	0,653920	1,226
c_2	0,0186984	0,0503618	γ	0,060167	0,037540

Zo stanovených hodnôt T_r , P_r vypočítame s použitím konštánt z tab. 5.1 a rovnice (5.5-4) redukovaný objem v_r jednoduchej tekutiny ako aj referenčnej tekutiny.

Pri výpočte redukovaného objemu jednoduchej tekutiny však predpokladáme, že nie je v rovnici v obvyklom redukovanom tvare

$$v_r = \frac{v}{v_K}$$

ale, že je ako redukovaný objem ideálny

$$v_r = \frac{v P_K}{RT_K} \quad (5.5-6)$$

(v rovnici je dosadené za v_K zo stavovej rovnice ideálneho plynu $v_K = RT_K/P_K$).

Vypočítanú hodnotu redukovaného objemu jednoduchej tekutiny označujeme $v_r^{(0)}$. Kompresibilitný súčiniteľ jednoduchej tekutiny sa potom vypočíta zo vzťahu

$$z^{(0)} = \frac{P_r v_r^{(0)}}{T_r} \quad (5.5-7)$$

Pre rovnaké T_r , P_r potom celý postup opakujeme s použitím konštánt pre referenčnú tekutinu. Tak vypočítame z rovnice (5.5-4) redukovaný objem refe-

renčnej tekutiny v_R^R a potom jej kompresibilitný súčiniteľ

$$z^R = \frac{P_R v_R^R}{T_R} \quad (5.5-8)$$

Z takto určených hodnôt $z^{(0)}$, z^R a acentrických faktorov ω, ω^R (pre n-oktán $\omega^R = 0,3978$) potom vypočítame z rovnice (5.5-2), prípadne (5.5-3) kompresibilitný súčiniteľ uvažovanej látky. Acentrický faktor sa určí podľa rovnice (3.4-14), prípadne 3.4-19).

Výpočet odchýlky entalpie

Z rovnice (5.5-4) odvodili Lee a Kesler ďalšie vzťahy pre termodynamické funkcie. Pre jednoduchú tekutinu (t.j. s konštantami jednoduchej tekutiny z tab. 5.1) stanovili odchýlku entalpie jednoduchej tekutiny

$$\left(\frac{h^0 - h}{RT_K} \right)^{(0)} = - T_R \left[z^{(0)} - 1 - \frac{b_2 + 2 b_3 T_R^{-1} + 3 b_4 T_R^{-2}}{T_R \cdot v_R^{(0)}} - \frac{c_2 - 3 c_3 T_R^{-2}}{2 T_R \cdot (v_R^{(0)})^2} + \frac{d_2}{5 T_R (v_R^{(0)})^5} + E \right] \quad (5.5-9)$$

kde

$$E = \frac{c_4}{2 T_R^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left[\beta + 1 + \frac{\gamma}{(v_R^{(0)})^2} \right] \cdot \exp \left[- \frac{\gamma}{(v_R^{(0)})^2} \right] \right\} \quad (5.5-10)$$

Pre referenčnú tekutinu bude v rovnici (5.5-9) a (5.5-10) miesto indexu (0) pri príslušných veličinách index (R) a konštanty dosadíme z tabuľky 5.1 pre referenčnú tekutinu. Takto dostaneme odchýlku entalpie referenčnej tekutiny

$$\left(\frac{h^0 - h}{RT_K} \right)^{(R)}$$

Hľadaná odchýlka entalpie pre vyšetřovanú tekutinu bude

$$\frac{h^0 - h}{RT_K} = \left(\frac{h^0 - h}{RT_K} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{h^0 - h}{RT_K} \right)^{(R)} - \left(\frac{h^0 - h}{RT_K} \right)^{(0)} \right]$$

alebo

$$\frac{h^{\circ} - h}{RT_K} = \left(\frac{h^{\circ} - h}{RT_K} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^{\circ} - h}{RT_K} \right)^{(1)} \quad (5.5-11)$$

Podobným spôsobom bol odvodený vzťah aj na výpočet odchýlky entropie

$$\frac{s^{\circ} - s}{R} = - \ln \frac{P^{\circ}}{P} + \left(\frac{s^{\circ} - s}{R} \right)^{(0)} + \left(\frac{s^{\circ} - s}{R} \right)^{(1)} \quad (5.5-12)$$

Na uľahčenie výpočtu odchýliek entalpie a entropie podľa týchto rovníc boli vypracované tabuľky, ktoré sú uvedené v prílohe tab. IX. až XII.