5. Stavové vlastnosti plynov a kvapalín

Stavové vlastnosti čistých látok a ich zmesí opisujeme pomocou základných stavových veličín: teploty T, tlaku P, objemu V, látkového množstva n_i alebo koncentrácie c_i^n.

Vzťah medzi stavovými veličinami vyjadrujú stavové rovnice. Experimentálne údaje sú vyjadrené v tabuľkách, v diagramoch, prípadne v grafoch.

V nasledujúcom uvedieme prehľadne najpoužívanejšie rovnice a metódy.

Stavová rovnica ideálneho plynu: $PV = nRT$ (5.1)

Stavová rovnica 1 mol ideálneho plynu: $Pv = RT$ (5.2)

Molový objem: $v = \dfrac{V}{n}$ (5.3)

Hustota plynu: $\varrho = \dfrac{M}{v}$ (5.4)

Univerzálna plynová konštanta: $R = \dfrac{P_o v_o}{T_o} = 8{,}3143\ \mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$

kde $T_o = 273{,}15$ K; $P_o = 101{,}325.10^3$ Pa; $v_o = 22{,}414.10^{-3}\ \mathrm{m^3.mol^{-1}}$

Zmesi ideálnych plynov: $PV = \sum_i n_i RT$ (5.5)

Parciálny tlak zložky i: $P_i = \dfrac{n_i RT}{V} = P.y_i$ (5.6)

Celkový tlak vyjadrený Daltonovým zákonom: $P = \sum_i P_i$ (5.7)

Celkový objem vyjadrený Amagatovým zákonom: $V = \sum_i V_i$ (5.8)

Stavové rovnice reálneho plynu:

Najpoužívanejšie dvojparametrové stavové rovnice reálneho plynu sú: van der Waalsova a Redlichova-Kwongova. Skrátené názvy týchto rovníc budeme označovať písmenami vdW a R-K.

Van der Waalsova rovnica pre n-molov látky

$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb) = nRT \qquad (5.9)$$

Tlak vyjadrený z vdW rovnice: $P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ (5.10)

vdW rovnica pre 1 mol látky: $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ (5.11)

Tlak vyjadrený z vdW rovnice pre 1 mol látky $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$ (5.12)

Látkové konštanty a, b sú pre mnohé látky uvedené v tabuľkách (pozri prílohy tab. II).

Redlichova-Kwongova rovnica pre n molov látky

$$\left[P + \frac{a\,n^2}{V(V + nb)\sqrt{T}}\right](V - nb) = nRT \qquad (5.13)$$

Tlak vyjadrený z R-K rovnice pre n-molov látky

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a\,n^2}{V(V + nb)\sqrt{T}} \qquad (5.14)$$

R-K rovnica pre 1 mol látky

$$\left[P + \frac{a}{v(v + b)\sqrt{T}}\right](v - b) = RT \qquad (5.15)$$

Tlak vyjadrený z R-K rovnice pre 1 mol látky

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)\sqrt{T}} \qquad (5.16)$$

Látkové konštanty a, b Redlichovej-Kwongovej rovnice nie sú tabelované, ale sa určujú výpočtom pomocou nasledujúcich vzťahov:

$$a = 0{,}42748\,\frac{R^2 \cdot T_k^{2,5}}{P_k} \qquad (5.17)$$

$$b = 0{,}08664\,\frac{R.T_k}{P_k} \qquad (5.18)$$

Stavové rovnice van der Waalsova a Redlichova-Kwongova opisujú správanie sa aj zmesi ideálnych plynov. Látkové konštanty pre vdW a R-K rovnice možno určiť nasledujúcimi vzťahmi:

$$a_z = \left(\sum_i y_i \sqrt{a_i}\right)^2 \qquad (5.19)$$

$$b_z = \sum_i y_i . b_i$$

Upravená Redlichova-Kwongova rovnica vyjadrená pomocou kompresibilného faktora z

$$z = \frac{v}{v - b} - 4,93398 \frac{b}{v + b} \cdot F \tag{5.21}$$

kde $$f = \frac{1}{T_r^{1,5}} \tag{5.21a}$$

Úprava podľa Wilsona

$$F = 1 + (1,57 + 1,62\,\omega)(T_r^{-1} - 1) \tag{5.21b}$$

Úprava Barnésova-Kingova

$$F = 1 + (0,9 + 1,21\,\omega)(T_r^{-1,5} - 1) \tag{5.21c}$$

Výpočet stavových vlastností pomocou teorémy korešpondujúcich stavov (TKS)

Stavové rovnice ideálneho plynu korigované kompresibilitným faktorom z:

pre n-molov plynu $$PV = z\,n\,RT \tag{5.22}$$

pre n = 1 mol $$Pv = z\,RT \tag{5.23}$$

kde $z = f(T_r, P_r)$

Redukované veličiny: $$T_r = \frac{T}{T_k} \tag{5.24}$$

$$P_r = \frac{P}{P_k} \tag{5.25}$$

$$V_r = \frac{V}{V_k} \tag{5.26}$$

pričom kritické veličiny T_k, P_k a V_k sú pre čisté látky tabelované.

Redukované veličiny pre H_2 a H_e:

$$T_r = \frac{T}{T_k + 8} \tag{5.27}$$

$$P_r = \frac{P}{P_k + 0,81.10^6} \tag{5.28}$$

Výpočet molového objemu (hustoty) čistého plynu

1. Daná je teplota T a tlak plynu P - postup výpočtu molového objemu:

   a) vypočítame T_r, P_r,
   b) pre T_r, P_r v generalizovanom kompresibilitnom diagrame (GKD) vyhľadáme kompresibilitný faktor z,
   c) vypočítame molový objem $v = z \frac{TR}{P}$, prípadne $\varrho = \frac{M}{v}$.

2. Daná je teplota T a molový objem v - postup výpočtu tlaku

a) Vypočítame konštantu C v rovnici

$$\log z = \log C + 1.\log P_r \tag{5.29}$$

$$C = \frac{P_k\, v}{RT} \tag{5.30}$$

b) Rovnica (5.29) v GKD (v log-log súradniciach) je priamka, ktorej smernica je $tg\alpha = 1$ a úsek na osi poradníc je C, t.j. priamka prechádza bodom A(1,C).

c) Z priesečníka priamky (5.29) a redukovanej izotermy T_r určíme redukovaný tlak P_r, prípadne kompresibilitný faktor z.

d) Tlak potom určíme z rovnice

$$P = P_r P_k, \quad \text{prípadne} \quad P = z\,\frac{RT}{v}$$

3. Daný je tlak P a molový objem v:

a) Pre P_r si vyhľadáme hodnoty z_1 v GKD pre rôzne T_r.
b) Vypočítame hodnotu konštanty c' v rovnici

$$z_2 = c' . \frac{1}{T_r} \tag{5.31}$$

$$c' = \frac{P\,.\,v}{R.T_k} \tag{5.32}$$

c) Nakreslíme závislosť zmeny kompresibilitného faktora z_1 a z_2 od redukovanej teploty T_r.

d) Z priesečníka kriviek určíme hodnotu hľadaného kompresibilitného faktora z, prípadne redukovanej teploty T_r.
e) Teplotu potom určíme z rovníc

$$T = T_r . T_k, \quad \text{prípadne} \quad T = \frac{P.v}{z.R}$$

<u>Výpočet kompresibilitného faktora zmesi reálnych plynov na základe TKS</u>

a) Určíme kompresibilitný faktor jednotlivých zložiek z_i pri teplote a objeme sústavy (platnosť Daltonovho zákona pre zmes reálnych plynov), prípadne pri teplote a tlaku sústavy (platnosť Amagatovho zákona). Z kompresibilitných faktorov zložiek z_i určíme kompresibilitný faktor zmesi plynov ako aditívnu vlastnosť

$$z_z = \sum_i y_i\, z_i \tag{5.33}$$

b) Určíme pseudoredukované veličiny zmesi, s ktorými pracujeme ako s redukovanými veličinami pre čistú látku v normálnom KKD.

Pseudoredukované veličiny sú definované nasledujúcimi rovnicami:

$$\left.\begin{aligned} T_r' &= \frac{T}{T_k'} & \qquad T_k' &= \sum_i y_i T_{ki} \\ P_r' &= \frac{P}{P_k'} & \qquad P_k' &= \sum_i y_i P_{ki} \\ V_r' &= \frac{V}{V_k'} & \qquad V_k' &= \sum_i y_i V_{ki} \end{aligned}\right\} \qquad (5.34)$$

Spresnenie výpočtu podľa teorémy korešpondujúcich stavov

a) Metóda kritického kompresibilitného faktora

$$z = f(T_r,\ P_r,\ z_k)$$

Kompresibilitný faktor z určíme z rovnice

$$z = z_{0,27} + D(z_k - 0,27) \qquad (5.35)$$

kde $z_{0,27}$; $D = f(T_r,\ P_r)$ určíme z grafov, prípadne z tabuliek.

b) Metóda acentrického faktora

Pomocou acentrického faktora kompresibilitný faktor z vypočítame z rovnice

$$z = z^{(o)} + \omega \,.\, z^{(1)} \qquad (5.36)$$

kde ω je acentrický faktor, ktorý zohľadňuje vplyv neguľovitosti a polarity molekúl na vlastnosti látky. Možno ho nájsť v tabuľkách, alebo ho možno určiť výpočtom z rovnice

$$\omega = -1 - \log(P_r^o)_{T_r=0,7} \qquad (5.37)$$

$z^{(o)} = f(T_r, P_r)$ - kompresibilitný faktor pre dokonalú tekutinu

$z^{(1)} = f(T_r, P_r)$ - korigovaný kompresibilitný faktor pre reálnu tekutinu.

Hodnoty $z^{(o)}$, $z^{(1)}$ možno určiť z príslušných diagramov ([23], obr. 3.13, 3.14 a 3.15), prípadne môžeme ich vyhľadať v tabuľkách, ktoré sú uvedené v prílohe tab. IV a V (hodnoty podľa Leea-Keslera).

Príklad 5.1

Výkon kompresora na vzduch je 1000 m^3/h pri teplote 0 °C a tlaku 101,325 kPa (tzv. normálne podmienky). Za predpokladu ideálneho správania sa vzduchu vypočítajte výkon kompresora pri tlaku 5,0663 MPa a teplote 370,15 K.

Riešenie

Pôvodný a nový stav vzduchu možno vyjadriť pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu (5.1)

$$P_o\dot{V}_o = \dot{n}\,RT_o \qquad (a)$$

$$P_1\dot{V}_1 = \dot{n}\,RT_1 \qquad (b)$$

kde $\dot{n}$ je tok vzduchu vyjadrený ako tok látkového množstva, ktorý je konštantný.

Z porovnania rovnice (a) a (b) dostaneme hľadaný výkon kompresora pri nových podmienkach

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_o \frac{P_o}{T_o} \cdot \frac{T}{P} = 10^3 \cdot \frac{101{,}325.10^3.370{,}15}{273{,}15.5{,}0663.10^6} \frac{m^3}{h} = \underline{\underline{27{,}1 \frac{m^3}{h}}}$$

Hmotnostný tok vzduchu určíme z normálnych podmienok zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$\dot{m} = \frac{P_o\dot{V}_o}{RT_o} M_v = \frac{101{,}325.10^3.10^3}{8{,}314{,}273{,}15} \cdot 28{,}96.10^{-3} \frac{kg}{h} = \underline{\underline{1292{,}1 \frac{kg}{h}}}$$

kde M_v = 28,96 kg/kmol je molová hmotnosť vzduchu.

Príklad 5.2

Dusík v uzavretom zásobníku objemu 2 m^3 sa zahrieva dovtedy, kým sa celkový tlak nezvýši na 3-násobok začiatočného tlaku. Teplota N_2 na začiatku je 30 °C a tlak 95 kPa. Vypočítajte teplotu a látkové množstvo N_2 v zásobníku.

Riešenie

Začiatočný stav N_2 je daný teplotou T_1 = (30 + 273,15) K, začiatočným tlakom P_1 a objemom zásobníka V, ktorý je konštantný. Pre konečný stav poznáme tlak $P_2 = 3\,P_1$. Pri konštantnom objeme teplotu vypočítame pomocou Charlesovho zákona:

$$[V] \quad T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1} = 303{,}15.3 = 909{,}45 \text{ K}$$

Látkové množstvo dusíka je jednoznačne určené a vypočítame ho pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu (5.1)

$$n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{95.10^3.2}{8{,}314.303{,}15} = \underline{\underline{75{,}4 \text{ mol}}}$$

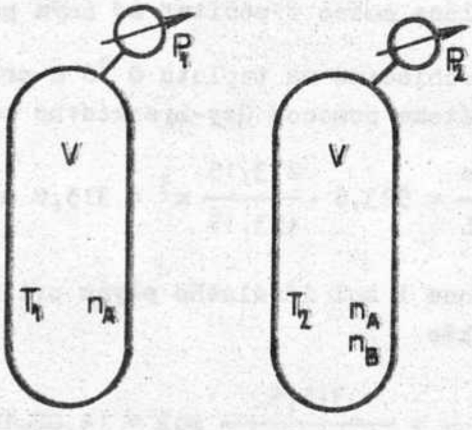
Príklad 5.3

Do autoklávu (uzavretý chemický reaktor pri konštantnom objeme), ktorý je naplnený H_2 pri 25 °C a tlaku 98,659 kPa, sa nastrekne 20 ml etylalkoholu. Po zohriatí autoklávu na 352 °C sa etylalkohol úplne odparí. Vypočítajte tlak v autokláve, ak objem autoklávu je 2.10^{-3} m^3.

Riešenie

Označenie látok v sústave A- ... H_2, B- ... C_2H_5OH

Stav látky v autokláve na začiatku a po nastreknutí etylalkoholu je vyznačený na obr. 5.1.



Obr. 5.1

V začiatočnom stave poznáme všetky veličiny na výpočet látkového množstva H_2.

$$n_A = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{98,659.10^3.2.10^{-3}}{8,314.298,15} \text{ mol} = \underline{\underline{0,0796 \text{ mol}}}$$

Látkové množstvo etylalkoholu bude (M_B = 46,069 kg/kmol; $\varrho_{B(\ell)}$ = 785 kg/m^3)

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{\varrho_B V_{B(\ell)}}{M_B} = \frac{785.20.10^{-6}}{46,069.10^{-3}} \text{ mol} = \underline{\underline{0,3408 \text{ mol}}}$$

Porovnaním stavových rovníc pre konečný a začiatočný stav dostaneme vzťah pre výpočet hľadaného tlaku

$$P_2 = \frac{n_A + n_B}{n_A} . P_1 \frac{T_2}{T_1} = \frac{0,0796 + 0,3408}{0,0796} .98,659 .\frac{625,15}{298,15} \text{ kPa} =$$

$$= \underline{\underline{1092,5 \text{ kPa}}}$$

Príklad 5.4

Balón priemeru 10 m je naplnený horúcim vzduchom s teplotou 180 °C. Koľko kg vzduchu obsahuje balón a aké maximálne bremeno je schopné zdvihnúť, keď teplota okolia je 20 °C a tlak v ba-lóne a v okolí je 101,325 kPa.

Riešenie

Predpokladajme ideálne správanie sa horúceho vzduchu. Objem balóna:

$$V = \frac{\pi.d^3}{6} = \frac{\pi.10^3}{6} \text{ m}^3 = 523,6 \text{ m}^3$$

Hmotnosť vzduchu v balóne vypočítame pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu (5.1) (M_{VZD} = 28,96 kg/kmol)

$$m = \frac{PV}{RT} M = \frac{101,325.10^3.523,6}{8,314,453,15} \,.\, 28,96.10^{-3} \text{ kg} = \underline{\underline{407,8 \text{ kg}}}$$

Hmotnosť vzduchu v balóne možno vypočítať aj iným postupom.

Objem plynu v balóne ochladíme na teplotu 0 °C a pri konštantnom tlaku P = 101,325 kPa vypočítame pomocou Gay-Lussacovho zákona objem plynu

$$[P] \quad V_o = V \frac{T_o}{T} = 523,6 \cdot \frac{273,15}{453,15} \text{ m}^3 = 315,6 \text{ m}^3$$

Podľa Avogadrovho zákona 1 mol ideálneho plynu pri normálnych podmienkach má objem 22,414 ℓ, takže

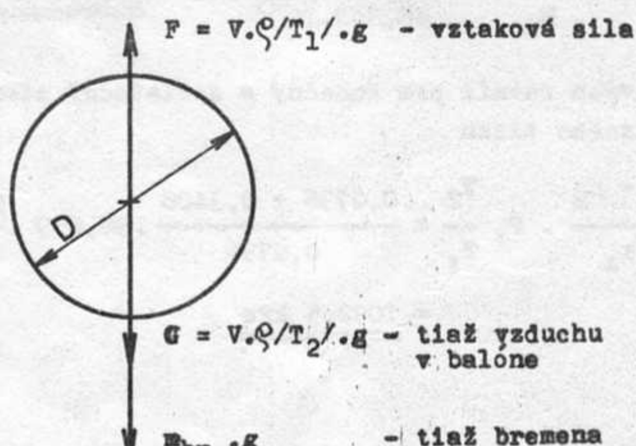
$$n = \frac{V_o}{22,414.10^{-3}} = \frac{315,6}{22,414.10^{-3}} \text{ mol} = 14,08.10^3 \text{ mol}$$

Hmotnosť vzduchu v balóne je

$$m = n.M = 14,08.10^3.28,96.10^{-3} \text{ kg} = 407,8 \text{ kg}$$

Vidíme, že sme správne dostali rovnaké množstvo vzduchu.

Maximálnu hmotnosť bremena, ktoré možno zdvihnúť pomocou balóna, určíme z bilancie síl pôsobiacich na balón v rovnováhe. Na obr. 5.2 sú vyznačené sily, ktoré pôsobia na danú sústavu.



Obr. 5.2

Pre bilanciu síl platí vzťah

$$m_{br.} . g = F - G = V.g \left[\varrho(T_1) - \varrho(T)\right]$$

kde $\rho(T_1)$ je hustota okolitého vzduchu pri teplote $T_1 = 298,15$ K a $P = 101,325$ kPa,

$\rho(T)$ - hustota vzduchu v balóne pri $T = 453,15$ K a $P = 101,325$ kPa.

Hustoty vzduchu pri daných podmienkach vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho vzduchu (5.4)

$$\rho(T_1) = \frac{PM}{RT_1} = \frac{101,325.10^3.28,96.10^{-3}}{8,314.298,15}\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,184\ \text{kg/m}^3$$

$$\rho(T) = \rho(T_1).\frac{T_1}{T} = 1,184\ .\ \frac{298,15}{453,15}\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,779\ \text{kg/m}^3$$

Hmotnosť bremena bude

$$m_{br.} = V\left[\rho(T_1) - \rho(T)\right] = 523,6(1,184 - 0,779)\ \text{kg} = 212,06\ \text{kg}$$

Príklad 5.5

Pre oxid dusnatý (NO) sa pri teplote 0 °C a daných tlakoch zistili hodnoty hustoty

P [kPa]	101,32	81,06	50,66	30,4
ρ [kg.m^{-3}]	1,3402	1,0719	0,66973	0,40175

Metódou limitných hustôt určite molovú hmotnosť oxidu dusnatého a relatívnu atómovú hmotnosť dusíka.

Riešenie

Stavová rovnica ideálneho plynu je limitným zákonom, ktorý platí tým lepšie, čím je tlak menší a teplota väčšia. Pre oblasť nízkych tlakov možno písať:

$$\lim_{P \to 0} PV = \frac{m}{M} RT \qquad \text{(a)}$$

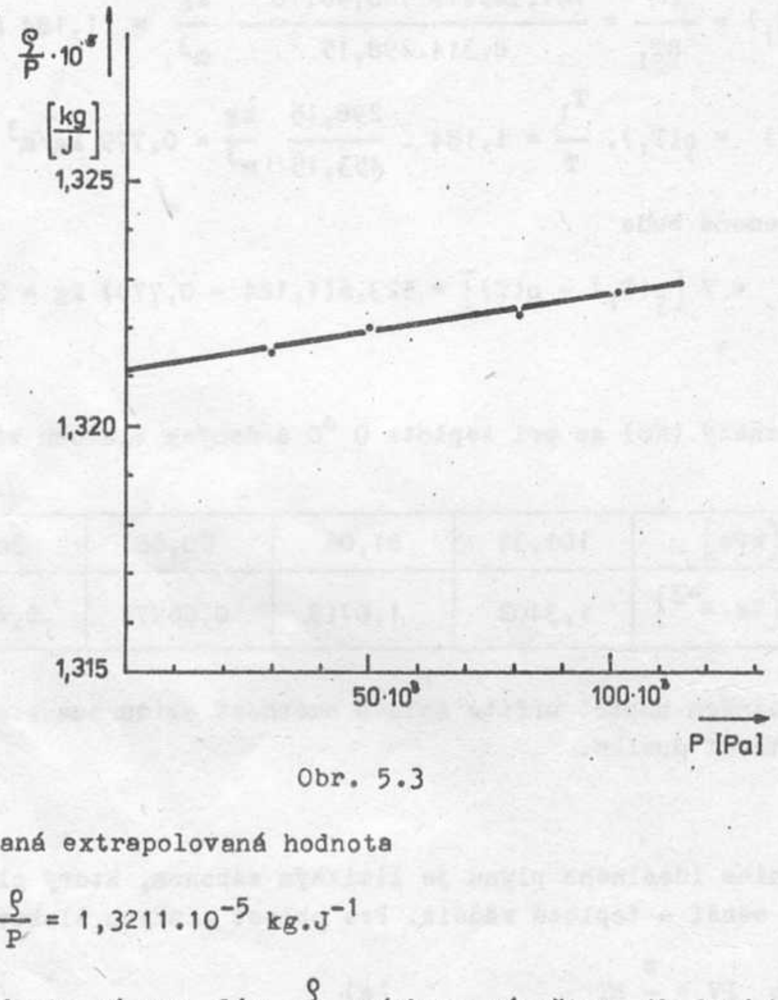
Úpravou rovnice (a) dostaneme:

$$M = RT \lim_{P \to 0} \frac{\rho}{P} \qquad \text{(b)}$$

Výraz $\lim_{P \to 0} \frac{\rho}{P}$ predstavuje hodnotu pomeru hustoty ku tlaku pri nulovom tlaku, ktorú určíme z grafu $\frac{\rho}{P} = f(P)$ extrapoláciou na nulový tlak.

V tabuľke sú uvedené vypočítané hodnoty pomeru $\frac{\rho}{P}$ pri rôznych tlakoch. Graficky sú znázornené na obr. 5.3.

$P.10^{-3}$ [Pa]	101,32	81,06	50,66	30,4
$\frac{\varrho}{P}.10^{5}$ $[kg.J^{-1}]$	1,32274	1,32235	1,32201	1,32151



Obr. 5.3

Z grafu odčítaná extrapolovaná hodnota

$$\lim_{P \to 0} \frac{\varrho}{P} = 1,3211.10^{-5}\ kg.J^{-1}$$

Presnejšiu hodnotu výrazu $\lim_{P \to 0} \frac{\varrho}{P}$ získame výpočtom. Ak dané body v grafe korelujeme priamkou, potom hodnota úseku na osi poradníc je hľadaná hodnota $\frac{\varrho}{P}$ pri nulovom tlaku.

Korelačná rovnica určená metódou najmenších štvorcov je

$$\frac{\varrho}{P} = 1,6387.10^{-13}.P + 1,32106.10^{-5}$$

a

$$\lim_{P \to 0} \frac{\varrho}{P} = 1,32106.10^{-5}\ kg.J^{-1}$$

Dosadením do rovnice (b) dostaneme molovú hmotnosť NO

$$M_{NO} = 8,314.273,15.1,32106.10^{-5} = \underline{\underline{0,030001\ kg.mol^{-1}}}$$

Podľa tab. $M_{NO} = 30,006\ kg.kmol^{-1}$

Presnosť výpočtu v %:

$$\frac{(M_{NO})_{VYP.} - (M_{NO})_{TAB.}}{(M_{NO})_{TAB.}} . 100 = \frac{30,0001 - 30,006}{30,006} = -0,02\ \%$$

Relatívnu atómovú hmotnosť dusíka vypočítame z relatívnej molekulovej hmotnosti oxidu dusnatého a relatívnej atómovej hmotnosti kyslíka $[A_r(O) = 15,9994]$.

$$A_r(N) = M_r(NO) - A_r(O) = 30,0001 - 15,9994 = \underline{\underline{14,0015}}$$

Tabuľková hodnota $A_r(N) = 14,0067$.

Presnosť výpočtu v %:

$$\frac{A_r(N)_{VYP.} - A_r(N)_{TAB.}}{A_r(N)_{TAB.}} . 100 = \frac{14,0015 - 14,0067}{14,0067} . 100 = -0,037\ \%$$

Príklad 5.6

Z nádoby objemu 2 m^3 čerpáme vzduch difúznou vývevou, ktorej čerpací výkon je 5 m^3/h. Vypočítajte:

a) čas, za ktorý tlak v nádobe klesne z 101,325 kPa na 26,683 kPa,
b) tlak vzduchu v nádobe, keď čas trvania čerpania vzduchu vývevou je trojnásobkom čase vypočítaného v a).

Riešenie

Pomocou vývevy odčerpáme plyn. Zmenou objemu sa mení tlak sústavy. Pre výpočet použijeme Boylov zákon:

$$P.V = const \quad [T] \qquad (a)$$

Čerpací výkon vývevy, ktorý je definovaný ako objem plynu odčerpaný vývevou za jednotku času, závisí od tlaku plynu.

Deriváciou rovnice (a) podľa času τ získame závislosť

$$P \frac{dV}{d\tau} + V \frac{dP}{d\tau} = 0 \qquad (b)$$

kde $\frac{dV}{d\tau} = \dot{V}$ je výkon vývevy.

Po úprave rovnice (b) a separácii premenných dostaneme:

$$\dot{V}\, d\tau = - V \frac{dP}{P} \qquad (c)$$

Objem V v rovnici (c) je objem nádoby, z ktorej sa odčerpáva plyn.

Začiatočná podmienka podľa zadania je

$$\tau = 0 \qquad P = P_1 = 101,325 \text{ kP}$$

Riešenie dif. rovnice (c) potom je

$$\dot{V}\tau = V \ln \frac{P_1}{P} \qquad (d)$$

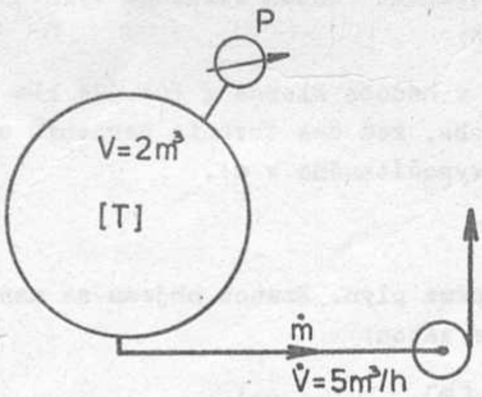
a) Čas po dosiahnutí 26,683 Pa bude

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{2}{5} \ln \frac{101,325}{26,683}\text{ h} = \underline{\underline{0,533\text{ h}}}$$

Úlohu možno riešiť aj iným prístupom. Na obr. 5.4 je nakreslená schéma nádoby s vývevou. Pre danú sústavu možno napísať bilančnú rovnicu

$$\left[\text{VSTUP}\right] + \left[\text{TVORBA}\right] = \left[\text{VÝSTUP}\right] + \left[\text{AKUMULÁCIA}\right]$$

$$0 = \dot{m}(\tau) + \frac{dm}{d\tau} \qquad (e)$$



Obr. 5.4

Výtok plynu z nádoby a hmotnosť plynu v nádobe možno vyjadriť pomocou hustoty plynu

$$\dot{m}(\tau) = \dot{V}\varrho(\tau) \qquad (f)$$

$$m(\tau) = V\varrho(\tau) \qquad (g)$$

kde $\varrho(\tau)$ je hustota plynu v nádobe, ktorá sa mení so zmenou tlaku v nádobe. Zo stavovej rovnice ideálneho plynu vyplýva:

$$\varrho(\tau) = \frac{m}{V} = \frac{MP(\tau)}{RT} \qquad (h)$$

Po dosadení do rovnice (e) a úprave dostaneme hľadanú diferenciálnu rovnicu, ktorá opisuje závislosť zmeny tlaku plynu v nádobe od času čerpania

$$\dot{V}\, d\tau = -V \frac{dP}{P} \qquad (i)$$

Závislosť tlaku vzduchu od času trvania čerpania

$$P = P_1 \cdot e^{-\frac{\dot{V}}{V}\tau}$$

pre $\tau = 3 . \tau_{a)} = 3.0,533$ h = 2,665 h

b) Tlak vzduchu v nádobe bude

$$P = 101,325.10^3 \cdot e^{-\frac{2}{2} \cdot 2,665} \text{ Pa} = \underline{\underline{129,49 \text{ Pa}}}$$

Príklad 5.7

Plyn, ktorý vystupuje z koksových pecí, má nasledujúce objemové zloženie:

H_2 ... 38 %	CO_2 ... 5 %	C_7H_8 ... 6 %
N_2 ... 4 %	CH_4 ... 35 %	
CO ... 6 %	C_6H_6 ... 6 %	

Teplota plynu je 400 °C a tlak 140 kPa. Vypočítajte hustotu plynu.

Riešenie

Hustotu plynu určíme zo stavovej rovnice (5.4)

$$\varrho = \frac{\sum m_i}{V} = \frac{PM_z}{RT}$$

kde $M_z = \sum_i M_i\, y_i$

Ak plyny sa správajú stavovo ideálne, potom objemové zloženie je totožné s molovým zložením.

Molové hmotnosti jednotlivých zložiek sú známe. Stredná molová hmotnosť zmesi plynov potom je

$$M_z = 2,016.0,38 + 28,013.0,04 + 28,01.0,06 + 44,01.0,05 + 16,043.0,35 + 78,114.0,06 + 92,141.0,06 \text{ kg.kmol}^{-1} = \underline{\underline{21,598 \text{ kg.kmol}^{-1}}}$$

Hustota zmesi plynov je

$$\varrho = \frac{140.10^3.21,598.10^{-3}}{8,314.400 + 273,15}\ kg.m^{-3} = \underline{\underline{0,5403\ kg.m^{-3}}}$$

Príklad 5.8

Barometrický tlak vzduchu je 98,659 kPa a teplota 30 °C. Parciálny tlak vodných pár pri tejto teplote je 2,933 kPa. Po ochladení vzduchu na 15 °C sa časť vodnej pary skondenzuje a parciálny tlak vody klesne na 1,669 kPa. Vypočítajte objem vlhkého vzduchu po ochladení a hmotnosť skondenzovanej vody, keď pôvodný objem vlhkého vzduchu je 1000 m^3.

Riešenie

Pre prítomné zložky v sústave zavedieme nasledujúce označenie: H_2O - A; Vzduch - B.

Východiskový stav označíme 1 a konečný stav 2.
Vzhľadom na to, že pre východiskový stav vlhkého vzduchu poznáme parciálny tlak vodných pár P_{A1}, teplotu T_1 a objem V_1 sústavy, zo stavcvej rovnice možno vypočítať látkové množstvo vody

$$n_{A1} = \frac{P_{A1}\ V}{R\ T_1} = \frac{2,933.10^3.1000}{8,314.303,15}\ mol = 1163,7\ mol \qquad (a)$$

Absolútny molový zlomok vody vo vlhkom vzduchu je

$$y_{A1} \equiv \frac{n_{A1}}{n_B + n_{A1}} = \frac{P_{A1}}{P} = \frac{2,933}{98,659} = 0,02973 \qquad (b)$$

kde P je celkový tlak vlhkého vzduchu.
Látkové množstvo suchého vzduchu v počiatočnom stave z rovnice (b) je

$$n_B = n_{A1}\ \frac{(1 - y_{A1})}{y_{A1}} = 1163,7\ \frac{(1 - 0,02973)}{0,02973}\ mol = \underline{\underline{37,98.10^3\ mol}}$$

Pretože v konečnom stave poznáme parciálny tlak vodných pár vo vzduchu, vieme určiť látkové množstvo vody vo vlhkom vzduchu

$$y_{A2} = \frac{n_{A2}}{n_B + n_{A2}} = \frac{P_{A2}}{P} = \frac{1,667}{98,659} = \underline{\underline{0,0169}}$$

a látkové množstvo vody vo vzduchu je

$$n_{A2} = n_B\ .\ \frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} = 37,98.10^3\ .\ \frac{0,0169}{1 - 0,0169}\ mol = \underline{\underline{652,8\ mol}}$$

Hmotnosť skondenzovanej vody vo vzduchu je

$$\Delta m_A = M_A . \Delta n_A = 18,02.10^{-3}.(1163,7 - 652,8) = \underline{\underline{9,21\ kg}}$$

Objem vlhkého vzduchu po skondenzovaní časti vodných pár vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho plynu (5.5)

$$V_2 = \frac{(n_{A2} + n_B)RT_2}{P} = \frac{(652,8 + 37,98.10^3)8,314.288,15}{98,659.10^3}\ m^3 = 938,1\ m^3$$

Príklad 5.9

Vypočítajte hmotnosť vody vo vlhkom vzduchu, ak objem vlhkého vzduchu je 100 l, teplota 27 °C a relatívna vlhkosť $\varphi = 73,5$ %.

Riešenie

Hmotnosť vody určíme zo stavovej rovnice ideálneho plynu. Pre vodnú paru vo vzduchu platí:

$$P_{H_2O} . V = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} . RT$$

Parciálny tlak vodnej pary vo vlhkom vzduchu je jednoznačne daný teplotou a relatívnou vlhkosťou

$$\varphi \equiv \frac{P_{H_2O}}{P^o_{H_2O}(T)}$$

Pri teplote 27 °C rovnovážny tlak pár H_2O (tenzia pár H_2O) podľa tab. XIV je $P^o_{H_2O} = 3,5639$ kPa.

Parciálny tlak vodnej pary vo vlhkom vzduchu potom bude

$$P_{H_2O} = \varphi . P^o_{H_2O}(T) = 0,735.3,5639\ kPa = 2,6195\ kPa$$

Hmotnosť vody vo vlhkom vzduchu

$$m_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}.V.M_{H_2O}}{RT} = \frac{2,6195.10^3.100.10^{-3}.18,02.10^{-3}}{8,314.(273,15 + 27)}\ kg =$$

$$= 1,892.10^{-3}\ kg = \underline{\underline{1,892\ g}}$$

Príklad 5.10

Pary benzénu (C_6H_6) hmotnosti 5 kg sú v uzavretej nádobe objemu 10 l pri teplote 450 °C. Vypočítajte tlak benzénu. Na výpočet použite stavové rovnice:

a) ideálneho plynu,
b) van der Waalsovu,
c) Redlichovu-kwongovu,
d) Redlichovu-Kwongovu - úprava Wilsonom,
e) Redlichovu-Kwongovu - úprava Barnésom a Kingom.

Riešenie

a) Stavová rovnica ideálneho plynu (5.1)

$$P = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{V} \qquad M = 78,114 \text{ kg.kmol}^{-1}$$

$$P = \frac{5}{78.114.10^{-3}} \cdot \frac{8,314.(273,15 + 450)}{10.10^{-3}} \text{ Pa} = \underline{\underline{38483,94.10^3 \text{ Pa}}}$$

b) Stavová rovnica reálneho plynu van der Waalsova (5.12)

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

molový objem benzénu $v = \frac{V.M}{m} = \frac{10.10^{-3}.78,114.10^{-3}}{5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1} =$

$$= 15,6228.10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

látkové konštanty určíme z tab. II

$$a = 1828,6.10^{-3} \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}; \quad b = 0,11536.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

$$P = \frac{8,314.723,15}{15,6228.10^{-5} - 0,11536.10^{-3}} - \frac{1828,6.10^{-3}}{(15,6228,10^{-5})^2} \text{ Pa} =$$

$$= \underline{\underline{72193,79.10^3 \text{ Pa}}}$$

c) Stavová rovnica reálneho plynu Redlichova-Kwongova (6.16):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)\sqrt{T}}$$

Látkové konštanty v Redlichovej-Kwongovej rovnici nie sú rovnaké ako konštanty a, b vo van der Waalsovej rovnici.
Látkové konštanty pre Redlichovu-Kwongovu rovnicu sa počítajú zo vzťahov (5.17; 5.18):

$$a_{R-K} = 0,42748 \cdot \frac{R^2\, T_k^{2,5}}{P_k}; \qquad b_{R-K} = 0,08664 \frac{R\, T_k}{P_k}$$

kde $T_k = 562,1$ K; $P_k = 4890$ kPa.

Vyčíslenie konštánt:

$$a_{R-K} = 0,42748 \cdot \frac{8,314^2 \cdot 562^{2,5}}{4890.10^3} = 45,2648\ J.m^3.K^{0,5}.mol^{-2}$$

$$b_{R-K} = 0,08664 \cdot \frac{8,314.562,1}{4890.10^3} = 8,2801.10^{-5}\ m^3mol^{-1}$$

Vyčíslenie tlaku:

$$P = \frac{8,314 \cdot 723,15}{15,6228.10^{-5} - 8,2801.10^{-5}} -$$

$$- \frac{45,2648}{15,6228.10^{-5}(15,6228.10^{-5} + 8,2801.10^{-5}\sqrt{723,15}} Pa =$$

$$= \underline{\underline{36805,778.10^3\ Pa}}$$

Stavová rovnica Redlichova-Kwongova, ktorá je po úprave Wilsonova, resp. Barnesova-Kingova:

Tlak určíme z rovnice

$$P = \frac{z.RT}{v}$$

kde z - kompresibilitný faktor - je daný rovnicou

$$z = \frac{v}{v - b} - 4,93398 \cdot \frac{b}{(v + b)} \cdot F \qquad (5.21)$$

$$\text{kde } F = 1 + (1,57 + 1,62\,\omega)\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) \text{ - úprava Wilsonova} \qquad (5.21b)$$

$$F = 1 + (0,9 + 1,21\,\omega)\left(\frac{1}{T_r^{1,5}} - 1\right) \text{ - úprava Barnesova-Kingova} \qquad (5.21c)$$

ω = 0,212 (tab. II) - acentrický faktor

$$T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{723,15}{562,1} = 1,2865 \text{ redukovaná teplota}$$

Vyčíslenie:

d) $F = 1 + (1,57 + 1,62.0,212) \cdot \left(\frac{1}{1,2865} - 1\right) = \underline{\underline{0,57388}}$

$$z = \frac{15,6228.10^{-5}}{15,6228.10^{-5} - 8,2801.10^{-5}} - \frac{0,42748.8,2801.10^{-5}}{0,08664\ \ 15,6228 + 8,280.10^{-5}} \cdot 0,57388$$

$\underline{\underline{z = 1,14681}}$

$$P = 1{,}14681 \cdot \frac{8{,}314.723{,}15}{15{,}6228.10^{-5}}\ \text{Pa} = \underline{\underline{44133{,}77.10^3\ \text{Pa}}}$$

e) $$F = 1 + (0{,}9 + 1{,}21.0{,}212)\left(\frac{1}{1{,}2865^{1{,}5}} - 1\right) = \underline{0{,}63605}$$

$$\underline{\underline{z = 1{,}0406}}$$

$$P = \underline{\underline{40046{,}39.10^3\ \text{Pa}}}$$

Výsledky získané rôznymi metódami uvádzame v nasledujúcej tabuľke:

Tabuľka 5.1

Metóda výpočtu	P[kPa]
Ideálny plyn	38484
van der Waals	72194
Redlich-Kwong	36806
R-K úprava Wilsonova	44134
R-K úprava Barnesova	40046

Príklad 5.11

Na akú najvyššiu teplotu možno ohriať 20 l kyslíkovú tlakovú fľašu, ak obsahuje 1,6 kg O_2 a ak najvyšší dovolený tlak je 15,2 MPa. Na výpočet použite stavové rovnice:

a) ideálneho plynu,
b) van der Waalsovu,
c) Redlichovu-Kwongovu.

Riešenie

Látkové konštanty O_2: $M_{O_2} = 31{,}999\ \frac{kg}{kmol}$;

Van der Waalsove konštanty: $a = 138{,}11.10^{-3}\ Jm^3mol^{-2}$

$b = 0{,}03183.10^{-3}\ m^3mol^{-1}$

Kritické veličiny: $T_k = 154{,}6$ K; $P_k = 5050$ kPa

a) Výpočet zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$T = \frac{PV.M}{R.m} = \frac{15{,}2.10^6.20.10^{-3}.31{,}996.10^{-3}}{8{,}314.1{,}6}\ \text{K} = \underline{731{,}2\ \text{K}} = 458{,}1\ ^{\circ}\text{C}$$

b) Z van der Waalsovej stavovej rovnice ideálneho plynu (5.9) pre teplotu možno písať:

$$T = \left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb).\,\frac{1}{nR} \qquad (a)$$

kde $n = \frac{m}{M} = \frac{1,6}{31,999.10^{-3}}\ \text{mol} = 50,0\ \text{mol}$

a

$$v = \frac{V}{n} = \frac{20.10^{-3}}{50} = 4.10^{-4}\ \text{m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Dosadíme do rovnice (a)

$$T = \left[15,2.10^6 + 138,11.10^{-3}\left(\frac{50}{20.10^{-3}}\right)^2\right].(20.10^{-3} - 50.0,03183.10^{-3}).$$

$$.\,\frac{1}{50.8,314}\ \text{K} = \underline{\underline{711,33\ \text{K}}} = 438,2\ {}^\circ\text{C}$$

c) Z rovnice Redlichovej-Kwongovej (5.13) teplotu nevieme vyjadriť explicitne, a preto riešenie uskutočníme graficky. Upravíme Redlichovu-Kwongovu rovnicu (5.13)

$$RT - \frac{a(v - b)}{v(v + b)\sqrt{T}} = P(v - b) \qquad (b)$$

Látkové konštanty Redlichovej-Kwongovwj rovnice vypočítame z rovnice (5.17) a (5.18)

$$a_{R-K} = 0,42748\,\frac{R^2.T_k^{2,5}}{P_k} = 0,42748\,\frac{8,314^2.154,6^{2,5}}{5050.10^3} = 1,73887$$

$$b_{R-K} = 0,08664\,\frac{R\ T_k}{P_k} = 0,08664\,\frac{8,314,154,6}{5050.10^3} = 2,20519.10^{-5}$$

Konštanty rovnice (b) budú

$$\frac{a(v - b)}{v(v + b)} = \frac{1,73887\ (4.10^{-4} - 2,20519.10^{-5})}{4.10^{-4}(4.10^{-4} + 2,20519.10^{-5})} = 3892,9$$

$$p(v - b) = 15,2.10^6(4.10^{-4} - 2,20519.10^{-5}) = 5744,8$$

Teplotu budeme hľadať ako reálny kladný koreň nasledujúcej rovnice

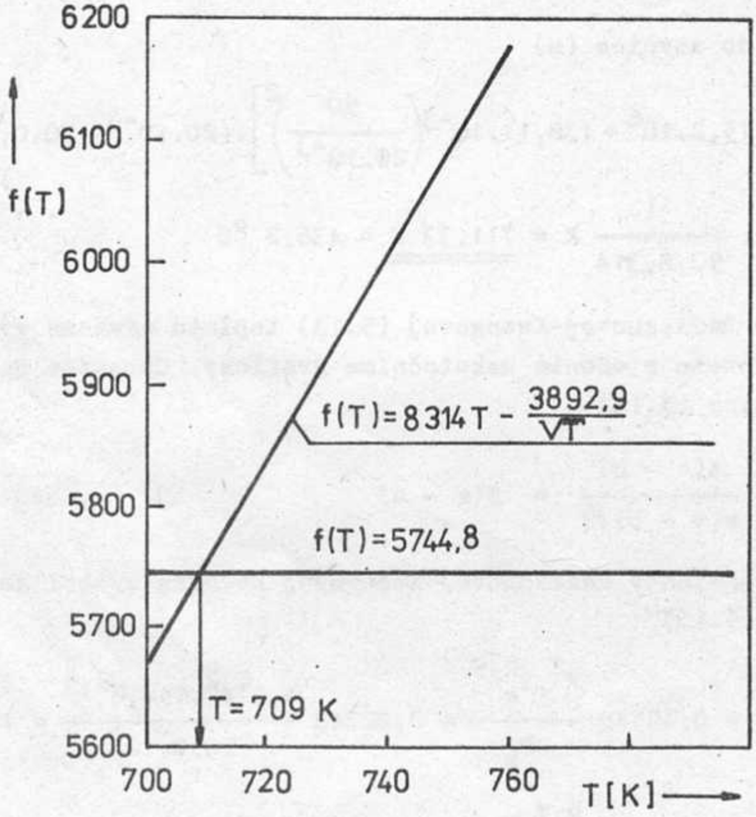
$$\underbrace{8,314.T - 3892,9\,\frac{1}{\sqrt{T}}}_{f(T)} = 5744,8 \qquad (c)$$

Hodnoty funkcie f(T) v závislosti od T sú zapísané v tab. 5.2.

Tabuľka 5.2

T K	700	720	740	760
f(T)	5672,7	5841,0	6009,3	6177,4

Teraz nakreslíme do grafu (obr. 5.5) f(T) rov. (c) pomocou bodov v tabuľke.



Obr. 5.5

Hľadaná teplota je T = 708,5 K.

Kontrola výpočtu:

$$f(708{,}5) - 5744{,}8 = -0{,}584,$$ čo predstavuje chybu -0,01 %.

Príklad 5.12

Vypočítajte hustotu pár H_2S pri tlaku 20 MPa:

a) pri teplote 30 °C,

b) pri teplote 200 °C.

Na výpočet použite van der Waalsovu stavovú rovnicu.

Riešenie

Látkové konštanty sírovodíka: $M = 34,080 \ kg.kmol^{-1}$

van der Waalsove konštanty: $a = 449,98.10^{-3} \ J.m^3.mol^{-2}$

$b = 0,042873.10^{-3} \ m^3.mol^{-1}$

$T_K = 372,2 \ K; \quad P_K = 8920 \ kPa$

Hustotu H_2S vypočítame z rovnice (5.4)

$$\rho = \frac{M}{v} \qquad (a)$$

a molový objem určíme z van der Waalsovej rovnice (5.11) graficky. Najprv si upravíme rovnicu do tvaru

$$\underbrace{P v^3 - ab}_{f_1(v)} = \underbrace{v^2(RT + Pb) - av}_{f_2(v)}$$

Hľadaný molový objem je pre $f_1(v) = f_2(v)$. Preto si vypočítame hodnoty funkcie $f_1(v)$ a $f_2(v)$ pre rôzne zvolené v a nakreslíme ich do grafu (obr. 5.6).

Orientačnú hodnotu molového objemu určíme zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{8,314.303,15}{20.10^6} \ m^3mol^{-1} = 1,26019.10^{-4} \ m^3mol^{-1}$$

Vyčíslenie konštánt vo funkciách $f_1(v)$ a $f_2(v)$:

$$f_1(v_1) = 20.10^6.v_1^3 - 1,9292.10^{-5}; \quad f_1(v_2) = 20.10^6.v_2^3 - 1,9202.10^{-5}$$

$$f_2(v_1)_{T=303} = 3377,85 \ v_1^2 - 449,98.10^{-3} \ v_1;$$

$$f_2(v_2)_{T=473} = 4791,2.v_2^2 - 449,98.10^{-3} \ v_2$$

V nasledujúcej tabuľke sú zapísané vypočítané hodnoty funkcie $f_1(v)$ a $f_2(v)$ pre rôzne v_1 a v_2

$T_1 = 303,15 \ K$ Tabuľka 5.3

v_1 [m^3/mol]	9.10^{-5}	7.10^{-5}	5.10^{-5}	3.10^{-5}	1.10^{-5}
$f_1(v_1)$	$-4,712.10^{-6}$	$-1,2432.10^{-5}$	$-1,6792.10^{-5}$	$-1,8752.10^{-5}$	$-1,9272.10^{-5}$
$f_2(v_1)$	$-1,3138.10^{-6}$	$-1,4947.10^{-5}$	$-1,4054.10^{-5}$	$-1,04594.10^{-5}$	$-4,1620.10^{-6}$

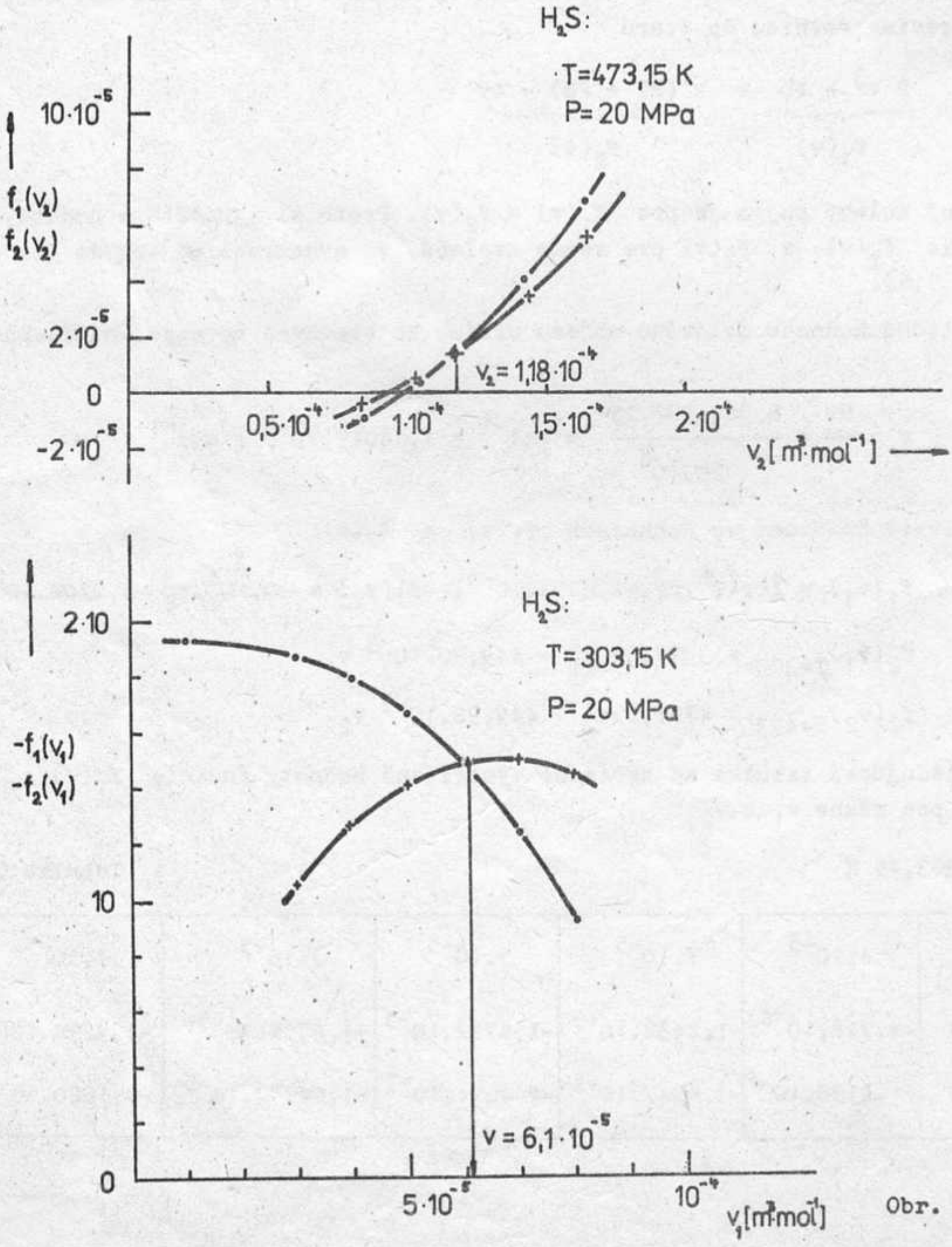
T_2 = 473,15 K

Tabulka 5.4

v_2 $[m^3/mol]$	0,000084	0,000104	0,000124	0,000144	0,000164	0,000184
$f_1(v_2)$	$-7,438.10^{-6}$	$3,205.10^{-6}$	$1,884.10^{-5}$	$4,043.10^{-5}$	$6,893.10^{-5}$	$10,53.10^{-5}$
$f_2(v_2)$	$-3,992.10^{-6}$	$5,024.10^{-6}$	$1,787.10^{-5}$	$3,455.10^{-5}$	$5,507.10^{-5}$	$7.942.10^{-5}$

Hľadané molové objemy sú: $v_1 = 6,05.10^{-5}\ m^3mol^{-1}$

$v_2 = 1,18.10^{-4}\ m^3mol^{-1}$



Obr. 5.6

Hustota H_2S:

$$T_1 = 303,15\ K \quad P = 20\ MPa \qquad \varrho_1 = \frac{M}{v_1} = \frac{34,08.10^{-3}}{6,05.10^{-5}} = \underline{\underline{563,3\ kg.m^{-3}}}$$

$$T_2 = 473,15\ K \quad P = 20\ MPa \qquad \varrho_2 = \frac{M}{v_2} = \frac{34,08.10^{-3}}{1,18.10^{-4}} = \underline{\underline{288,8\ kg.m^{-3}}}$$

Príklad 5.13

Aký molový objem má etán v stave 1 a 2:

1) $P_1 = 2068,28\ kPa$ 2) $P_2 = 413,69\ kPa$
$T_1 = 477,54\ K$ $T_2 = 255,37\ K$

Riešte podľa Redlichovej-Kwongovej rovnice. Výsledky porovnajte s tabuľkovými údajmi [6] s 3-163.

$$v_1 = 1,8593\ m^3kmol^{-1}; \quad v_2 = 4,845\ m^3kmol^{-1}$$

Riešenie

Z tabuliek si vyhľadáme látkové vlastnosti etánu

$$M_{C_2H_6} = 30,07\ kgkmol^{-1} \qquad T_K = 305,4\ K$$
$$P_K = 4880\ kPa$$

Konštanty pre R-K rovnicu vypočítame pomocou rovníc (5.12). (5.18):

$$a_{R-K} = 0,42748\ \frac{R^2.T_K^{2,5}}{P_K} = 0,42748\ .\ \frac{8,314^2.305,4^{2,5}}{4889.10^3}\ \frac{Jm^3K^{0,5}}{mol^2} =$$

$$= 9,86935\ \frac{J\ m^3K^{0,5}}{mol^2}$$

$$b_{R-K} = 0,08664\ \frac{R.T_K}{P_K} = 0,08664\ .\ \frac{8,314.305,4}{4880.10^3}\ \frac{m^3}{mol} = 4,50794.10^{-5}\ \frac{m^3}{mol}$$

Z Redlichovej-Kwongovej rovnice (5.15) úpravou dostaneme:

$$\underbrace{P\ v^3 - \frac{a.b}{\sqrt{T}}}_{f_1(v)} = RT\ \underbrace{v^2 + \left(RT\ b + P\ b^2 - \frac{a}{\sqrt{T}}\right)v}_{f_2(v)}$$

Hľadaný objem je pre $f_1(v) = f_2(v)$.

Predbežný molový objem odhadneme výpočtom podľa stavovej rovnice ideálneho plynu.

$$v_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{8,314.477,59}{2065,28.10^3}\ \frac{m^3}{mol} = 1,9197.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$$

$$v_2 = \frac{RT_2}{P_2} = \frac{8,314.255,37}{413,69.10^3}\ \frac{m^3}{mol} = 5,1322.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$$

Vyčíslenie konštánt pre $f_1(v)$ a $f_2(v)$:

$$f_1(v_1) = 2068,43.10^3 v^3 - 2,03582.10^{-5};$$

$$f_1(v_2) = 413,69.10^3 v^3 - 2,78408.10^{-5}$$

$$f_2(v_1) = 3970,68325\ v^2 - 0,2684079\ v;$$

$$f_2(v_2) = 2123,14618\ v^2 - 0,521043937\ v$$

V nasledujúcich tabuľkách sú zapísané vypočítané hodnoty funkcie $f_1(v)$ a $f_2(v)$ pre rôzne v. Na obr. 5.7 je nakreslená závislosť $f_1(v)$; $f_2(v)$ od molového objemu.

T = 477,59 K

Tabuľka 5.5

v_1 $[m^3/mol]$	0,0013	0,0015	0,0017	0,0019	0,0021
$f_1(v_1)$	0,004524	0,00696	0,01014	0,01417	0,01913
$f_2(v_1)$	0,006362	0,008531	0,01102	0,01382	0,01695

T = 255,37 K

Tabuľka 5.6

v_2 $[m^3/mol]$	0,004	0,0044	0,0048	0,0052	0,0056	0,006
$f_1(v_1)$	0,026448	0,035212	0,04572	0,05814	0,07262	0,08933
$f_2(v_2)$	0,03189	0,038812	0,046416	0,05470	0,06366	0,07331

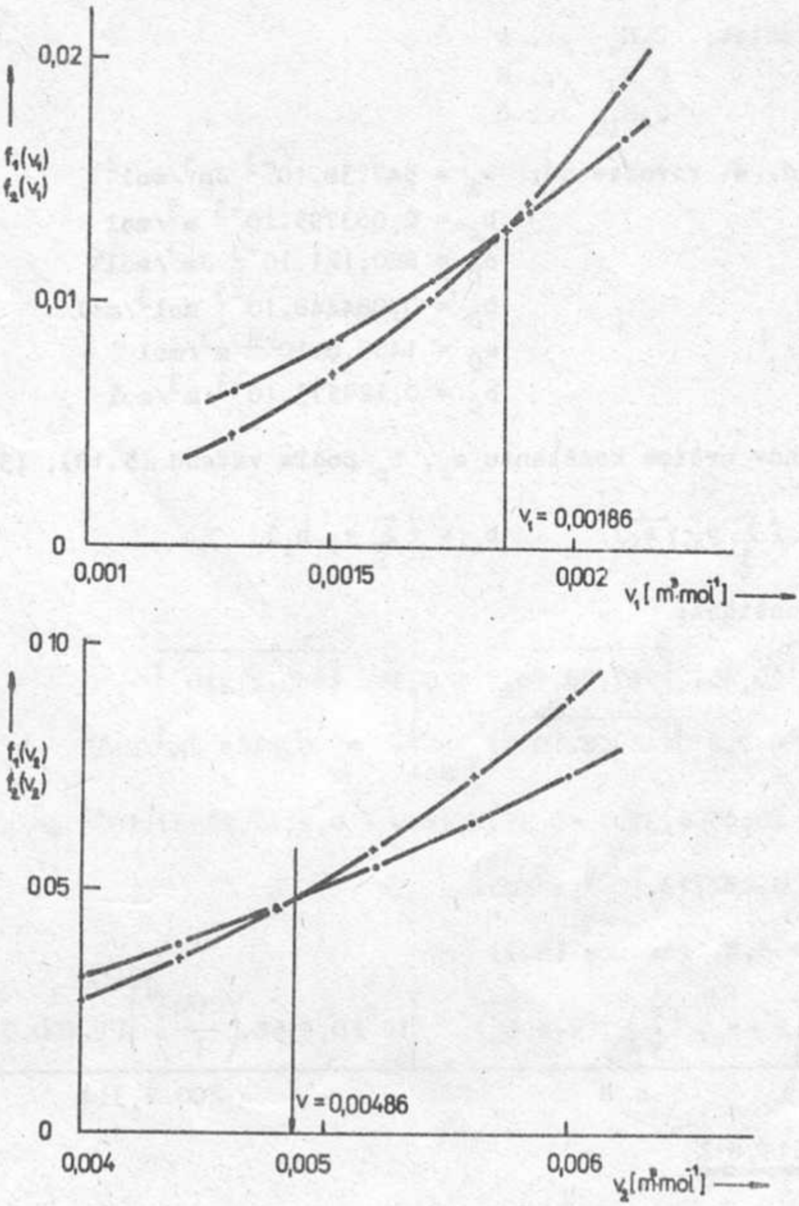
Hľadané molové objemy sú: $v_1 = \underline{\underline{1,86.10^{-3}\ m^3mol^{-1}}}$

$v_2 = \underline{\underline{4,86.10^{-3}\ m^3mol^{-1}}}$

Odchýlka od experimentálne zistenej hodnoty:

$$x_1 = \frac{1,86.10^{-3} - 1,8593.10^{-3}}{1,86.10^{-3}}\ .\ 10^2 = 0,038\ \%$$

$$x_2 = \frac{4,86.10^{-3} - 4,845.10^{-3}}{4,86.10^{-3}}\ .\ 10^2 = 0,309\ \%$$



Obr. 5.7

Príklad 5.14

Vypočítajte teplotu zmesi etánu, propánu a n-butánu, ak 200 mol zmesi objemu 1 m^3 má tlak 1 MPa. Zloženie zmesi je 45 mol. % etánu, 35 mol. % propánu a 20 mol. % n-butánu.
Výpočet uskutočnite podľa van der Waalsovej rovnice reálneho plynu.

Riešenie:

Najprv si vypočítame teplotu zmesi za predpokladu ideálneho správania:

$$T = \frac{P\,V}{\sum n_i\ R} = \frac{10^6 . 1}{200.8,314}\ K = 601,39\ K$$

Výpočet podľa van der Waalsovej rovnice

Označenie zložiek: C_2H_6 ... A
C_3H_8 ... B
C_4H_{10} ... C

Konštanty v.d. W. rovnice sú:
$a_A = 547,38.10^{-3}\ Jm^3/mol^2$
$b_A = 0,063795.10^{-3}\ m^3/mol$
$a_B = 880,121.10^{-3}\ Jm^3/mol^2$
$b_B = 0,084448.10^{-3}\ mol^3/mol$
$a_C = 1469,8.10^{-3}\ m^3/mol$
$b_C = 0,122573.10^{-3}\ m^3/mol$

Pre zmes plynov určíme konštantu a_z, b_z podľa vzťahu (5.19), (5.20)

$$a_z = (\sum_i y_i \sqrt{a_i})^2 \qquad b_z = (\sum_i y_i\ b_i)$$

Vyčíslenie konštánt:

$$a_z = (0,45.\ \sqrt{547,38.10^{-3}} + 0,35.\ \sqrt{880,21.10^{-3}} + 0,2\ \sqrt{1469,8.10^{-3}})^2\ \frac{Jm^3}{mol^2} = 0,8168\ Jm^3/mol^2$$

$$b_z = (0,45.6,3795 + 0,35.8,4448 + 0,2.12,2673).10^{-5}\ m^3/mol = 0,082779.10^{-5}\ m^3/mol$$

Dosadíme do v.d.W. rovnice (5.9)

$$T = \frac{\left[P + a_z.\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - n\ b_z)}{n\ R} = \frac{\left[10^6 + 0,8168.\left(\frac{200}{1}\right)^2\right](1.200.0,0827.10^{-3})}{200.8,314}\ K$$

$$T = \underline{\underline{610,8\ K}}$$

Príklad 5.15

Vodná para v autokláve pri 406 °C a tlaku 19,8597 MPa sa ohreje na 623 °C. Vypočítajte molový objem vodnej pary a tlak v autokláve. Porovnajte ideálnu a reálnu zmenu stavu. Na výpočet použite generalizovaný kompresibilitný diagram.

Riešenie

Východiskový stav vodnej pary: $T_1 = 679,15\ K$
$P_1 = 19,8597\ MPa$

Za predpokladu ideálneho správania sa vodnej pary molový objem bude

$$v_1^* = v_2^* = \frac{R\,T_1}{P_1} = \frac{R\,T_2}{P_2}$$

čiže

$$v_1^* = \frac{8,314.679,15}{19,8597.10^6}\ \frac{m^3}{mol} = 2,843.10^{-4}\ m^3/mol$$

Konečný stav vodnej pary: $T_2 = 896,15$ K

Tlak vodnej pary bude

$$P_2^* = P_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 19,8597\ \frac{896,15}{679,15}\ MPa = 26,205\ MPa = 26,205\ MPa$$

Výpočet zmeny stavu pre reálny plyn

Molový objem vypočítame z rovnice (5.23)

$$v_1 = v_2 = z_1\ \frac{RT_1}{P_1} = z_2\ \frac{RT_2}{P_2}$$

kde z_1 a z_2 sú kompresibilitné faktory vodnej pary pre stavy 1 a 2. Sú závislé od redukovanej teploty T_r a redukovaného tlaku P_r.

Pre výpočet redukovaných veličín treba poznať kritické veličiny príslušnej látky.

Kritické veličiny H_2O sú: $T_K = 647,3$ K; $P_K = 22,05$ MPa.

Výpočet molového objemu vodnej pary

Vo východiskovom stave poznáme teplotu a tlak vodnej pary, a preto môžeme vypočítať redukované veličiny:

$$T_{R1} = \frac{T_1}{T_k} = \frac{679,15}{647,3} = 1,049; \quad P_{r1} = \frac{P_1}{P_K} = \frac{19,8507}{22,05} = 0,9003$$

Z generalizovaného kompresibilitného diagramu odčítame hodnotu kompresibilitného faktora z_1 (pozri obr. 5.8)

$$z_1 = 0,65$$

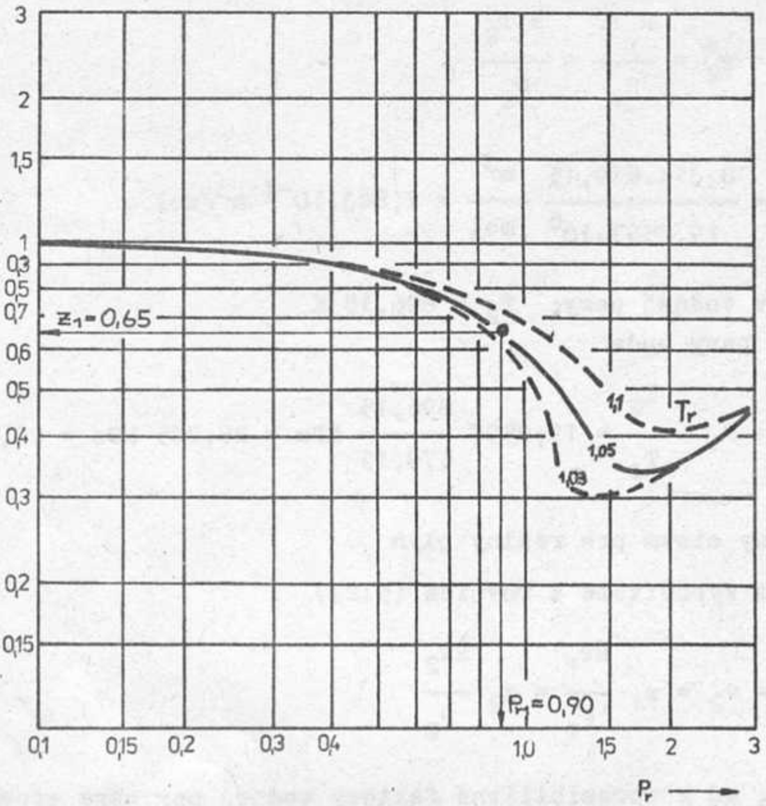
Molový objem podľa rovnice (5.23) bude

$$v_1 = v_2 = 0,65\ \frac{8,314.679,15}{19,8597.10^6}\ \frac{m^3}{mol} = \underline{\underline{1,848.10^{-4}\ m^3/mol}}$$

Molový objem vodnej pary za predpokladu ideálneho, resp. reálneho správania je

$v^* = 0,2843\ m^3/kmol$

$v = 0,1848\ m^3/kmol$



Obr. 5.8

Výpočet tlaku vodnej pary

V konečnom stave poznáme molový objem v_2 a teplotu T_2 vodnej pary. Hľadaný tlak P_2 určíme pomocou generalizovaného kompresibilitného diagramu takto:

Vyjadríme závislosť kompresibilitného faktora z_2 od redukovaného tlaku P_{r2}

$$z_2 = \frac{v_2 P_K}{R\,T_2} \cdot P_{r2} = c \cdot P_{r2}$$

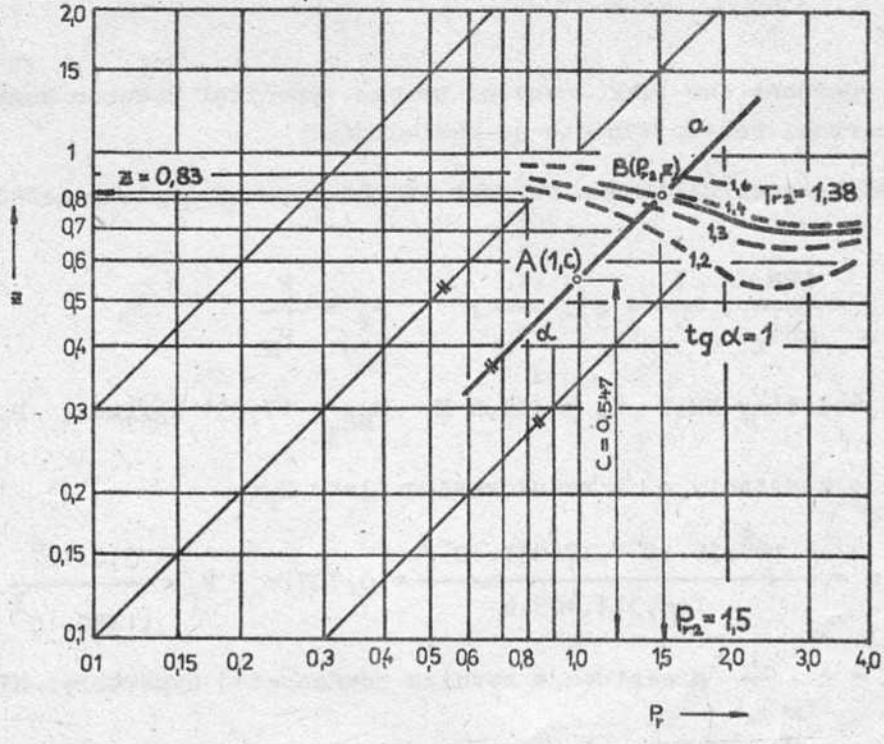
kde $c = \dfrac{v\,P_K}{R\,T_2} = \dfrac{1,848.10^{-4}.22,05.10^{6}}{8,314.896,15} = 0,5047$

Po zlogaritmovaní rovnice $z_2 = f(T_{r2})$ dostaneme vzťah

$$\log z_2 = \log c + 1 \log P_{r2} \qquad \text{(a)}$$

ktorý v grafe s logaritmickými súradnicami predstavuje priamku a. Smernica tejto pomocnej priamky je $\operatorname{tg} \alpha = 1$ a prechádza bodom A daným úsekom na osi poradníc, t.j. súradnicou A(1,c). Priesečník priamky a s redukovanou izotermou T_{r2} určí bod B (P_{r2}, z_2), t.j. hľadaný redukovaný tlak P_{r2} a kompresibilitný faktor z_2.

Na obr. 5.9 v generalizovanom kompresibilitnom diagrame je zakreslená pomocná priamka a, ktorá prechádza bodom A.



Obr. 5.9

Pre T_{r2} a $\dfrac{T_2}{T_K} = \dfrac{896,15}{647,4} = 1,384$

Priesečník priamky a, T_{r2} je bod B (1,5; 0,83), t.j.

$$P_{r2} = 1,5 \quad a \quad z_2 = 0,83$$

Tlak vodnej pary v konečnom stave vypočítame z rovnice

$$P_2 = P_{r2}.P_K = 1,5.22,05 \text{ MPa} = \underline{\underline{33,075 \text{ MPa}}}$$

alebo

$$P_2 = P_1 \frac{z_2 T_2}{z_1 T_1} = 19,8597 \,.\, \frac{0,83}{0,65} \text{ MPa} = 32,6 \text{ MPa}$$

Tlak vodnej pary v konečnom stave za ideálneho alebo reálneho správania bude

$$P_2^{*} = 26,205 \text{ MPa}$$
$$\underline{\underline{P_2 = 33,08 \text{ MPa}}}$$

Príklad 5.16

V nádobe objemu 35 l je 1 kg NH_3 pri tlaku 4 MPa. Pomocou generalizovaného kompresibilitného diagramu vypočítajte teplotu sústavy.

Riešenie

Teplotu, podobne ako tlak, nemožno priamo vypočítať pomocou kompresibilitného diagramu. Postup výpočtu je nasledujúci:

Závislosť kompresibilitného faktora od redukovanej teploty možno vyjadriť vzťahom

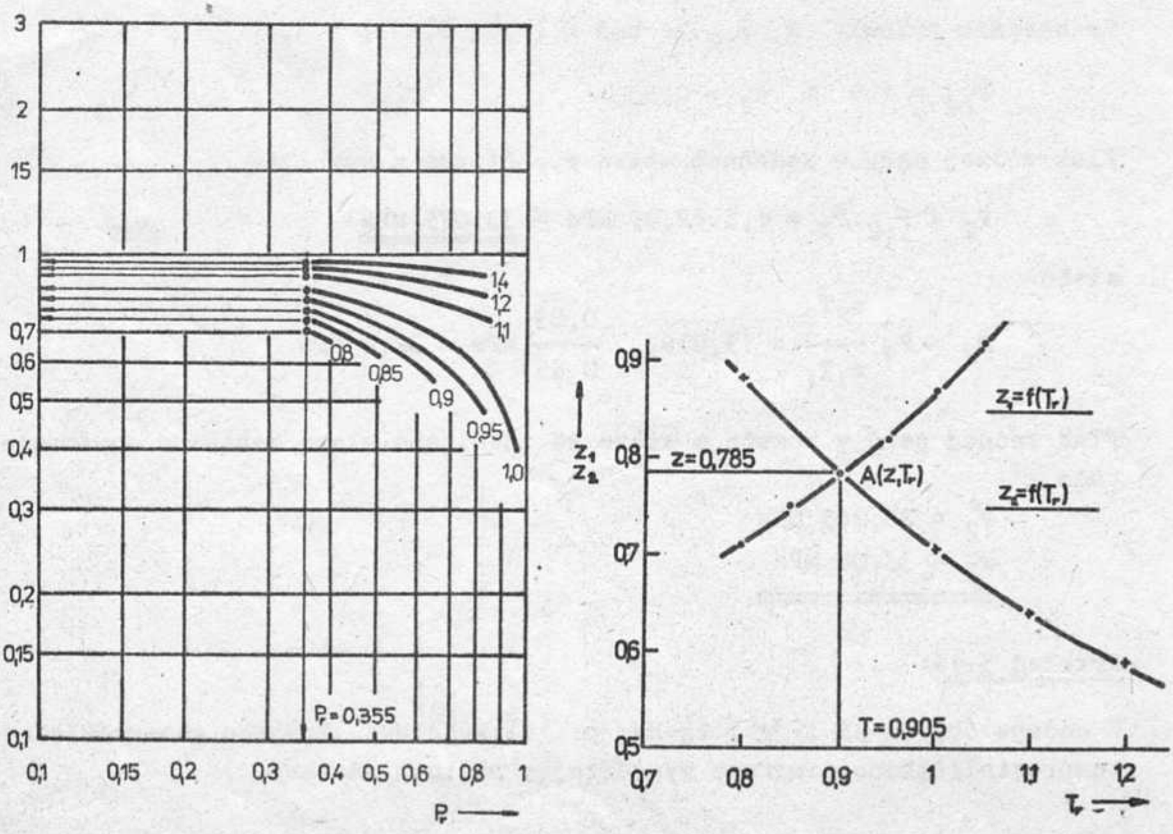
$$z = \frac{PVM}{mRT_K} \cdot \frac{1}{T_r} = c' \cdot \frac{1}{T_r} ; \qquad P_r = \frac{P}{P_K}$$

Kritické veličiny NH_3: $T_K = 405{,}6$ K; $M_{NH_3} = 17{,}031$ kg/kmol; $P_K = 11280$ kPa

Vyčíslenie konštanty c' a redukovaného tlaku P_r:

$$c' = \frac{4.10^6 . 35.10^{-3} . 17{,}031.10^{-3}}{1.8{,}314.405{,}6} = 0{,}7071; \qquad P_r = \frac{3{,}0.10^6}{11280.10^3} = 0{,}3546$$

Vzťah $z_2 = c' \cdot \frac{1}{T_r}$ predstavuje rovnicu rovnoosovej hyperboly. Hľadaná hodnota teploty T (prípadne z) leží na priesečníku tejto krivky a príslušnej izobary. Pre určenie priesečníka zostrojíme pomocný graf, do ktorého vynesieme $z_2 = f(T_r)$ vypočítané z rovnice a hodnoty z_1 odčítané z generalizovaného kompresibilitného diagramu pre ľubovoľné T_r pri danom redukovanom tlaku $P_r = 0{,}355$ (pozri obr. 5.10).



Obr. 5.10

Vypočítané a odčítané hodnoty z_1 a z_2 sú zapísané v tabuľke a graficky sú znázornené na obr. 5.10.

Tabuľka 5.7

$P_r = 0{,}355$		$z_2 = \frac{0{,}7071}{T_r}$	
T_r	z_1	T_r	z_2
0,8	0,71	0,8	0,884
0,85	0,75	0,85	0,832
0,9	0,78	0,9	0,786
0,95	0,82	0,95	0,744
1,0	0,87	1,0	0,707
1,1	0,92	1,1	0,643
1,2	0,96	1,2	0,589

Priesečník $a(z, T_r)$ odčítaný z grafu je A(0,785; 0,905). Teplotu určíme zo vzťahu

$$T = T_r . T_k = 0{,}905 . 405{,}6 \text{ K} = \underline{\underline{367{,}0 \text{ K}}}$$

alebo z rovnice

$$T = \frac{P V}{z n R} = \frac{4.10^6 . 35.10^{-3} . 17{,}031.10^{-3}}{0{,}785 . 1 . 8{,}314} \text{ K} = \underline{\underline{365{,}3 \text{ K}}}$$

Príklad 5.17

Aký je tlak zmesi metánu (CH_4 = A), $y_A = 0{,}608$ a n-butánu (C_4H_{10} = B), $y_B = 0{,}392$ pri teplote 104,5 °C, ak molový objem zmesi je 0,3226 m^3kmol^{-1}.

Výpočet porovnajte:

a) s výpočtom stavovej rovnice ideálneho plynu,
b) s výpočtom pomocou Redlichovej-Kwongovej rovnice,
c) s výpočtom pomocou G K D metódou kompresibilitných faktorov zložiek,
d) s výpočtom pomocou G K D metódou pseudoredukovaných veličín a výsledky porovnajte s experimentálnou hodnotou P = 6803,97 kPa.

Riešenie

a) Výpočet zo stavovej rovnice ideálneho plynu

Tlak vypočítame z rovnice (5.1)

$$P = \frac{\sum_i n_i RT}{V} = \frac{RT}{v} = \frac{8{,}314.(273{,}15 + 104{,}5)}{0{,}3226.10^{-3}} \text{ Pa} = 9732{,}7.10^3 \text{ Pa}$$

b) Výpočet pomocou Redlichovej-Kwongovej rovnice

Látkové vlastnosti zložiek: $T_{KA} = 190,6$ K; $T_{KB} = 425,2$ K,

$P_{KA} = 4600$ kPa; $P_{KB} = 3800$ kPa

$M_A = 16,043$ kg/kmol; $M_B = 58,124$ kg/kmol

Najprv si vypočítame konštanty R-K rovnice pre čisté zložky (5.17), (5.18), z ktorých vypočítame hodnoty konštánt zmesi plynov (5.19), (5.20)

$$a_i = 0,42748 \frac{R^2.T_{ki}^{2,5}}{P_{ki}}$$

$$b_i = 0,08664 \frac{R\ T_{ki}}{P_{ki}}$$

$$a_{RK} = (\sum_i y_i \sqrt{a_i})^2; \quad b_{RK} = \sum_i y_i\ b_i$$

Vyčíslenie konštánt:

$$CH_4:\ a_A = 0,42748 \frac{8,314^2.190,6^{2,5}}{4600.10^3} \frac{Jm^3K^{0,5}}{mol^2} = 3,2217 \frac{Jm^3K^{0,5}}{mol^2}$$

$$b_A = 0,08664 \frac{8,314.190,6}{4600.10^3} \frac{m^3}{mol} = 2,98465.10^{-5}\ m^3.mol^{-1}$$

$$C_4H_{10}:\ a_B = 0,42748 \frac{8,314^2.425,2^{2,5}}{3800.10^3} \frac{Jm^3K^{0,5}}{mol^2} = 28,9891 \frac{Jm^3K^{0,5}}{mol^2}$$

$$b_B = 0,08664. \frac{8,314.425,2}{3800.10^3} \frac{m^3}{mol} = 8,06006.10^{-5}\ m^3mol^{-1}$$

$$a_{RK} = (0,608\sqrt{3,2217} + 0,392.\sqrt{28,9891})^2 = 10,25212 \frac{Jm^3K^{0,5}}{mol^2}$$

$$b_{KR} = 0,608.2,98465.10^{-5} + 0,392.8,06006.10^{-5} = 4,97421.10^{-5} \frac{m^3}{mol}$$

Tlak zmesi vypočítame z rovnice (5.16)

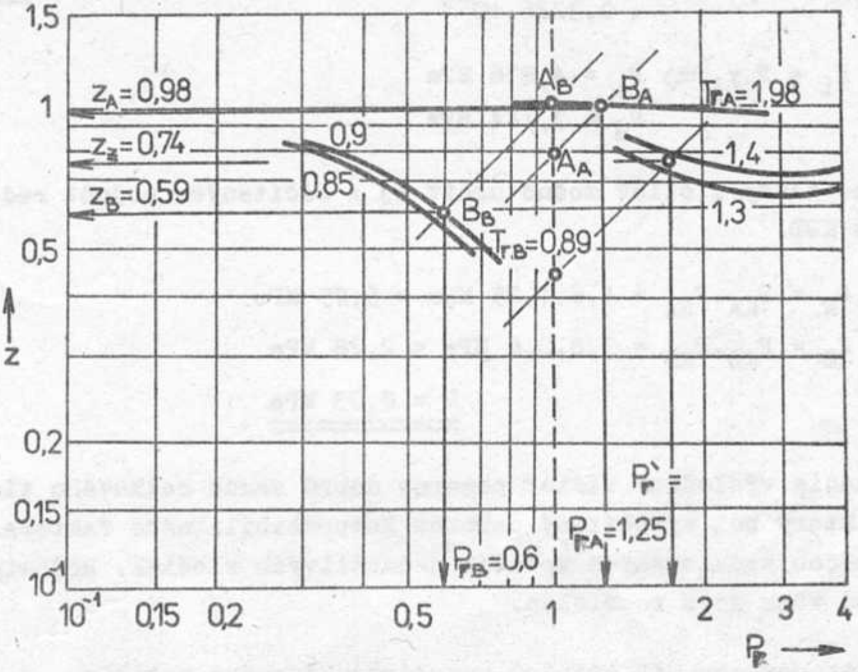
$$P = \frac{RT}{v - b_{RK}} - \frac{a_{RK}}{v(v + b_{RK})\sqrt{T}} = \frac{8,314.377,65}{0,3226.10^{-3} - 4,9742.10^{-5}} -$$

$$- \frac{10,25212}{0,3226.10^{-3}(0,3226.10^{-3} + 4,9742.10^{-5}).\sqrt{377,65}}\ Pa = 6992,3.10^3\ Pa$$

P = 6,992 MPa

c) Výpočet pomocou GKD metódou kompresibiltných faktorov zložiek

Rovnakou metódou ako v príklade 5.15 určíme kompresibilitné faktoty zložiek pri teplote a objeme sústavy:



Obr. 5.11

$$z_A = \frac{V\ P_{KA}}{n_A\ RT} \cdot P_{rA} = \frac{v\ P_{KA}}{y_A\ RT} \cdot P_{rA} = 0,7774\ P_{rA}$$

$$T_{rA} = \frac{T}{T_{KA}} = 1,98$$

$$z_B = \frac{v\ P_{KB}}{y_B\ RT} \cdot P_{rB} = 0,9961\ P_{rB}$$

$$T_{rB} = \frac{T}{T_{KB}} = 0,888$$

Odčítané hodnoty z_A, z_B z generalizovaného kompresibilitného diagramu (pozri obr. 5.11) sú:

$$z_A = 0,98, \qquad z_B = 0,59$$

Kompresibilitný faktor zmesi vypočítame z rovnice 5.33

$$z_z = \sum y_i\ z_i = 0,608.0,98 + 0,392.0,59 = 0,827$$

Celkový tlak zmesi plynov, prípadne parciálne tlaky jednotlivých zložiek možno vypočítať z rovníc:

$$P = \frac{z\,RT}{v} = \frac{0,827.8,314.377,65}{0,3226.10^{-3}}\ Pa = 8019,78.10^{3}\ Pa = \underline{\underline{8,020\ MPa}}$$

$$P_i = P.y_i \Rightarrow P_A = 4,876\ MPa$$
$$P_B = 3,144\ MPa$$

Parciálne tlaky zložiek možno určiť aj z odčítaných hodnôt redukovaných tlakov z KGD.

$$P_A = P_{KA}.P_{RA} = 4,6.1,25\ MPa = 5,75\ MPa$$
$$P_B = P_{KB}.P_{RB} = 3,8.0,6\ MPa = 2,28\ MPa$$
$$\underline{\underline{P = 8,03\ MPa}}$$

Z porovnania výsledkov vidieť pomerne dobrú zhodu celkového tlaku zmesi plynov, ktorý bol vypočítaný pomocou kompresibilitného faktora zmesi plynov Z_z a pomocou redukovaných veličín jednotlivých zložiek. Hodnoty parciálnych tlakov sú však dosť rozdielne.

d) Výpočet pomocou GKD metódou pseudoredukovaných veličín

Pseudoredukované veličiny vypočítame zo vzťahu (5.34)

$$T_k' = \sum y_i T_{ki} = 0,608.190,6 + 0,392.425,2\ K = 282,56\ K$$
$$P_k' = \sum y_i P_{ki} = 0,608.4,6 + 0,392.3,8\ MPa = 4,2864\ MPa$$
$$T_r' = \frac{T}{T_k'} = \frac{377,65}{282,66} = 1,337$$
$$z_z = \frac{v\,P_k'}{RT} . P_r' = 0,440\ P_r'$$

Z generalizovaného kompresibilitného diagramu hodnota

$$z_z = 0,76 \qquad P_r' = 1,75$$

Celkový tlak bude

$$P = P_r'.P_k' = 1,75.4,2864\ MPa = 7,5012\ MPa = \underline{\underline{7,5012\ MPa}}$$

alebo

$$P = \frac{0,76.8,314.377,15}{0,3226.10^{-3}}\ Pa = 7396,88.10^{3}\ Pa = 7,397\ MPa$$

Porovnanie výsledkov je zapísané v tabuľke.

$$\text{odchýlka od exp. hodnoty } [\%] = \frac{P_{VYP} - P_{EXP}}{P_{EXP}} \cdot 10^2$$

Tabuľka 5.8

č.	Spôsob výpočtu	Výsledok P[MPa]	Odchýlka od exp. hodnoty [%]
1	Ideálny plyn	9,732	+ 43,03
2	Redlich-Kwong	6,992	+ 2,76
3	GKD $z_z = \sum z_i y_i$	8,020	17,87
4	GKD $z_z = f(T_r', P_r')$	7,501	10,24

Príklad 5.18

Aká je hustota prehriatych pár metánu (CH_4) pri teplote -50 °C a tlaku 1,01325 MPa. Pri určení hustoty CH_4 použite spresnený výpočet podľa teorémy korešpondujúcich stavov:

a) metódu kritického kompresibilitného faktora,
b) metódu acentrického faktora (metóda Leeho-Keslera).

Riešenie

a) Metóda kritického kompresibilitného faktora

Kompresibilitný faktor z určíme z rovnice (5.35)

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

Kritický kompresibilitný faktor $z_k = \dfrac{P_k\, v_K}{RT_k}$

Hodnotu $z_{0,27}$ a korekčný faktor D určíme z grafov na obr. 3.11 a 3.12 [23] pre dané T_r, P_r.

Vlastnosti CH_4: M = 16,043 kg/kmol $\quad T_k = 190,6$ K

$P_k = 4600$ kPa

$v_k = 0,099$ m^3/kmol

Vyčíslenie veličín: $z_k = \dfrac{4600.10^3.0,099.10^{-3}}{8,314.190,6} = 0,2874$

$$T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{273,15.50}{190,6} = 1,17$$

$$P_r = \frac{P}{P_k} = \frac{1,01235.10^6}{4600.10^3} = 0,2203$$

Z kompresibilitného diagramu na obr. 3.11 [23] (str. 59) pre T_r, P_r

$$z_{0,27} = 0,9655$$

Pre $z_k > 0,27$ z diagramu na obr. 3.12 [23] (str. 60) D = 0,155. Kompresibilitný faktor z bude

$$z = 0,9655 + (0,155 \quad 0,2874 - 0,27) = 0,968$$

Molový objem vypočítame z rovnice (5.23)

$$v = \frac{z\,RT}{P} = \frac{0,968.8,314.223,15}{1,01325.10^6}\ \frac{m^3}{mol} = 1,7724.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$$

a hustota

$$\varrho = \frac{M}{V} = \frac{16,043.10^{-3}}{1,7724.10^{-3}}\ \frac{kg}{m^3} = 9,052\ kg/m^2$$

b) Metóda acentrického faktora

Kompresibilitný faktor vypočítame z rovnice (5.36)

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

Acentrický faktor pre CH_4 je $\omega = 0,008$

$z^{(o)}$ - kompresibilitný faktor pre tzv. dokonalú tekutinu,
$z^{(1)}$ - korekcia kompresibilitného faktora pre reálnu tekutinu.

Hodnoty $z^{(o)}$ a $z^{(1)}$ pre prehriate pary CH_4 určíme z grafov na obr. 3.14 a 3.15 [23] (str. 63+64).

$$z^{(o)} = 0,91 \qquad z^{(1)} \doteq 0,002$$

Presnejšia metóda určenia $z^{(o)}$ a $z^{(1)}$ je podľa Leeho-Keslera v tab. IV, V, uvedenej v prílohe.

Pre $T_r = 1,17$; $P_r = 0,2203$ hodnoty $z^{(o)}$ a $z^{(1)}$ priamo nevieme odčítať z tab. IV, V, a preto uskutočníme lineárnu interpoláciu medzi najbližšími hodnotami.

Schéma lineárnej interpolácie je takáto:

$$u = u_{11} + k(u_{12} - u_{11}) + v(u_{21} - u_{11}) + k.v(u_{11} + u_{22} - u_{12} - u_{21})$$

kde $k = \dfrac{y - y_1}{y_2 - y_1}$ $\qquad v = \dfrac{x - x_1}{x_2 - x_1}$

Vyčíslenie:

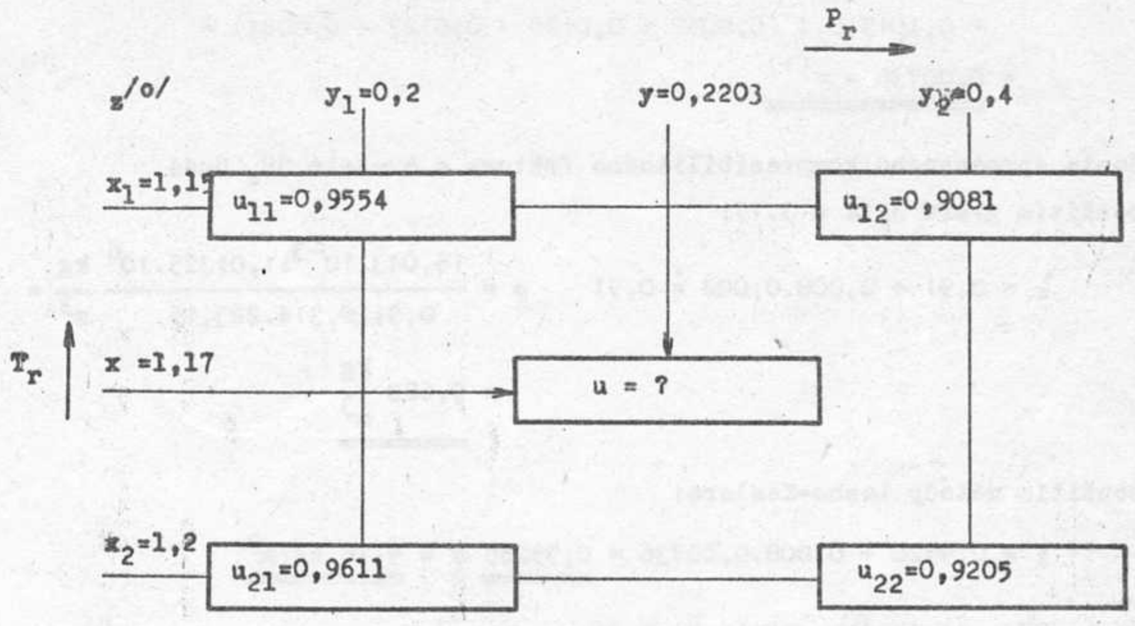


Schéma $z^{(o)}$

$$k = \frac{0,2203 - 0,2}{0,4 - 0,2} = 0,1015 \qquad v = \frac{1,17 - 1,15}{1,2 - 1,15} = 0,4$$

$$u = 0,9554 + 0,1015(0,9081 - 0,0554) + 0,4(0,9611 - 0,9554) +$$
$$+ 0,1015.0,4(0,9554 + 0,9205 - 0,9081 - 0,9611) = \underline{\underline{0,9526 = z^{(o)}}}$$

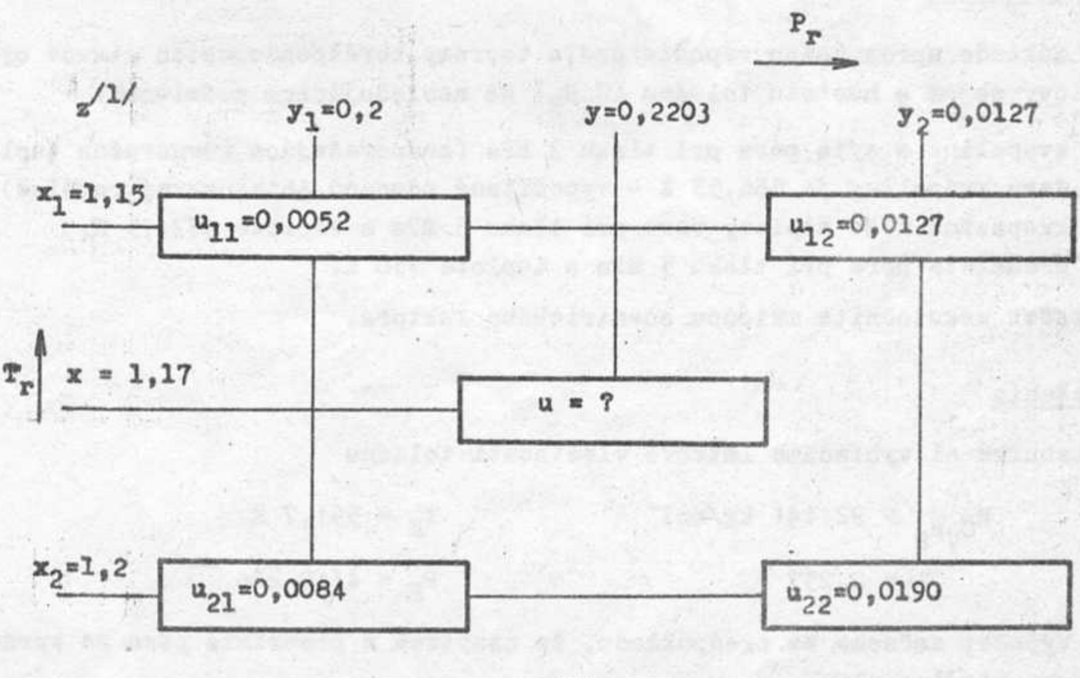


Schéma $z^{(1)}$

$$u = 0,0052 + 0,1015\,(0,0127 - 0,0052) = 0,4\,(0,0084 - 0,0052) +$$
$$+ 0,1015.0,4\,(0,0052 + 0,0190 - 0,0127 - 0,0084) =$$
$$= \underline{\underline{0,00736 = z^{(1)}}}$$

Hodnota spresneného kompresibilitného faktora a hustota CH_4 bude

- použitím grafu 3.14 a 3.15:

$$z = 0,91 + 0,008.0,002 \doteq 0,91 \qquad \rho = \frac{16,043.10^{-3}.1,01325.10^{6}}{0,91.8,314.223,15}\,\frac{kg}{m^3} =$$
$$= \underline{\underline{9,628\,\frac{kg}{m^3}}}$$

- použitím metódy Leeho-Keslera:

$$z = 0,9526 + 0,008.0,00736 = \underline{\underline{0,95265}} \quad \rho = \underline{\underline{9,16\ kg/m^3}}$$

Hustota CH_4 pri daných podmienkach je

- podľa spresneného výpočtu metódy kritického kompresibilitného faktora:

$$\rho = 9,052\ kg/m^3$$

- podľa spresneného výpočtu metódou acentrického faktora (Lee-Kesler):

$$\rho = 9,16\ kg/m^3$$

Príklad 5.19

Na základe spresneného výpočtu podľa teorémy korešpondujúcich stavov určite molový objem a hustotu toluénu (C_7H_8) za nasledujúcich podmienok:

a) kvapalina a sýta para pri tlaku 3 MPa (zodpovedajúca rovnovážna teplota varu kvapaliny je 566,55 K - vypočítaná pomocou Antoineovej rovnice),
b) kvapalina niže teploty varu pri tlaku 3 MPa a teplote 473,15 K,
c) prehriata para pri tlaku 5 MPa a teplote 750 K.

Výpočet uskutočnite metódou acentrického faktora.

Riešenie

V tabuľke si vyhľadáme látkové vlastnosti toluénu

$$M_{C_7H_8} = 92,141\ kg/mol \qquad T_K = 591,7\ K$$
$$\omega = 0,257 \qquad P_K = 4110\ kPa$$

1. Výpočet začneme za predpokladu, že nasýtená a prehriata para sa správa ako ideálny plyn.

a) Molový objem nasýtených pár a hustota:

$$v_{(g)} = \frac{RT}{P} = \frac{8,314.566,55}{3.10^6} \frac{m^3}{mol} = 1,5701.10^{-3} \frac{m^3}{mol}$$

$$\varrho_{(g)} = \frac{M}{v_g} = \frac{92,141.10^{-3}}{1,5701.10^{-3}} \frac{kg}{m^3} = 58,68 \ kg/m^3$$

b) Molový objem prehriatej pary a hustota:

$$v_{(g)} = \frac{8,314.750}{3.10^6} \frac{m^3}{mol} = 2,0785 \frac{m^3}{mol}$$

$$\varrho_{(g)} = \frac{92,141.10^{-3}}{2,0785.10^{-3}} \frac{kg}{m^3} = 44,33 \ kg/m^3$$

2. Uvažujeme s reálnym správaním sa pár. Výpočet vykonáme podľa generalizovaného kompresibilitného diagramu:

<u>Nasýtená para:</u> $T_r = \frac{566,55}{591,7} = 0,957$ z GKD kompresibilitný faktor je

$P_r = \frac{3.10^6}{4110.10^3} = 0,73$ $z = 0,57$

Molový objem a hustota:

$$v_{(g)} = \frac{zRT}{P} = \frac{0,57.8,314.566,55}{3.10^6} \frac{m^3}{mol} = 0,895.10^{-3} \frac{m^3}{mol}$$

$$\varrho_{(g)} = 102,95 \ kg/m^3$$

<u>Prehriata para:</u> $T_r = \frac{750}{591,7} = 1,268$ Z GKD odčítaný kompresibilitný faktor je

$P_r = 1,217$ $z = 0,86$

Molový objem a hustota:

$$v_{(g)} = \frac{0,86.8,314.750}{5.10^6} = 1,0725.10^{-3} \frac{m^3}{mol}$$

$$\varrho_{(g)} = \frac{92,141.10^{-3}}{1,0725.10^{-3}} = 85,91 \ kg/m^3$$

Molový objem kvapaliny niže teploty varu alebo pri teplote varu nevieme určiť touto metódou.

3. Uvažujeme s reálnym správaním sa pár. Výpočet vykonáme pomocou acentrického faktora ω.

Kompresibilitný faktor určíme z rovnice (3.36)

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

a) Vriaca kvapalina a nasýtená para

V tab. IV a V odčítame pre $P_r = 0,73$ hodnoty $z^{(o)}$ a $z^{(1)}$ pre nasýtenú paru a vriacu kvapalinu:

$$z^{(o)}_{(g)} = 0,572 \qquad z^{(1)}_{(g)} = -0,077$$

$$z_{(g)} = 0,572 + 0,257(-0,077) = 0,5522$$

$$z^{(o)}_{(\ell)} = 0,1322 \qquad z^{(1)}_{(\ell)} = -0,0488$$

$$z_{(\ell)} = 0,1322 + 0,257(-0,0488) = 0,1197$$

Molový objem a hustota:

$$v_{(g)} = \frac{0,5522.8,314.566,55}{3.10^6} = 0,867.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$$

$$\varphi_{(g)} = 106,27\ kg/m^3$$

$$v_{(\ell)} = \frac{0,1195.8,314.566,55}{3.10^6} = 0,18794.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$$

$$\rho_{(\ell)} = 490,27\ kg/m^3$$

b) Kvapalina pod teplotou varu

Z tab. IV a V pre $T_r = \frac{473,15}{591,7} = 0,8$ a $P_r = 0,73$ nájdeme $z^{(o)}$ a $z^{(1)}$. Práce s tabuľkami sme vysvetlili pri riešení príkladu 5.18.

$$z^{(o)}_{(\ell)} = 0,1194 \qquad z^{(1)}_{(\ell)} = -0,04823$$

$$z_{(\ell)} = 0,1194 + 0,025(-0,04823) = 0,1070$$

$$v_{(\ell)} = \frac{0,1070.8,314.473,15}{3.10^6} = 0,1403.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol}$$

$$\rho_{(\ell)} = 656,68\ kg/m^3$$

c) Prehriata para

Z tab. IV a V pre $T_r = \dfrac{750}{591,7} = 1,268$ a $P_r = 0,73$ nájdeme $z^{(o)}$ a $z^{(1)}$.

$z^{(o)}_{(g)} = 0,8754$ $\quad z^{(1)}_{(g)} = 0,0513$ $\quad z_{(g)} = 0,8754 + 0,257.0,0513 = 0,889$

$$v_{(g)} = \frac{0,889.8,314.750}{3.10^6}\ \frac{m^3}{mol} = 1,8469.10^{-3}\ \frac{m^3}{mol} \qquad \rho_{(g)} = 49,89\ kg/m^3$$

Porovnanie výsledkov uvádzame v tab. 5.9.

Tabuľka 5.9

	Výpočtová metóda		$z_{(g)}$	$z_{(\ell)}$	$\rho_{(g)}$	$\rho_{(\ell)}$
1.	Ideálny plyn	a)	1	nedef.	58,68	-
		b)	-	nedef.	-	-
		c)	1	-	44,33	-
2.	Reálna sústava	a)	0,57	nedef.	102,95	-
	GKD $z = f(T_r, P_r)$	b)	-	nedef.	-	-
		c)	0,86	-	85,91	-
3.	Reálna sústava	a)	0,5522	0,1197	106,27	490,27
	Lee-Kesler	b)	-	0,107	-	656,68
	$z = f(\omega, T_r, P_r)$	c)	0,889	-	49,89	-

Príklad 5.20

Hustota kvapalného toluénu pri tlaku 101,325 kPa a teplote 20 °C je 867 kg/m^3. Vypočítajte hustotu pri teplote 473,15 K a tlaku 3 MPa. Výpočet uskutočnite pomocou generalizovaného expanzného faktora $\mathcal{E}$.

Riešenie

Expanzný faktor $\mathcal{E}$ je funkciou T_r a P_r. V referenčnom stave (známa hodnota hustoty) vypočítame T_r a P_r a v grafe generalizovaného expanzného faktora určíme $\mathcal{E}_R$ (pozri obr. 5.12).

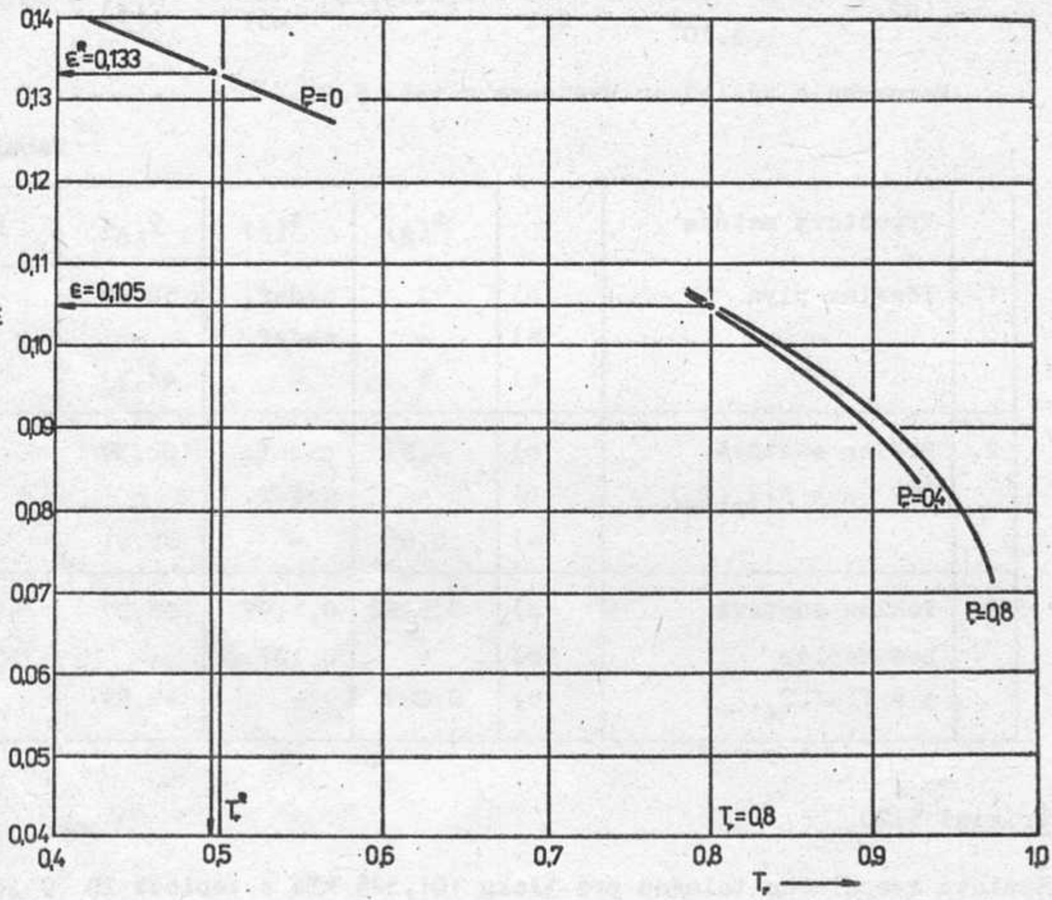
V referenčnom stave:

$$T_r^R = \frac{273,15 + 20}{591,7} = 0,495 \qquad P_r^R = \frac{101,325}{4110} = 0,02465$$

$$\mathcal{E}^R = 0,133$$

Pri $T_r = \dfrac{473,15}{591,7} = 0,8$ $\qquad P_r = \dfrac{3.10^6}{4110.10^3} = 0,73$ $\qquad \mathcal{E} = 0,105$

$$\varrho = \varrho^R . \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}R} = 867 . \frac{0,105}{0,133} = 684 \text{ kg/m}^3$$



Obr. 5.12

Úlohy

5.1 Aký je molový objem a hustota vzduchu pri normálnych podmienkach.
(ϱ = 1,2921 kg.m^{-3}; v = 22,41.10^{-3} m^3.mol^{-1})

5.2 Aký je molový objem a hustota vzduchu pri teplote 315 °C a tlaku 0,45 MPa.
(ϱ = 2,665 kg.m^{-3}; v = 10,87.10^{-3} m^3.mol^{-1})

5.3 Vypočítajte, aký tlak bude pri 25 °C v uzavretej nádobe objemu 1 l, ktorý obsahuje 20 g N_2.
(P = 1,7698 MPa)

5.4 Špecifický objem plynu v štandardných podmienkach je 0,56105 $m^3.kg^{-1}$. Vypočítajte molovú hmotnosť plynu.

(M_A = 39,948 kg/kmol)

5.5 V letnom období najvyššia teplota v plynojeme je 43 °C a najnižšia teplota v zime je -40 °C. Vypočítajte hmotnosť vodíka v plynojeme v zime a koľkokrát viac vodíka pojme plynojem v zime, keď objem plynojemu je 300 m^3 a tlak 105 kPa.

(m_{H_2} = 327,6 kg; 1,356 x)

5.6 Spaliny na začiatku dymového kanála majú teplotu 1200 °C a na konci 250 °C. Vypočítajte, koľkokrát sa zmenší objem plynu na konci kanála, ak tlak zostane nezmenený.

(V_1/V_2 = 2,816)

5.7 V autokláve pri 0 °C je plyn pod tlakom 3,4 kPa. Po ohriatí tlak plynu stúpne na 24 kPa. Vypočítajte teplotu plynu v autokláve.

(T = 1928,1 K)

5.8 Evakuovaná sklená banka má hmotnosť 27,9214 g. Po naplnení suchým vzduchom pri tlaku 0,1 MPa a teplote 25 °C stúpla hmotnosť na 28,0529 g. Keď za týchto podmienok namiesto vzduchu banku naplníme zmesou metánu a etánu, pričom hmotnosť bola 28,014 g; vypočítajte molový zlomok metánu v plynnej zmesi.

(y_{CH_4} = 0,6899)

5.9 Plyn obsahuje 52 mol. % H_2; 30 mol. % CO_2; 15 mol. % N_2 a 3 mol. % CO. Tlak plynu je 121,59 kPa a teplota 450 °C. Vypočítajte hustotu plynu pri daných podmienkach a porovnajte s hustotou plynu pri normálnych podmienkach.

(ϱ = 0,3902;. ϱ/ϱ_o = 0,45325)

5.10 V nádobe pri teplote 200 °C a tlaku 150 kPa je v objeme 4 m^3 plynný zmes O_2 a SO_2. Vypočítajte parciálny tlak O_2, keď hmotnosť SO_2 je 5 kg.

(P_{O_2} = 73,244 kPa)

5.11 Do absorpčnej kolóny vstupuje zmes plynov v množstve 2 m^3/min pri teplote 50 °C a tlaku 0,3 MPa. Vstupujúci plyn obsahuje 17,5 obj. % CO_2, 1,5 obj. % CO a zvyšok je vzduch. Vypočítajte hustotu plynu a parciálny tlak CO_2

(ϱ = 3,57 $kg.m^{-3}$; P_{CO_2} = 52,5 kPa)

5.12 Banka naplnená plynom objemu 50 ml a teploty 20 °C sa ohreje. Pritom časť plynov odchádza a zachytí sa v banke s vodou pri teplote 17,5 °C. Objem banky je 30 ml. Stav tlakomera je počas experimentu konštantný 97,3 kPa. Aká vysoká je konečná teplota plynu v ohrievanej banke? Parciálny tlak vodných pár pri 17,5 °C je 2 kPa.

5.13 Vlhký zemný plyn v množstve 500 m^3 má teplotu 21 °C, tlak 102 kPa a 80 % relatívnu vlhkosť. Vypočítajte objem suchého zemného plynu pri štandardných podmienkach.

($V = 458,4\ m^3$)

5.14 Vypočítajte tlak benzénu (C_6H_6), keď molový objem je 0,5 m^3/kmol a teplota plynu je 200 °C. Výpočet uskutočnite pomocou van der Waalsovej rovnice reálneho plynu. Výsledky porovnajte so správaním sa ideálneho plynu a vyjadrite odchýlku v %.

(P_{vdW} = 2,914 MPa; -63 %)

5.15 Vypočítajte tlak 10 molov oxidu siričitého (SO_2) pri teplote 50 °C, ktorý je v uzavretej nádobe objemu $50.10^{-3}\ m^3$. Výsledky porovnajte s tlakom, ktorý by mal SO_2, keby sa správal pri daných podmienkach ako ideálny plyn a vypočítajte odchýlku v %. Úlohu riešte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej stavovej rovnice reálneho plynu. $P_{vdW} = 516,18$ kPa $P_{RK} = 509,71$ kPa $P = 537,33$ kPa

5.16 V autokláve sa ohrieva NH_3 z teploty 137 °C na teplotu 210 °C. Aký bude konečný tlak, keď pred ohriatím bol 8,309 MPa? Úlohu riešte pomocou GKD.

(P = 11,84 MPa)

5.17 Na aký tlak treba stlačiť sírouhlík (C_2S) CS_2, aby jeho molový objem bol 0,125 m^3/kmol pri teplote 300 °C. Úlohu riešte pomocou GKD.

(P = 9,085 MPa)
11,4

5.18 Zmes plynov pozostáva z 22,5 mol. % metánu (CH_4), 15,8 mol. % etánu (C_2H_6), 30,6 mol % propánu (C_3H_8) a zvyšok je bután (C_4H_{10}). Pri teplote 350 K je molový objem 0,25 m^3/kmol. Vypočítajte tlak sústavy na základe:

1. rovnice ideálneho plynu,
2. van der Waalsovej rovnice,
3. Redlichovej-Kwongovej rovnice,
4. GKD pomocou kompresibilitných faktorov zložiek a pomocou pseudoredukovaných veličín.

(P_{*} = 11,64; P_{vdW} = 4,86; $P_{R.K.}$ = 4,7; P_{GKD1} = 8,49;
P_{GKD2} = 5,1 [MPa])

5.19 V nádobe objemu $58,72.10^{-3}$ m^3 je 1 kmol plynnej zmesi metánu (CH_4 = A) a vodíka (H_2 = B) pri teplote 0 °C. Vypočítajte tlak plynu, keď ~~31,1~~ 33,1 mol. % je CH_4 pomocou

1. rovnice ideálneho plynu,
2. van der Waalsovej rovnice.
3. Redlichovej-Kwongovej rovnice,
4. GKD.

Výsledky porovnajte s experimentálne zistenou hodnotou tlaku 50,6625 MPa.

(P_{*} = 38,675; P_{vdW} = 10,549; P_{RK} = 47,527; P_{GDK} = 54,283 [MPa])

5.20 Tlaková nádoba objemu 0,01 m^3 obsahuje 0,4 kg N_2. Na akú najvyššiu teplotu sa smie zohriať nádoba, keď povolený maximálny tlak je 10 MPa? Úlohu riešte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej stavovej rovnice reálneho plynu.

(T_{vdW} = 818,2 K; T_{RK} = ~~853,3~~ K)
818,7

5.21 Aká je teplota plynného metánu (CH_4), keď 10 mol CH_4 pri tlaku 15 MPa má objem 5.10^{-3} m^3. Výpočet urobte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej rovnice.

(T_{vdW} = 875,2 K; T_{RK} = 871,5 K)

5.22 V nádobe objemu 50.10^{-3} m^3 je 2 kg NO. Na akú maximálnu teplotu možno zohriať nádobu, keď bola skúšaná na

a) 5 MPa,
b) 10 MPa:

Úlohu riešte pomocou GKD.
(T_a = 213,3 K; T_b = 365,4 K)
451,1 K 859,3 K

5.23 Pri akej teplote bude molový objem plynnej zmesi so zložením 33 mol. % NH_3 a 67 mol. % H_2 pri tlaku 5,573 MPa rovný 0,2 m^3/kmol? Úlohu riešte pomocou GKD.
(T = 184,3 K)

5.24 Na akú teplotu možno zohriať etán o molovom objeme 0,4009 m^3/kmol, keď nádoba je dimenzovaná na tlak 7,6 MPa. Úlohu riešte pomocou GDK.

T = 440 K)

5.25 Molový objem plynnej zmesi obsahujúcej 50 mol. % O_2 a 50 mol. % N_2 je 0,05 m^3/kmol pri tlaku 24,825 MPa. Vypočítajte teplotu plynu. Riešte pomocou GDK.

(T = 182 K)

5.26 Pri akej teplote bude mať zmes 50 mol. % vodíka a 50 mol. % dusíka stlačená na tlak 10 MPa molový objem 0,5 m^3/kmol? Úlohu riešte pomocou stavovej rovnice:

1. ideálneho plynu,
2. van der Waalsovej,
3. Redlichovej-Kwongovej,
4. GKD.

(T_{*} = 601,4; T_{vdW} = 602,4; T_{RK} = 583 ; T_{GKD} = 611 [K])

5.27 Aké maximálne množstvo CO_2 je v oceľovej fľaši objemu 0,05 m^3 pri teplote 50 °C a tlaku 25 MPa? Výpočet urobte pomocou van der Waalsovej stavovej rovnice reálneho plynu.

(m = 27,02 kg)

5.28 Vypočítajte hustotu etylénu pri teplote 298,15 K a tlaku 2 MPa. Výpočet uskutočnite pomocou rovnice:

a) ideálneho plynu,
b) van der Waalsovej,
c) Redlichovej-Kwongovej.

(ρ_{*} = 22,63 kg/m^3; ρ_{vdW} = 25,49 kg/m^3; ρ_{RK} = 25,86 kg/m^3)

5.29 Vypočítajte objem 150 kg n-propánu (C_3H_8) pri teplote 0 °C a tlaku 35 MPa. Výpočet uskutočnite nasledujúcimi metódami:

a) stavová rovnica ideálneho plynu,
b) van der Waalsova rovnica,
c) Redlichova-Kwongova rovnica,
d) Leeho-Keslerova rovnica.

(V_{*} = 0,2207; V_{vdW} = 0,35357; V_{RK} = 0,27105; V_{LK} = 0,2643 [m^3])

5.30 Aký objem má 150 kg N_2, ktorý je pod tlakom 30 MPa pri teplote 20 °C. Na výpočet objemu použite van der Waalsovu a Redlichovu-Kwongovu stavovú rovnicu reálneho plynu. Výsledky porovnajte s objemom ideálneho plynu.

(V_{*} = 0,435 m^3; V_{vdW} = 0,4865 m^3; V_{RK} = 0,481 m^3)

5.31 Vypočítajte hustotu chloridu uhličitého (CCl_4) pri teplote 300 °C a tlaku 3 MPa. Úlohu riešte pomocou stavových rovníc reálneho plynu (vdW, R-K).

(ρ_{vdW} = 124,6 kg/m^3; ρ_{RK} = 127,8 kg/m^3)

5.32 Aký objem má 0,5 kg CO pri teplote -50 °C a tlaku 5 MPa? Úlohu riešte pomocou GKD.

(V = 6,36.10^{-3} m^3; z = 0,96)

nestovho...

5.33 Vypočítajte hustotu CO_2 pri tlaku 10,1325 MPa a teplote 100 °C. Úlohu riešte pomocou GKD.

(ϱ = 194,4 kg/m^3)

5.34 Aký bude molový objem amoniaku (NH_3) pri teplote 300 °C a tlaku 20 MPa. Úlohu riešte pomocou GKD.

($v = 1{,}907.10^{-4}$ m^3/mol)

5.35 Vypočítajte molový objem plynnej zmesi so zložením: 31,5 mol. % H_2, 35,2 mol. % N_2 a zvyšok je NH_3 pri 20 °C a tlaku 40,532 MPa. Úlohu riešte pomocou GKD.

($v = 5{,}95.10^{-5}$ m^3/mol)

5.36 Plynná zmes so zložením: 75 mol. % CH_4 a 25 mol. % N_2 je pod tlakom 30 MPa pri teplote 95 °C. Vypočítajte molový objem zmesi pomocou GKD.

($v \doteq 10{,}6.10^{-5}$ m^3/mol)

5.37 Zmes CH_4 a C_2H_6 je stlačená na tlak 3 MPa pri teplote 50 °C. Aký je objem plynnej zmesi, keď hmotnosť CH_4 je 6 kg a C_2H_6 je 4 kg? Úlohu riešte pomocou Redlichovej-Kwongovej rovnice.

($v_{RK} = 0{,}392$ m^3)

5.38 Vypočítajte hustotu nasýtenej pary a vriacej kvapaliny n-butánu (C_4H_{10}) pri normálnom tlaku a teplote -0,5 °C. Výpočet uskutočnite pomocou spresneného výpočtu teorémy kprešpondujúcich stavov.

($\varrho^{(\ell)}_{L-K} = 607{,}62$ kg/m^3; $\varrho^{(g)}_{L-K} = 2{,}74$ kg/m^3)

5.39 Na základe spresneného výpočtu podľa teorémy korešpondujúcich stavov určite molový objem o-xylénu (C_8H_{10}) vo forme vriacej kvapaliny a nasýtenej pary pri tlaku 2 MPa. (Zodpovedajúca rovnovážna teplota je 308,39 °C.)

($v^{(\ell)} = 1{,}9369.10^{-4}$ m^3/mol; $v^{(g)} = 1{,}5803.10^{-3}$ m^3/mol)

5.40 Vypočítajte hustotu prehriatej pary o-xylénu pri tlaku 2 MPa a 500 °C. Úlohu riešte Leeho-Keslerovou metódou.

(ϱ = 36,37 kg/m^3)

5.41 Aká je hustota prehriatej pary o-xylénu pri tlaku 150 kPa a teplote 180 °C? Úlohu riešte:

a) metódou kritického kompresibilitného faktora,

b) metódou acentrického faktora (Lee-Kesler).

($\varrho^{(\ell)} = 5{,}71$ kg/m^3; $\varrho^{(g)} = 4{,}44$ kg/m^3)

5.42 Na základe spresneného výpočtu podľa teorémy korešpondujúcich stavov vypočítajte hustotu kvapalného o-xylénu pri teplote varu; P = 2 MPa, t = 200 °C.

($\rho^{(\ell)}$ = 690,4 kg/m^3)

5.43 Vypočítajte hustotu kvapalného anilínu (C_6H_7H) pri 100 °C a tlaku 1,0133 MPa.

(ρ = 964,2 kg/m^3)

5.44 Vypočítajte molový objem látky i pri teplote t a tlaku P Leeho-Keslerovou metódou. Výsledky výpočtu porovnajte s vypočítanými hodnotami získanými z experimentálnych údajov, ktoré sú zapísané v tabuľke ako podiel P_v/Po_{vo} = f(T, P).

Rozdelenie:

Látka i	N_2	O_2	H_2	CO	NH_5	CH_4	C_2H_4	C_2H_2
t [°C]	-25	+50	-100	200	100	150	100	0
P [atm]	20	10	40	30	20	40	50	10
Pv/P_ov_o	0,8940	1,1796	0,6513	1,7995	1,252	1,5345	1,1920	0,9194

Výsledky:	N_2	O_2	H_2	CO	NH_3	CH_4	C_2H_4	C_2H_2
v [m^3/kmol]	1,0019	2,6351	0,38649	1,3077	1,3927	0,8572	0,52564	2,033
%	0,05	-0,33	5,58	-0,52	-0,74	-0,3	-1,6	-1,4