

6. Výpočet termodynamických funkcií a aplikácia prvého zákona termodynamiky na fyzikálne procesy bez fázovej premeny

V tejto kapitole sú uvedené niektoré aplikácie prvého zákona termodynamiky na fyzikálne deje, ktoré sa uskutočňujú termodynamicky vratne, prípadne nevratne.

1. Uzavretý systém

Pre uzavretý systém je matematická formulácia prvého termodynamického zákona vyjadrená rovnicou

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (6.1)$$

kde Q je teplo, ktoré sústava vymení s okolím konduktívne, t.j. vedením cez hranicu (stenu zariadenia),

A - práca, ktorú sústava vymení s okolím.

V uzavretom systéme budeme uvažovať iba s objemovou prácou, ktorú sústava odovzdá okoliu alebo prijme od okolia

$$\delta A = -PdV \quad (6.2)$$

Zmena vnútornej energie v závislosti od objemu a teploty sústavy pri konštantnom zložení je daná ako úplný diferenciál funkcie $U = f(T, V)$

$$dU = \sum_i n_i c_{vi} dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (6.3)$$

prípadne ako zmena molovej vnútornej energie

$$du = \sum_i y_i c_{vi} dT + P \left[T \cdot \beta_v - 1 \right] dv \quad (6.4)$$

kde $\beta_v = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T$ je izochorický súčiniteľ rozpínavosti. (6.5)

Molovú tepelnú kapacitu pri konštantnom objeme v závislosti od teploty možno vyjadriť vzťahom

$$c_{vi}^0 = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (6.6)$$

Závislosť zmeny c_v od objemu sústavy možno opísať diferenciálnou rovnicou

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v \quad (6.7)$$

c_v pri inom molovom objeme ako v_0 možno určiť zo vzťahu

$$c_{v1} = c_v^0 + \Delta c_v \quad (6.8)$$

kde
$$\Delta c_v = \int_{v_0}^{v_1} T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_v dv \quad (6.9)$$

2. Otvorený systém

Cez hranice otvoreného systému dochádza k výmene látky, a preto okrem konduktívnej výmeny energie nastáva aj konvektívna výmena energie cez otvory na hraniciach systému. Pre ustálený prietokový systém matematická formulácia prvého termodynamického zákona je

$$\Delta E = Q + A \quad (6.10)$$

kde ΔE je zmena energie sústavy, ktorá je daná súčtom zmien rôznych druhov energie

$$\Delta E = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p \quad (6.11)$$

Ak zmenu kinetickej a potenciálnej energie v sústave možno zanedbať, potom

$$\Delta H = Q + A \quad (6.12)$$

Ak sa medzi systémom a okolím nevymieňa práca, potom

$$\Delta H = Q \quad (6.13)$$

Zmenu entalpie od teploty a tlaku sústavy pri konštantnom zložení možno vyjadriť vzťahom

$$dH = \sum_i n_i c_{pi}^0 dT + v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP \quad (6.14)$$

prípadne

$$dh = \sum_i y_i c_{pi}^0 dT + v [1 - T \alpha_p] dP \quad (6.15)$$

kde α_p je izobarický súčiniteľ objemovej rozťažnosti (koeficient tepelnej rozťažnosti) a rovná sa

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (6.16)$$

Závislosť molovej tepelnej kapacity c_p od teploty a tlaku možno vyjadriť nasledujúcimi rovnicami

$$c_{pi}^0 = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (6.17)$$

Konštanty a_i, b_i, c_i, d_i sú pre čisté látky tabelované.

$$c_{p1} = c_p^0 + \Delta c_p \quad (6.18)$$

$$\text{kde } \Delta c_p = - \int_{P_0}^{P_1} T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (6.19)$$

Vzťah medzi molovou tepelnou kapacitou za stáleho tlaku a stáleho objemu možno určiť z rovnice

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (6.20)$$

prípadne

$$c_v = c_p - \frac{TV \alpha_p^2}{\beta_T} \quad (6.21)$$

kde β_T je koeficient izotermickej stlačiteľnosti a rovná sa

$$\beta_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (6.22)$$

Pri adiabatickej voľnej expanzii (škrtení) zmenu teploty sústavy od tlaku možno určiť zo vzťahu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v}{c_p} = \mu \quad (6.23)$$

kde μ je Jouleov-Kelvinov (Thomsonov) koeficient.

Pre výpočet zmeny vnútornej energie, entalpie a entropie pri vysokých tlakoch možno využiť výpočet pomocou izotermickej odchýlky vnútornej energie, entalpie a entropie.

Izotermickú odchýlku vnútornej energie, entalpie a entropie udávajú nasledujúce vzťahy:

$$\Delta u = u - u^0 = - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \quad (6.24)$$

$$\Delta h = h - h^0 = - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + P \cdot v - R \cdot T \quad (6.25)$$

$$\Delta s = s - s^0 = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v^0} \quad (6.26)$$

Zmenu entalpie a entropie možno vypočítať pomocou Leeho a Keslerových vzťahov:

$$\frac{h^{\circ} - h}{RT_k} = \left(\frac{h^{\circ} - h}{R - T_k} \right)^{(o)} + \omega \left(\frac{h^{\circ} - h}{RT_k} \right)^{(1)} \quad (6.27)$$

$$\frac{s^{\circ} - s}{R} = - \ln \frac{P_o}{P} + \left(\frac{s^{\circ} - s}{R} \right)^{(o)} + \omega \left(\frac{s^{\circ} - s}{R} \right)^{(1)} \quad (6.28)$$

kde ω je acentrický faktor uvedený v tabuľkách.

Hodnoty funkcie $\left(\frac{h^{\circ} - h}{R T_k} \right)^{(o)}$; $\left(\frac{h^{\circ} - h}{R T_k} \right)^{(1)}$; $\left(\frac{s^{\circ} - s}{R} \right)^{(o)}$; $\left(\frac{s^{\circ} - s}{R} \right)^{(1)}$ sú uvedené v tabuľkách v závislosti od T_r a P_r .

Príklad 6.1

Vypočítajte prácu, ktorú vykoná 1 kmol ideálneho plynu pri expanzii z tlaku 1; 10 a 50 MPa na 0,1 MPa a začiatočnej teploty 20 °C. Expanzia sa uskutočňuje:

- izotermicky vratne,
- izotermicky nevratne proti konštantnému tlaku

$$P_o = 101,325 \text{ kPa,}$$

- adiabaticky vratne,
- adiabaticky nevratne proti konštantnému tlaku

$$P_o = 101,325 \text{ kPa.}$$

Riešenie

Expanzia ideálneho plynu sa uskutočňuje v uzavretej sústave, v ktorej časť hranice sústavy - piest - je pohyblivá, čo umožňuje výmenu objemovej práce medzi sústavou a okolím. Pri výpočte objemovej práce predpokladáme, že medzi piestom a stenou valca nie je žiadne trenie a kinetická energia piesta je pri posúvaní zanedbateľná.

Z prvého zákona termodynamiky (6.1) objemová práca je

$$\delta A = dU - \delta Q \quad (a)$$

- Ak expanzia (prípadne kompresia) je izotermická, potom zmena vnútornej energie dU podľa rovnice (6.3) je

$$dU = \sum_1 n_i c_{v_i} dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (a)$$

Ak sa zmena U uskutočňuje izotermicky ($T = \text{const}$) a pracovná látka v sústave je ideálny plyn, potom zmena vnútornej energie sa rovná nule, t.j.

$$dU = 0 \quad [T, \kappa]$$

Objemová práca za týchto podmienok je

$$\delta A = -p dV = \delta Q \quad (b)$$

2. Ak expanzia (prípadne kompresia) sa uskutočňuje adiabaticky, t.j. keď $Q = 0$, potom objemová práca je rovná zmene vnútornej energie

$$\delta A = -p dV = dU \quad (c)$$

V prípade termodynamicky vratnej expanzie (kompresie) rozdiel medzi tlakom vo valci a tlakom na vonkajšiu stranu piesta je rozdielny iba o diferenciál tlaku, a preto do rovníc (b) a (c) možno dosadiť tlak, ktorý je vo valci. Pri nevratnej expanzii za tlak v rovniciach (b), (c) treba dosadiť tlak na vonkajšej stene piesta, t.j. tlak, oproti ktorému sa uskutočňuje expanzia.

a) Výpočet objemovej práce pri izotermickej vratnej expanzii ideálneho plynu

Plyn expanduje zo začiatočného stavu (P_1, V_1) na konečný stav (P_2, V_2), pritom sústava odovzdá okoliu objemovú prácu

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \sum_i n_i RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = - \sum_i n_i RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (d)$$

Zo stavovej rovnice ideálneho plynu možno vyjadriť:

$$P dV + V dP = 0 \quad [T]$$

a potom

$$A = \int_{P_1}^{P_2} V dP = \sum_i n_i RT_1 \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP = \sum_i n_i RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (e)$$

Vyčíslenie:

$$a) A = 1 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293,15 \ln \frac{0,1}{1,0} \text{ J} = -5,612 \cdot 10^6 \text{ J} = -5,612 \text{ MJ}$$

$$A = 1 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293,15 \ln \frac{0,1}{10} \text{ J} = -1,1224 \cdot 10^7 \text{ J} = -11,224 \text{ MJ}$$

$$A = 1 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293,15 \ln \frac{0,1}{50} \text{ J} = -1,5147 \cdot 10^7 \text{ J} = -15,147 \text{ MJ}$$

Aby sa expanzia uskutočnila izotermicky [$T_1 = 293,15 \text{ K}$], do valca treba cez stenu dodať teplo:

$$Q = -A = 5,61 \text{ MPa}$$

$$Q = -A = 11,224 \text{ MJ}$$

$$Q = -A = 15,14 \text{ MJ}$$

b) Výpočet objemovej práce pri nevratnej izotermickej expanzii

Podľa zadania vonkajší tlak $P_0 = \text{const}$. Objemová práca v danom prípade je

$$A = -Q = -P_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_0 (V_2 - V_1)$$

kde V_2, V_1 je objem plynu vo valci na začiatku, prípadne na konci expanzie.

Ak objem plynu vyjadríme pomocou rovnice ideálneho plynu, potom dostaneme:

$$A = -Q = -P_0 \sum_i n_i RT_1 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$$

Vyčíslenie:

$$A = -101,325 \cdot 10^3 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293,15 \left(\frac{1}{0,1 \cdot 10^6} - \frac{1}{10^6} \right) \text{ J} = -2,2226 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$A = -2,4695 \cdot 10^{11} \left(\frac{1}{0,1 \cdot 10^6} - \frac{1}{10 \cdot 10^6} \right) \text{ J} = -2,4445 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$A = -2,4695 \cdot 10^{11} \left(\frac{1}{0,1 \cdot 10^6} - \frac{1}{50 \cdot 10^6} \right) \text{ J} = -2,4645 \cdot 10^6 \text{ J}$$

c) Výpočet objemovej práce pri vratnej adiabetickej expanzii a zmene teploty plynu

Objemovú prácu určíme z rovnice (c)

$$\delta A = -P dV = dU$$

Pri adiabetickej expanzii dochádza aj k zmene teploty sústavy. Túto zmenu vypočítame z rovnice

$$dU - \delta A = C_V dT + P dV = 0$$

Tlak vyjadríme pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu a zohľadníme vzťah

$$\sum_i n_i R = C_P - C_V \quad [^*]$$

potom po separácii premenných dostaneme:

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_P - C_V) \frac{dV}{V} = 0$$

Po zavedení Poissonovej konštanty $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ diferenciálna rovnica bude v tvare

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

Riešenie diferenciálnej rovnice pri konštantnom γ je

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V$$

alebo $T V^{(\gamma-1)} = \text{const}$

Túto rovnicu možno upraviť na tvar

$$TP \frac{\gamma-1}{\gamma} = \text{const}, \quad \text{prípadne} \quad P V^\gamma = \text{const}$$

Objemová práca pri adiabatickej vratnej expanzii bude

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^\gamma} \cdot dV = - \frac{\text{const}}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

Ak za konštantu dosadíme $P_1 V_1^\gamma$, po úprave dostaneme:

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

Obdobne možno odvodiť vzťah

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = \frac{\sum_i n_i R T_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

Vyčíslenie:

Tepelná kapacita jednotómového plynu pri konštantnom objeme je

$$C_v = \frac{3}{2} \sum_i n_i R$$

a preto

$$\gamma - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{\sum_i n_i R}{\frac{3}{2} \sum_i n_i R} = \frac{2}{3}$$

$$\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{C_p - C_v}{C_p} = \frac{\sum_i n_i R}{\sum_i n_i R + C_v} = \frac{\sum_i n_i R}{\sum_i n_i R + \frac{3}{2} \sum_i n_i R} = \frac{2}{5}$$

Objemová práca

$$A = \frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{2} \cdot 3 \left[\left(\frac{0,1}{1} \right)^{\frac{2}{5}} - 1 \right] \quad J = -2,20 \cdot 10^6 \quad J = -2,200 \text{ MJ}$$

$$A = 3,6559 \cdot 10^6 \left[\left(\frac{0,1}{10} \right)^{\frac{2}{5}} - 1 \right] \quad J = -3,076 \cdot 10^6 \quad J = -3,076 \text{ MJ}$$

$$A = 3,6559 \cdot 10^6 \left[\left(\frac{0,1}{50} \right)^{\frac{2}{5}} - 1 \right] \quad J = -3,352 \cdot 10^6 \quad J = -3,352 \text{ MJ}$$

Teplota plynu po expanzii z tlaku P_1 na P_2 bude

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 293,15 \cdot \left(\frac{0,1}{1} \right)^{\frac{2}{5}} \quad K = 116,71 \text{ K}$$

$$T_2 = 293,15 \cdot \left(\frac{0,1}{10} \right)^{\frac{2}{5}} \quad K = 44,46 \text{ K}$$

$$T_2 = 293,15 \cdot \left(\frac{0,1}{50} \right)^{\frac{2}{5}} \quad K = 24,41 \text{ K}$$

Vykonanú prácu možno vypočítať aj zo vzťahu

$$dA = dU = C_v dT$$

$$A = \int_{T_1}^{T_2} \frac{3}{2} \sum_1 n_i R dT = \frac{3}{2} \sum_1 n_i R (T_2 - T_1) =$$

napr. pre expanziu z 10 MPa na 0,1 MPa bude

$$A = \frac{3}{2} \cdot 10^3 \cdot 8,314 (44,46 - 293,15) \text{ J} = -3,076 \cdot 10^6 \text{ J} = -3,076 \text{ MJ}$$

Z výpočtu vidieť, že práca vykonaná sústavou sa uskutoční na úkor zmeny vnútornej energie sústavy. Pri výpočte pritom nemusíme poznať cestu, po ktorej sústava zmenila svoj stav z východiskového do konečného. Zmena vnútornej energie (podobne ako všetkých stavových funkcií) je závislá iba od podmienok konečného a východiskového stavu.

d) Výpočet objemovej práce a teploty pri nevratnej adiabatickej expanzii

Pre nevratnú adiabatickú expanziu platí:

$$dA = -P_0 dV = C_V dT$$

a po integrácii

$$A = -P_0(V_2 - V_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Po dosadení za V_2 a V_1 zo stavovej rovnice ideálneho plynu

$$A = -P_0 \sum_i n_i R \left(\frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1} \right) = C_V(T_2 - T_1)$$

Teplota plynu vo valci po adiabatickej nevratnej expanzii bude

$$T_2 = T_1 \left[\frac{\sum_i n_i R \frac{P_0}{P_1} + C_V}{\sum_i n_i R \frac{P_0}{P_2} + C_V} \right]$$

Po dosadení za $C_V = \sum_i n_i R \cdot \frac{3}{2}$

$$T_2 = T_1 \left[\frac{\frac{P_0}{P_1} + \frac{3}{2}}{\frac{P_0}{P_2} + \frac{3}{2}} \right]$$

Vyčíslenie:

$$T_2 = 293,15 \cdot \frac{\frac{0,101325}{1} + \frac{3}{2}}{\frac{0,101325}{0,1} + \frac{3}{2}} = 186,78 \text{ K}$$

$$T_2 = 293,15 \cdot \frac{\frac{0,101325}{10} + \frac{3}{2}}{2,51325} = 176,14 \text{ K}$$

$$T_2 = 293,15 \cdot \frac{\frac{0,101325}{50} + \frac{3}{2}}{2,51325} = 175,20 \text{ K}$$

$$A = -101,325 \cdot 10^3 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \left(\frac{186,78}{0,1 \cdot 10^6} - \frac{293,15}{1 \cdot 10^6} \right) = -1,326 \cdot 10^6 \text{ J} = -1,327 \text{ MJ}$$

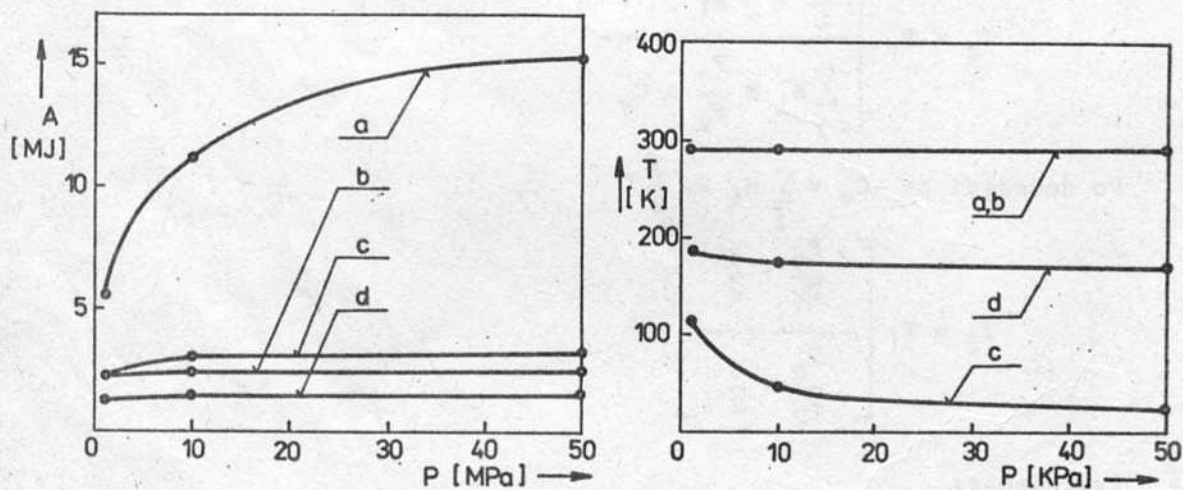
$$A = -8,424 \cdot 10^8 \left(\frac{176,14}{0,1 \cdot 10^6} - \frac{293,15}{10 \cdot 10^6} \right) = -1,4591 \cdot 10^6 \text{ J} = -1,459 \text{ MJ}$$

$$A = -8,424 \cdot 10^8 \left(\frac{175,20}{0,1 \cdot 10^6} - \frac{293,15}{50 \cdot 10^6} \right) = -1,4718 \cdot 10^6 \text{ J} = -1,471 \text{ MJ}$$

Skúška výpočtu:

$$A = C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \sum n_i R(T_2 - T_1) = 1,5 \cdot 10^3 \cdot 8,314(186,78 - 293,15)$$

- a) $A = -1,326 \text{ MJ}$ 0,08 % chyba
 b) $A = -1,459 \text{ MJ}$ 0,0 % chyba
 c) $A = -1,471 \text{ MJ}$ 0,0 % chyba



Obr. 6.1

Na obr. 6.1 je zakreslená závislosť zmeny objemovej práce a teploty od počiatočného tlaku. Z obrázka vidieť, že maximálna objemová práca, ktorú sústava vykoná na okolí, je pri izotermickej vratnej expanzii. Každá ďalšia expanzia má nižšiu prácu, pričom najmenšia je pri adiabatickej nevratnej expanzii.

Pokles teploty plynu vo valci pri expanzii je najväčší pri adiabatickej vratnej expanzii.

Príklad 6.2

Vypočítajte minimálnu objemovú prácu, ktorú treba vynaložiť na kompresiu 1 kmol CO_2 pri konštantnej teplote $31,1 \text{ }^\circ\text{C}$ z tlaku 30 MPa na tlak 50 MPa. Na výpočet použite generalizovaný kompresibilitný diagram.

Riešenie

Pri kompresii plynu minimálna objemová práca je pri vratnej kompresii. Vratnú izotermickú prácu vypočítame z rovnice (6.2)

$$dA = -P dV \quad (a)$$

Použijeme stavovú rovnicu reálneho plynu, ktorá je vyjadrená pomocou kompresibilitného faktora

$$PV = znRT \quad (b)$$

Pri stálej teplote derivácia danej funkcie je

$$d(PV) = V dP + P dV = 0 \quad (c)$$

a preto

$$dA = V dP \quad (d)$$

Objem reálneho plynu možno vyjadriť z rovnice (b) a izotermická vratná práca potom je

$$A = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{z}{P} dP \quad (e)$$

Kompresibilitný faktor z pri stálej teplote je funkciou iba redukovaného tlaku. Túto funkciu určíme pomocou generalizovaného kompresibilitného diagramu.

Vyčíslenie:

Kritické veličiny CO_2 sú: $T_k = 304,2 \text{ K}$; $P_k = 7380 \text{ kPa}$

Redukované veličiny pre začiatočný a konečný stav kompresie

$$T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{304,35}{304,2} \doteq 1,00 = \text{const}$$

$$P_{r1} = \frac{P_1}{P_k} = \frac{30 \cdot 10^6}{7380 \cdot 10^3} = 4,07; \quad P_{r2} = \frac{P_2}{P_k} = \frac{50 \cdot 10^6}{7380 \cdot 10^3} = 6,78$$

Začiatočný a konečný stav plynu si vyznačíme v kompresibilitnom diagrame. Pre $T_r = 1$ v rozsahu vypočítaných redukovaných tlakov zmena kompresibilitného faktora z v logaritmických súradniciach je lineárna, a preto možno pre závislosť z od P_r použiť funkciu

$$\log z = A \log P_r + B \quad (f) \quad [T_r = 1]$$

kde A , B sú konštanty, ktoré určíme z podmienok na začiatku a na konci kompresie,

$$\text{Z G.K.D. pre } T_r = 1; \quad P_r = 4; \quad z = 0,56; \quad P_r = 7; \quad z = 0,88$$

Za P_r a z dosadíme do rovnice (f) a jej riešením určíme neznáme konštanty A a B .

$$\begin{aligned} \log 0,56 &= A \log 4 + B \\ \log 0,88 &= A \log 7 + B \end{aligned} \implies \begin{aligned} A &= 0,80767 \\ B &= -0,73808 \end{aligned}$$

Závislosť kompresibilitného faktora z od redukovaného tlaku P_r potom je

$$\log z = 0,80767 \log P_r - 0,73808$$

prípadne

$$\log z = 0,80767 \log P_r + \log 0,18278$$

alebo

$$z = 0,18278 \cdot P_r^{0,80767} \quad [T_r = 1]$$

Teraz už možno dosadiť za kompresibilitný faktor do rovnice (e)

$$A = n R T \int_{P_1}^{P_2} 0,18278 \left(\frac{P}{P_k} \right)^{0,80767} \cdot \frac{1}{P} dP = \frac{n R T \cdot 0,18276}{P_k^{0,80767}} \int_{P_1}^{P_2} P^{-0,19233} dP$$

Po integrácii a úprave dostaneme vzťah pre výpočet vratnej izotermickej objemovej práce

$$A = \frac{n R T \cdot 0,18276}{0,80767} \left(P_{r2}^{0,80767} - P_{r1}^{0,80767} \right)$$

t.j.

$$A = \frac{10^3 \cdot 8,314 \cdot 304,35 \cdot 0,18276}{0,80767} (6,78^{0,80767} - 4,07^{0,80767}) \text{ J}$$

$$\underline{\underline{A = 0,9075 \cdot 10^6 \text{ J}}}$$

Ak budeme uvažovať s ideálnym správaním sa plynu pri kompresii, potom objemová práca pri vratnej izotermickej kompresii je

$$A = n R T \ln \frac{P_2}{P_1} = 10^3 \cdot 8,314 \cdot 304,35 \ln \frac{50}{30} = 1,2926 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$A = 1,2926 \text{ MJ} \quad [n, T]$$

Výsledok: Minimálna práca pri kompresii CO_2 je izotermickej vratná práca

$$A = 0,9075 \text{ MJ.}$$

Príklad 6.3

V autokláve objemu 10 m^3 je dusík pri tlaku $101,352 \text{ kPa}$ a teplote $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Po dodaní tepla sa teplota zvýši na $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítajte:

- a) teplo, ktoré treba dodať do sústavy,
- b) tlak plynu pri 200 °C,
- c) zmenu vnútornej energie plynu,
- d) zmenu entalpie plynu,
- e) zmenu entropie plynu.

Pri výpočte použite van der Waalsovú rovnicu reálneho plynu. Výsledky porovnajte s podmienkami, keď sa plyn správa stavovo ideálne.

Riešenie

a) Výpočet tepla

Autokláv je nádoba, ktorá je uzavretá, takže má stály objem. Pri ohrievaní plynu v autokláve je objemová práca nulová. Teplo vypočítame riešením rovnice, ktorá vyplýva z 1. zákona termodynamiky

$$dU = \delta Q \quad [V]$$

Po integrácii

$$Q = \Delta U \quad (a)$$

Zmena vnútornej energie plynu sa rovná teplu, ktoré musíme dodať cez stenu autoklávu do sústavy. Pri konštantnom zložení zmena vnútornej energie je daná rovnicou (6.4)

$$dU = n c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV = n c_v dT \quad [V] \quad (b)$$

Molovú tepelnú kapacitu pri konštantnom objeme určíme z molovej tepelnej kapacity pri konštantnom tlaku podľa vzťahu (6.20)

$$c_v = c_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (c)$$

Stav reálneho plynu opíšeme pomocou van der Waalsovej stavovej rovnice

$$\left(P + \frac{a_w}{v^2} \right) (v - b_w) = RT$$

a príslušné parciálne derivácie sú potom nasledujúce:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{v - b_w} - \frac{2 a_w}{v^2} - \frac{2 a_w \cdot b_w}{v^3}} \quad (d); \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b_w} \quad (e)$$

Po dosadení za parciálne derivácie do rovnice (c) a úprave dostaneme:

$$c_v = c_p - \frac{RT}{T - \frac{2 a_w(v - b_w)}{K v^2} + \frac{2 a_w b_w(v - b_w)}{v^3}}$$

Závislosť molovej tepelnej kapacity pri konštantnom objeme potom je

$$c_{v_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 - \frac{RT}{T + k}$$

kde

$$k = \frac{2 a_w(v - b_w)}{R} \left[\frac{b_w}{v^3} - \frac{1}{v^2} \right] \quad (f)$$

Teplo dodané do sústavy sa rovná zmene vnútornej energie, ktorú vypočítame z rovnice (a)

$$Q = n \Delta u = n \int_{T_1}^{T_2} \left[a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 - \frac{RT}{T + k} \right] dT$$

Riešenie po integrácii

$$Q = n \left\{ \left[a_i(T_2 - T_1) + \frac{b_i}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c_i}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right] - \left[R(T_2 - T_1) - Rk \cdot \ln \frac{T_2 + k}{T_1 + k} \right] \right\} \quad (g)$$

V autokláve pri teplote 0 °C, Tlaku 101,325 kPa a objeme 10 m³ je (za predpokladu ideálneho správania) látkové množstvo

$$n = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{101,325 \cdot 10^3 \cdot 10}{8,314 \cdot 273,15} = 446,2 \text{ mol}$$

Molový objem bude

$$v = \frac{V}{n} = \frac{10}{446,2} = 2,241 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Pre N₂ je $c_p = 31,15 - 1,357 \cdot 10^{-2} T + 26,79 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,689 \cdot 10^{-9} T^3$

Konštanty van der Waalsovej rovnice pre N₂ sú:

$$a_w = 136,59 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^2/\text{mol}^2$$

$$b_w = 3,8505 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Konštantu k vypočítame z rovnice (f)

$$k = \frac{2,136,59 \cdot 10^{-3} \cdot 2,241 \cdot 10^{-2} - 3,8505 \cdot 10^{-5}}{8,314} \left[\frac{3,8505 \cdot 10^{-5}}{(2,241 \cdot 10^{-2})^3} - \frac{1}{(2,241 \cdot 10^{-2})^2} \right]$$

$$k = -1,4612$$

Dodané teplo podľa rovnice (g) bude

$$Q = 446,2 \left\{ \left[31,15(473,15 - 273,15) - \frac{1,357 \cdot 10^{-2}}{2} (473,15^2 - 273,15^2) + \frac{26,79 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (473,15^3 - 273,15^3) - \frac{11,681 \cdot 10^{-9}}{4} (473,15^4 - 273,15^4) \right] - 8,314(473,15 - 273,15) + (-8,314) 1,4612 \cdot \ln \frac{473,15 + 1,46}{273,15 + 1,46} \right\} =$$

$$= 1,8658 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$Q = 1,8658 \text{ MJ}$$

Pre ideálny plyn je $C_v = C_p - R$, takže dodané teplo bude

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} (C_p - R) dT$$

$$= n a_1 (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) + \frac{d}{4} (T_2^4 - T_1^4) - R(T_2 - T_1) =$$

$$= 446,2 [5851,08 - 1662,8] = 1,8688 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$Q = 1,869 \text{ MJ}$$

b) Výpočet tlaku

Tlak plynu pri teplote T_2 a objeme v_1 vypočítame z van der Waalsovej rovnice

$$P = \frac{TR}{v - b_w} - \frac{a_w}{v^2} = \frac{473,15 \cdot 8,314}{2,241 \cdot 10^{-2} - 3,8505 \cdot 10^{-5}} - \frac{136,59 \cdot 10^{-3}}{(2,241 \cdot 10^{-2})^2}$$

$$\underline{\underline{P = 175,57 \text{ kPa}}}$$

Ze predpokladu ideálneho správania sa

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{8,314 \cdot 473,15}{2,241 \cdot 10^{-2}} = 175,53 \text{ kPa} \quad [\pi]$$

c) Výpočet zmeny vnútornej energie

Zmena vnútornej energie sa rovná privedenému teplu, t.j.

$$\underline{\underline{\Delta U = Q = 1,866 \text{ MJ}}}$$

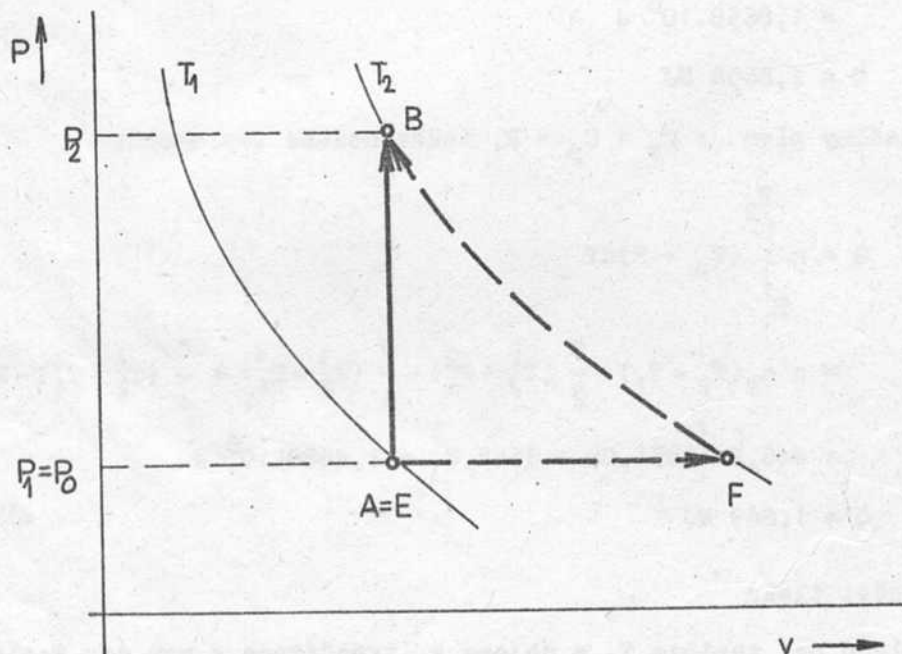
d) Výpočet zmeny entalpie

Zmenu entalpie určíme z rovnice (6.14)

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

Na obr. 6.2 je schéma zmeny stavu sústavy zo začiatočného do konečného stavu. Stavovú zmenu vypočítame ako súčet dvoch čiastkových zmien:

1. Plyn ohrejeme pri stálom tlaku $P_1 = 101,325 \text{ kPa}$.
2. Izotermicky ho komprimujeme na konečný tlak $P_2 = 10 \text{ MPa}$.



Obr. 6.2

Pre opísanú cestu zmeny entalpie možno písať:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_{pP_1}^o dT + n \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \right] dP$$

Prvý integrál tejto rovnice sa dá vypočítať bez problémov. Druhý integrál určíme pomocou izotermickej odchýlky entalpie (dôvody pozri lit. [23] str. 105 + 121)

$$\Delta h = \int_{P_1=P_0}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \right] dP = - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + P_v - RT$$

Pri použití van der Waalsovej rovnice reálneho plynu je

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b_w}$$

a potom po dosadení a integrácii medzi stavom ideálnym a reálnym, t.j. keď $v = \infty$ a $v = v_2$; $P = P_2$.

$$\Delta h = -\frac{a_w}{v_2} + P_2 v_2 - RT_2$$

Vyčíslenie:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 446,2 \cdot \int_{273,15}^{473,15} (31,15 - 1,357 \cdot 10^{-2} T^2 + 26,79 \cdot 10^{-6} T^3 - 11,681 \cdot 10^{-9} T^3) dT + \\ &+ 446,2 \left(-\frac{135,59 \cdot 10^{-3}}{0,02241} + 175,75 \cdot 10^3 \cdot 0,02241 - 8,314 - 473,15 \right) J = \\ &= 2,6084 \cdot 10^6 J \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\Delta H = 2,6084 MJ}}$$

Kontrola výpočtu zmeny entalpie sústavy:

$$dH = dU + v dP \quad [v]$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + v (P_2 - P_1) = 1,866 \cdot 10^6 + 10(175,57 - 101,325) \cdot 10^3 J = \\ &= 2,6085 \cdot 10^6 J \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\Delta H = 2,6085 MJ}}$$

Z výpočtu vidieť, že rôznymi spôsobmi výpočtu sme získali rovnaký výsledok.

V prípade ideálneho plynu zmena entalpie od tlaku je rovná nule, t.j.

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT$$

$$\text{čiže } \Delta H = 446,2 \cdot 5851,08 J = \underline{\underline{2,6108 MJ}}$$

e) Výpočet zmeny entropie

Zmenu entropie pri vratnom ohreve za konštantného objemu určíme z rovnice

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{n c_v^0 dT}{T}$$

Po vyjadrení molovej tepelnej kapacity v závislosti od teploty

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \left(a + bT + cT^2 + dT^3 - \frac{RT}{T+k} \right) dT$$

a po integrácii dostaneme:

$$\Delta S = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{d}{3} (T_2^3 - T_1^3) - R \ln \frac{T_2 + k}{T_1 + k} \right]$$

Vyčíslenie:

$$\begin{aligned} \Delta S = 446,2 & \left[31,15 \ln \frac{473,15}{273,15} - 1,357 \cdot 10^{-2} (473,15 - 273,15) + \right. \\ & + \frac{26,79 \cdot 10^{-6}}{2} (473,15^2 - 273,15^2) - \frac{11,681 \cdot 10^{-9}}{3} \cdot \\ & \left. (473,15^3 - 273,15^3) - 8,314 \ln \frac{473,15 - 1,4612}{273,15 - 1,4612} \right] \frac{J}{K} \end{aligned}$$

$$\Delta S = 5122,02 \text{ J/K}$$

Výsledok: Do autoklávu treba dodať teplo $Q = 1,8658 \text{ MJ}$.

Tlak plynu po ohriatí na 200°C je $P = 175,53 \text{ kPa}$,

zmena vnútornej energie $\Delta U = 1,866 \text{ MJ}$,

zmena entalpie $\Delta H = 2,608 \text{ MJ}$,

zmena entropie $\Delta S = 5,122 \text{ kJ/K}$.

Príklad 6.4

Aké teplo treba odviešť z autoklávu pri ochladení 500 kg kvapalného anilínu ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) z teploty 458 na teplotu 293 K pri tlaku $101,325 \text{ kPa}$? Pre danú látku vypočítajte strednú molovú tepelnú kapacitu pri stálom tlaku v rozsahu udaných teplôt.

Údaje: $M_{\text{C}_6\text{H}_7\text{N}} = 93,129 \text{ kg/kmol}$

$$c_{p,\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(l)} = 54,86 + 9,62 \cdot 10^{-1} T - 2,373 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,311 \cdot 10^{-6} T^3$$

Riešenie

Autokláv je uzavretá sústava. Ohrievanie, prípadne chladenie kvapaliny sa uskutočňuje za konštantného tlaku. Zmena entalpie sústavy podľa rovnice (6.13) sa rovná vymenenému teplu, t.j.

$$Q = \Delta H = \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad [P, n_i]$$

Po integrácii

$$Q = \frac{m}{M} \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) + \frac{d}{4} (T_2^4 - T_1^4) \right]$$

Výčíslenie:

$$Q = \frac{500}{93,129 \cdot 10^{-3}} \left[54,86 (293 - 458) + \frac{0,962}{2} (293^2 - 458^2) - \frac{2,373 \cdot 10^{-3}}{3} (293^3 - 458^3) + \frac{2,311 \cdot 10^{-6}}{4} (293^4 - 458^4) \right] \text{ J}$$

$$Q = \underline{\underline{-181,05 \text{ MJ}}}$$

Stredná molová tepelná kapacita v rozsahu teplôt T_1 až T_2 bude

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) + \frac{d}{4} (T_2^4 - T_1^4) \right]$$

$$\bar{c}_p = \frac{1}{293 - 488} (-37722,25) \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} = 228,62 \text{ J/mol.K}$$

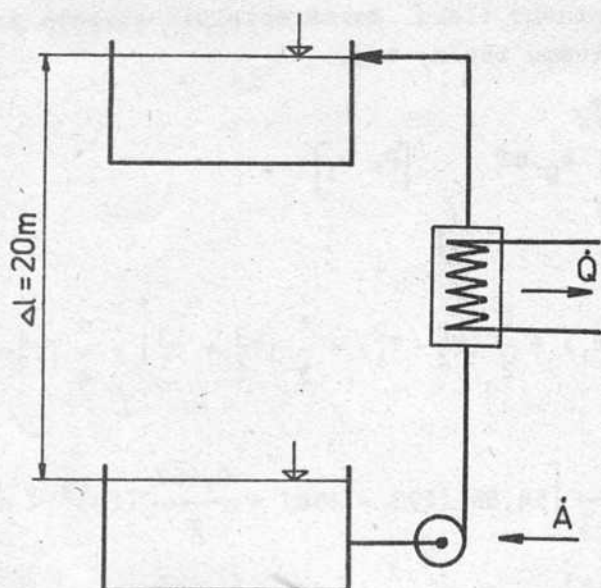
Výsledok: Pri ochladení 500 kg anilínu zo 458 na 293 K treba odvieť teplo 181,05 MJ. Stredná molová tepelná kapacita kvapalného anilínu je 228,62 J/mol.K.

Príklad 6.5

Čerpadlo s výkonom 1,5 kW dopravuje vodu teploty 94 °C cez výmenník tepla s objemovým tokom 12 m³/h. Vo výmenníku sa voda ochladí, pričom tok tepla je 35 MJ/min a dopraví sa do druhého zásobníka vo výške 20 m nad prvým zásobníkom. Aká je presná teplota vody, ktorá vstupuje do druhého zásobníka. Entalpia vody pri teplote 94 °C je $\Delta h_1 = 393,78 \text{ kJ/kg}$.

Riešenie

Schéma bilančného systému je na obr. 6.3.



Obr. 6.3

Pre otvorenú sústavu možno energetickú bilančnú rovnicu vyjadriť rovnicou (6.10)

$$\Delta E = Q + A$$

kde $\Delta E = \dot{m} \Delta u + \dot{m} P \Delta V + \dot{m} \Delta e_k + \dot{m} \Delta e_p$ je zmena energie sústavy.

Pretože rýchlosti kvapaliny pri hladine sú nulové, zmenu kinetickej energie sústavy možno zanedbať. Zmenu špecifickej entalpie sústavy možno vyjadriť vzťahom

$$\Delta h = \Delta h_2 - \Delta h_1 = \Delta u + p \Delta V$$

Entalpia vody pri vstupe do horného zásobníka potom je

$$\Delta h_2 = \Delta h_1 - \Delta e_p + \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} + \frac{\dot{A}}{\dot{m}} \quad (a)$$

kde $e_p = g \Delta l = 9,81 \cdot 20 = 196,2 \text{ J/kg}$

$$\dot{m} = \dot{V} \rho = \frac{12 \cdot 10^3}{3600} = 3,33 \text{ kg/s}$$

Dosadíme známe veličiny do rovnice (a)

$$\Delta h_2 = 393,78 \cdot 10^3 - 196,2 - \frac{35 \cdot 10^6}{60 \cdot 3,33} + \frac{1,5 \cdot 10^3}{3,33} = 218,86 \text{ J/kg}$$

Z perných tabuliek pre danú entalpiu $\Delta h_2 = 218,9 \text{ kJ/kg}$ a zodpovedajúca teplota je $52,40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Výsledok: Teplota vystupujúcej vody je 52,40 °C.

Poznámka: Ak zanedbáme zmenu potenciálnej energie a disipačnú energiu v čerpadle (dodanú prácu), entalpia vody na vstupe do druhého zásobníka bude

$$\Delta h_2' = \Delta h_1 + \frac{Q'}{\dot{m}} = 393,78 \cdot 10^3 - \frac{35 \cdot 10^6}{60 \cdot 3,33} = 218,605 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

Rozdiel entalpie $\Delta h_2 - \Delta h_2' = 0,3 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, čo predstavuje 0,137 % z entalpie Δh_2 . Teplota vystupujúcej vody je 52,25 °C.

Iný spôsob výpočtu:

Tok tepla Q zníži entalpiu sústavy, teda

$$\dot{m} \Delta h = \dot{Q}$$

Zmenu entalpie pri stálom tlaku a zložení určíme z rovnice

$$\dot{m} \Delta h = \dot{m} \int_{T_1}^{T_2} c_{p(l)} dT = \dot{m} \bar{c}_{p(l)} (T_2 - T_1) = \dot{Q}$$

Teplota vody na výstupe z výmenníka tepla je

$$T_2 = \frac{\dot{Q}}{\dot{m} \bar{c}_{p(l)}} + T_1$$

Po vyčíslení

$$T_2 = \frac{-35 \cdot 10^6}{60 \cdot 3,33 \cdot 4,2 \cdot 10^3} + 367,15 \text{ K} = 325,44 \text{ K}$$

$$\underline{\underline{T_2 = 52,29 \text{ °C}}}$$

Príklad 6.6

Hliníkový blok hmotnosti 10 kg sa pri teplote 1000 K ponorí do kvapalného glycerínu, ktorý má hmotnosť 40 kg pri teplote 300 K. Sústavu možno považovať za adiabatickú. Vypočítajte rovnovážnu teplotu sústavy.

Údaje: $c_{pAl(s)} = 902 \text{ J/kg.K}$; $M_{Al} = 26,982 \text{ kg/kmol}$

$c_{pC_3H_8O_3} = 222,1 \text{ J/(mol.K)}$; $M_{C_3H_8O_3} = 92,095 \text{ kg/kmol}$

Riešenie

Sústava je adiabatická, t.j. tok tepla medzi sústavou a okolím sa rovná nule. V danom prípade je

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad (a)$$

kde ΔH_1 je zmena entalpie hliníkového bloku,

ΔH_2 - zmena entalpie glycerínu.

Vyjadríme si zmeny entalpie čiastkových sústav:

$$\Delta H_1 = m_1 \int_{T_1}^{T_e} c_{p1} dT = m_1 \overline{c_{p1}} (T_e - T_1) \quad (b)$$

$$\Delta H_2 = \frac{m_2}{M_2} \int_{T_2}^{T_e} c_{p2} dT = \frac{m_2}{M_2} \overline{c_{p2}} (T_e - T_2) \quad (c)$$

Po dosadení do rovnice (a) za ΔH_1 a ΔH_2 a úprave dostaneme:

$$T_e = \frac{m_1 \overline{c_{p1}} T_1 + \frac{m_2}{M} \overline{c_{p2}} T_2}{m_1 \overline{c_{p1}} + \frac{m_2}{M} \overline{c_{p2}}}$$

Vyčíslenie:

$$T_e = \frac{10.902 \cdot 1000 + \frac{40}{92,095 \cdot 10^{-3}} \cdot 222,1 \cdot 300}{10.902 + \frac{40}{92,095 \cdot 10^{-3}} \cdot 222,1} \text{ K}$$

$$\underline{\underline{T_e = 359,86 \text{ K}}} \text{ alebo } t_e = 86,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Výsledok: Rovnovážna teplota sústavy je 359,86 K.

Príklad 6.7

Aký izobarický súčiniteľ objemovej rozťažnosti má dusík pri teplote 400 K a molovom objeme 0,5 m³/kmol. Úlohu riešte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej rovnice reálneho plynu.

Riešenie

Izobarický súčiniteľ objemovej rozťažnosti určíme z rovnice (6.16)

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

a) Za platnosti van der Waalsovej rovnice reálneho plynu

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

Derivácia molového objemu podľa teploty pri stálom tlaku

$$\left(P - \frac{a}{v^2} + \frac{2a \cdot b}{v^3}\right) dv = R dT$$

Po dosadení za tlak $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$ dostaneme:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{v - b} - \frac{2a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \quad (a)$$

b) Za platnosti Redlichovej-Kwongovej rovnice reálneho plynu

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

Derivácia molového objemu podľa teploty pri stálom tlaku

$$\left\{P + \frac{a[v(v+b) - (v-b)(2v+b)] T^{-0,5}}{v^2 (v+b)^2}\right\} dv = \left[R + \frac{a(v-b) T^{-1,5}}{2 \cdot v(v+b)}\right] dT$$

Po dosadení za tlak $P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a T^{-0,5}}{v(v+b)}$ a úprave dostaneme:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R + \frac{a \cdot T^{-1,5} (v-b)}{2 \cdot v (v+b)}}{\frac{RT}{v - b} + \frac{a \cdot T^{-0,5}}{(v-b)^2} \cdot \left[\left(\frac{b}{v}\right)^2 + \frac{b}{v} - 2\right]} \quad (b)$$

Vyčíslenie izobarického súčiniteľa objemovej rozťažnosti

a) Pomocou van der Waalsovej rovnice

Látkové konštanty N_2 pre van der Waalsovú rovnicu sú:

$$a = 136,59 \cdot 10^{-3} \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$$

$$b = 3,8505 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{8,314}{\frac{8,314 \cdot 400}{0,5 \cdot 10^{-3} - 3,8505 \cdot 10^{-5}} - \frac{2 \cdot 136,59 \cdot 10^{-3}}{(0,5 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{8,314}{\frac{2 \cdot 136,59 \cdot 10^{-3} \cdot 3,8505 \cdot 10^{-5}}{(0,5 \cdot 10^{-3})^3}}} \right] \text{K}^{-1} =$$

$$\alpha_p = 2,682 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

b) Pomocou Redlichovej - Kwongovej rovnice

Pre výpočet látkových konštánt a , b treba poznať T_k a P_k .

$$T_k = 126,2 \text{ K} \quad P_k = 3390 \text{ kPa}$$

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_k^{2,5}}{P_k} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 126,2^{2,5}}{3390 \cdot 10^3} = 1,5595 \frac{\text{Jm}^3 \text{K}^{0,5}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_k}{P_k} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 126,2}{3390 \cdot 10^3} = 2,682 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3}} \cdot$$

$$\left\{ \frac{8,314 + \frac{1,5595 (0,5 \cdot 10^{-3} - 2,682 \cdot 10^{-6})}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} (0,5 \cdot 10^{-3} + 2,682 \cdot 10^{-6}) 400^{1,5}}}{\frac{8,314 \cdot 400}{0,5 \cdot 10^{-3} - 2,682 \cdot 10^{-6}} + \frac{1,5595}{(0,5 \cdot 10^{-3} - 2,682 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 400^{1,5}} \left[\left(\frac{2,682 \cdot 10^{-6}}{0,5 \cdot 10^{-3}} \right)^2 + \frac{2,682 \cdot 10^{-6}}{0,5 \cdot 10^{-3}} - 2 \right]} \right\}$$

$$\alpha_p = 2,543 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

Izobarický súčiniteľ objemovej rozťažnosti dusíka α_p za použitia van der Waalsovej rovnice je $2,682 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, v prípade použitia Redlichovej-Kwongovej rovnice je $2,543 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

Príklad 6.8

Aký izotermický súčiniteľ stlačiteľnosti má dusík pri teplote 400 K a mólom objeme $0,5 \text{ m}^3/\text{kmol}$. Úlohu riešte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej rovnice reálneho plynu.

Riešenie

Izotermický súčiniteľ stlačiteľnosti dusíka určíme z rovnice (6.22)

$$\alpha_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

a) Za platnosti van der Waalsovej rovnice reálneho plynu derivácia molového objemu podľa tlaku pri stálnej teplote je

$$dP = \left[- \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \right] dv$$

t.j.

$$- \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}} \quad (a)$$

b) Za platnosti Redlichovej-Kwongovej rovnice reálneho plynu derivácia molového objemu podľa tlaku pri stálnej teplote je

$$dP = \left[- \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a T^{-0,5} (2v+b)}{v^2 (v+b)^2} \right] dv$$

t.j.

$$- \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\left[- \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a T^{-0,5} \frac{b}{v} + 2}{v(v+b)^2} \right]} \quad (b)$$

Vyčíslenie izotermického súčiniteľa stlačiteľnosti dusíka: Látkové konštanty a , b použijeme z príkladu 6.7.

$$a) \quad \alpha_T = \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{8,314 \cdot 400}{(0,5 \cdot 10^{-3} - 3,8505 \cdot 10^{-5})^2} - \frac{2 \cdot 136,59 \cdot 10^{-3}}{(0,5 \cdot 10^{-3})^3} \right]^{-1} \text{ Pa}^{-1} =$$

$$\underline{\underline{\alpha_T = 1,489 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}}}$$

$$b) \quad \alpha_T = \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{8,314 \cdot 400}{(0,5 \cdot 10^{-3} - 2,682 \cdot 10^{-6})^2} - \frac{1,5595 \cdot 400^{-0,5} \frac{2,688 \cdot 10^{-6}}{0,5 \cdot 10} + 2}{(0,5 \cdot 10^{-3})(0,5 \cdot 10^{-3} + 2,682 \cdot 10^{-6})^2} \right]^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\underline{\underline{\alpha_T = 1,4877 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}}}$$

Izotermický súčiniteľ stlačiteľnosti dusíka použitím van der Waalsovej rovnice je $1,489 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$. V prípade použitia Redlichovej-Kwongovej rovnice je $1,4877 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$.

Príklad 6.9

Aký izochorický súčiniteľ rozpínivosti má dusík pri teplote 400 K a molovom objeme $0,5 \text{ m}^3/\text{kmol}$? Úlohu riešte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej rovnice reálneho plynu.

Riešenie

Izochorický súčiniteľ rozpínivosti dusíka možno určiť z rovnice

$$\beta_v = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

Kontrolu výpočtu urobíme použitím vzťahu $\frac{\partial \beta_v / \partial P}{\beta_v} = \frac{1}{P}$

a) Za platnosti van der Waalsovej rovnice reálneho plynu derivácia tlaku podľa teploty pri stálom objeme je

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b} \quad (\text{a})$$

b) V prípade použitia Redlichovej-Kwongovej rovnice reálneho plynu derivácia tlaku podľa teploty pri stálom objeme bude

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

Výčíslenie izochorického súčiniteľa rozpínivosti dusíka:

Látkové konštanty a , b použijeme z príkladu 6.7.

a) Výpočet pomocou van der Waalsovej rovnice

Tlak N_2 je

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \frac{8,314 \cdot 400}{0,5 \cdot 10^{-3} - 3,8505 \cdot 10^{-5}} - \frac{136,59 \cdot 10^{-3}}{(0,5 \cdot 10^{-3})^2} \text{ Pa} =$$

$$= \underline{\underline{6,65978 \cdot 10^6 \text{ Pa}}}$$

$$\beta_v = \frac{1}{6,65978 \cdot 10^6} \left[\frac{8,314}{0,5 \cdot 10^{-3} - 3,8505 \cdot 10^{-5}} \right] \text{ K}^{-1} = 2,7051 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\beta_v = \underline{\underline{2,705 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}}}$$

Skúška správnosti výpočtu:

$$\beta_v = \frac{\alpha_p}{\partial T} \cdot \frac{1}{P} = \frac{2,682 \cdot 10^{-3}}{1,489 \cdot 10^{-7}} \cdot \frac{1}{6,65978 \cdot 10^6} = 2,7046 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Z výsledku vidieť, že súčinitele α_p , ∂T , β_v sú správne vypočítané.

b) Výpočet pomocou Redlichovej-Kwongovej rovnice

Tlak N_2 je

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \cdot T^{-0,5}}{v(v+b)} = \frac{8,314 \cdot 400}{0,5 \cdot 10^{-3} - 2,682 \cdot 10^{-6}} - \frac{1,5595 \cdot 400^{-0,5}}{0,5 \cdot 10^{-3} (0,5 \cdot 10^{-3} + 2,682 \cdot 10^{-6})} = \underline{\underline{6,3768 \cdot 10^6 \text{ Pa}}}$$

$$\beta_v = \frac{1}{6,3768 \cdot 10^6} \left[\frac{8,314}{0,5 \cdot 10^{-3} - 2,682 \cdot 10^{-6}} + \frac{1,5595 \cdot 400^{-1,5}}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} (0,5 \cdot 10^{-3} + 2,682 \cdot 10^{-6})} \right] \text{ K}^{-1} =$$

$$\underline{\underline{\beta_v = 2,682 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}}}$$

Skúška správnosti výpočtu:

$$\beta_v = \frac{\alpha_p}{\partial T} - \frac{1}{P} = \frac{2,543 \cdot 10^{-3}}{1,4877 \cdot 10^{-7}} \cdot \frac{1}{6,3768 \cdot 10^6} = 2,681 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Hodnota β_v je prakticky rovnaká, takže výpočet je správny.

Výsledok:

Izochorický súčiniteľ rozpínavosti N_2 použitím van der Waalsovej rovnice je $2,705 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. V prípade použitia Redlichovej-Kwongovej rovnice je $2,682 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Príklad 6.10

Vypočítajte molovú tepelnú kapacitu etánu (C_2H_6) pri teplote 400 K a tlaku 4 MPa. Výpočet uskutočnite za predpokladu platnosti van der Waalsovej rovnice reálneho plynu.

Riešenie

Tepelnú kapacitu pri vyššom tlaku určíme z rovníc (6.18) a (6.19):

$$c_{p1} = c_p^0 + \Delta c_p, \quad \Delta c_p = - \int_{P_0}^{P_1} T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dP$$

Pri $P_0 = 10^5$ Pa, $c_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$

Prvá parciálna derivácia molového objemu podľa teploty pri stálom tlaku použitím van der Waalsovej rovnice je

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2 a \cdot b}{v^3}} \quad (a)$$

a druhá parciálna derivácia molového objemu podľa teploty je

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = \frac{-R (2 a v^{-3} - 6 a \cdot b \cdot v^{-4}) \frac{\partial v}{\partial T}}{(P - a v^{-2} + 2 a \cdot b \cdot v^{-3})^2} \quad (b)$$

Vyčíslenie:

Pre teplotu 400 K a tlaky $P_0 = 10^5$ Pa a $P_1 = 4$ MPa z v.d.W. rovnice molový objem bude

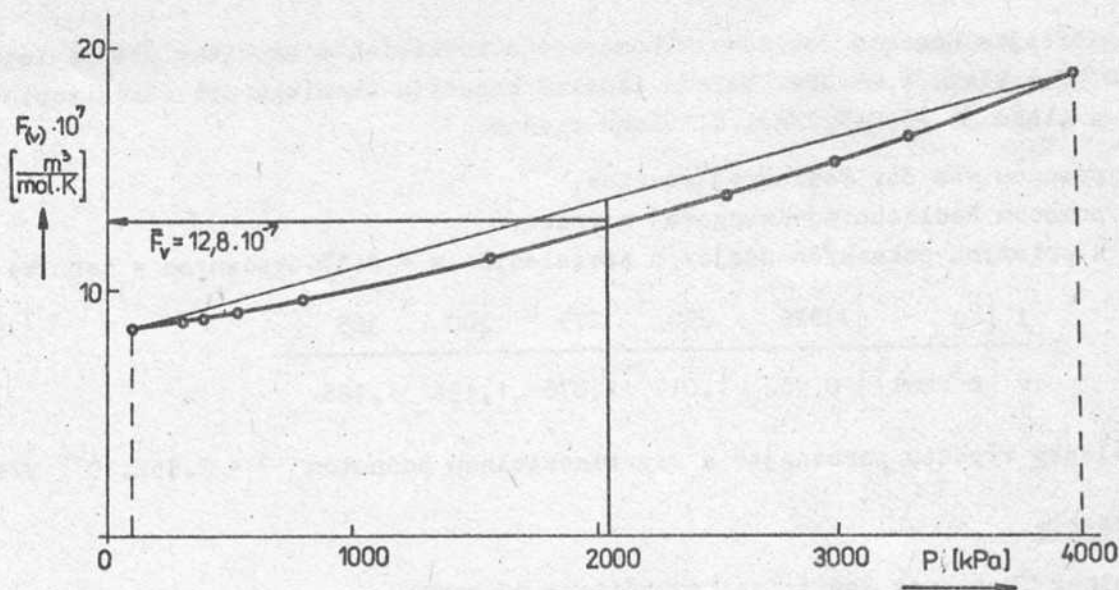
$$v_0 = 0,03315 \text{ m}^3/\text{mol}; \quad v_1 = 0,0007224 \text{ m}^3/\text{mol}$$

Hodnoty 1. a 2. parciálnej derivácie molového objemu podľa tlaku vypočítame pomocou rovníc (a), (b) v rozsahu molového objemu od 30 po 0,7 m³/kmol. Výpočet je zapísaný v tab. 6.1.

Tabuľka 6.1

$v \cdot 10^3$ [m ³ /mol]	P [kPa]	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot 10^5$ [m ³ /mol.K]	$-T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \cdot 10^7$ [m ³ /mol.K]
30	110,48	7,5668	8,3987
20	165,44	5,0669	8,4824
10	329,22	2,5675	8,7435
8	410,49	2,0678	8,8787
6	545,02	1,5683	9,1062
4	810,66	1,0693	9,5806
2	1580,74	0,5724	11,1626
1	3004,82	0,3290	15,1633
0,9	3301,24	0,3055	16,2219
0,8	3661,95	0,2829	17,6428
0,7	4110,14	0,2601	19,6278

Na obr. 6.4 je nakreslená závislosť zmeny $-T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$ od P.



Obr. 6.4

Hodnota integrálu v rozsahu tlaku 10 kPa až 4 MPa (určené pomocou grafickej Simpsonovej metódy) je

$$\Delta c_p = - \int_{P_0}^{P_1} T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP = 4,99 \text{ J/mol.K}$$

Pri štandardnom tlaku $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ závislosť molovej tepelnej kapacity pri stálom tlaku etánu je

$$c_p^0 = 5,409 + 1,781 \cdot 10^{-1} T - 6,438 \cdot 10^{-5} T^2 + 8,713 \cdot 10^{-9} T^3$$

Molová tepelná kapacita pri tlaku 4 MPa a teplote 400 K bude

$$c_{p1} = c_p^0 + \Delta c_p = 5,405 + 0,178 \cdot 400 - 6,438 \cdot 10^{-5} \cdot 400^2 + 8,713 \cdot 10^{-9} \cdot 400 + 4,99$$

$$\underline{\underline{c_{p1} = 71,90 \text{ J/mol.K}}}$$

Zvýšenie c_p pri 4 MPa oproti štandardnému tlaku je

$$\% = \frac{\Delta c_p}{c_p^0} \cdot 100 = 7,5 \%$$

Výsledok: Molová tepelná kapacita etánu pri teplote 400 K a tlaku 4 MPa je 71,9 J/mol.K.

Príklad 6.11

Vypočítajte hodnotu Jouleovho-Thomsonovho koeficientu amoniaku pri teplote 300 °C a tlaku 4,05 MPa. Molová tepelná kapacita amoniaku pri danej teplote a tlaku je 46,055 J/mol.K. Úlohu riešte:

- a) pomocou van der Waalsovej rovnice,
- b) pomocou Redlichovej-Kwongovej rovnice,
- c) z priamych pokusných údajov o závislosti $v = f(t)$ uvedených v tabuľke:

t [°C]	225	250	275	300	325
v [m ³ kmol]	0,962	1,017	1,076	1,136	1,186

Výsledky výpočtu porovnajte s experimentálnou hodnotou = 3,652.10⁻⁶ K/Pa.

Riešenie

Jouleov-Thomsonov koeficient vypočítame zo vzťahu

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = - \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v}{c_p} \quad (1)$$

- a) Použitie van der Waalsovej rovnice

Konštanty NH₃: $a = 423,54 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$,
 $b = 3,7184 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Molový objem vypočítaný pomocou van der Waalsovej rovnice je $v = 1,125 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Hodnota $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ je

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - av^{-2} + 2abv^{-3}} =$$

$$= \frac{8,314}{4,05 \cdot 10^6 - \frac{423,54 \cdot 10^{-3}}{(1,125 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{2 \cdot 423,54 \cdot 10^{-3} \cdot 3,7184 \cdot 10^{-5}}{(1,125 \cdot 10^{-3})^3}} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$= 2,226 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Jouleov-Thomsonov koeficient má hodnotu

$$\mu = \frac{(300 + 273,15) \cdot 2,226 \cdot 10^{-6} - 1,125 \cdot 10^{-3}}{46,05} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 3,275 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

b) Použitie Redlichovej-Kwongovej rovnice

Kritické veličiny NH_3 : $T_K = 405,6 \text{ K}$ $P_K = 11280 \text{ kPa}$

Najprv si vypočítame látkové konštanty:

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_K^{2,5}}{P_K} = 0,42748 \cdot \frac{8,314^2 \cdot 405,6^{2,5}}{11280 \cdot 10^3} = 8,679 \frac{\text{Jm}^3\text{K}^{0,5}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_K}{P_K} = 0,08664 \cdot \frac{8,314 \cdot 405,6}{11280 \cdot 10^3} = 2,590 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Molový objem NH_3 pri daných podmienkach z Redlichovej-Kwongovej rovnice je

$$v = 0,1126 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Hodnota $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ pri použití Redlichovej-Kwongovej rovnice

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R + \frac{a \cdot T^{-1,5}(v-b)}{2 \cdot v(v+b)}}{\frac{RT}{v-b} + \frac{a \cdot T^{-0,5}}{(v-b)^2} \left[\left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right) - 2 \right]}$$

$$= \frac{8,314 + \frac{8,679 \cdot 573,15^{-1,5} \cdot (1,26 \cdot 10^{-3} - 2,59 \cdot 10^{-5})}{2 \cdot 0,1126 \cdot 10^{-3} (1,126 \cdot 10^{-3} + 2,59 \cdot 10^{-5})}}{\frac{8,314 \cdot 573,15}{1,126 \cdot 10^{-3} - 2,590 \cdot 10^{-5}} + \frac{8,679 \cdot 573^{-0,5}}{(1,126 \cdot 10^{-3} - 2,59 \cdot 10^{-5})^2} \left[\left(\frac{2,59 \cdot 10^{-5}}{1,129 \cdot 10^{-3}}\right)^2 + \left(\frac{2,59 \cdot 10^{-5}}{1,126}\right) - 2 \right]}$$

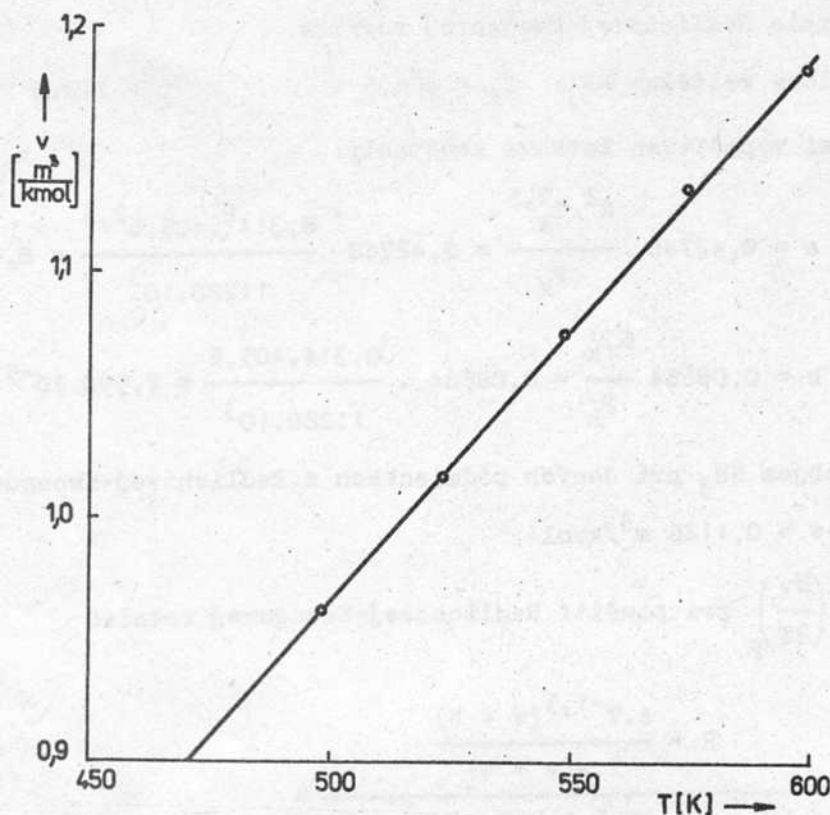
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 2,296 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Jouleov-Thomsonov koeficient má hodnotu

$$\mu = \frac{573,15 \cdot 2,296 \cdot 10^{-6} - 1,126 \cdot 10^{-3}}{46,05} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 4,125 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

c) Na obr. 6.5 je nakreslená závislosť zmeny molového objemu NH_3 od teploty.

Hodnota $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 1,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



Obr. 6.5

Jouleov-Thomsonov koeficient potom je

$$\mu = \frac{573,15 \cdot 2,25 \cdot 10^{-6} - 1,136 \cdot 10^{-3}}{46,055} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 3,335 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

Výpočet odchýlky od experimentálnej hodnoty:

$$\text{a) ODCH \%} = \frac{3,275 \cdot 10^{-6} - 3,652 \cdot 10^{-6}}{3,652 \cdot 10^{-6}} \cdot 100 = -10,32 \%$$

$$\text{b) ODCH \%} = \frac{4,125 \cdot 10^{-6} - 3,652 \cdot 10^{-6}}{3,652 \cdot 10^{-6}} \cdot 100 = 12,95 \%$$

$$\text{c) ODCH \%} = \frac{(3,335 - 3,652) \cdot 10^{-6}}{3,652 \cdot 10^{-6}} \cdot 100 = -8,68 \%$$

Výsledok: Jouleov-Thomsonov koeficient: $\mu_{\text{v.d.W}} = 3,276 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$

$$\mu_{\text{R-K}} = 4,125 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

$$\mu = 3,335 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

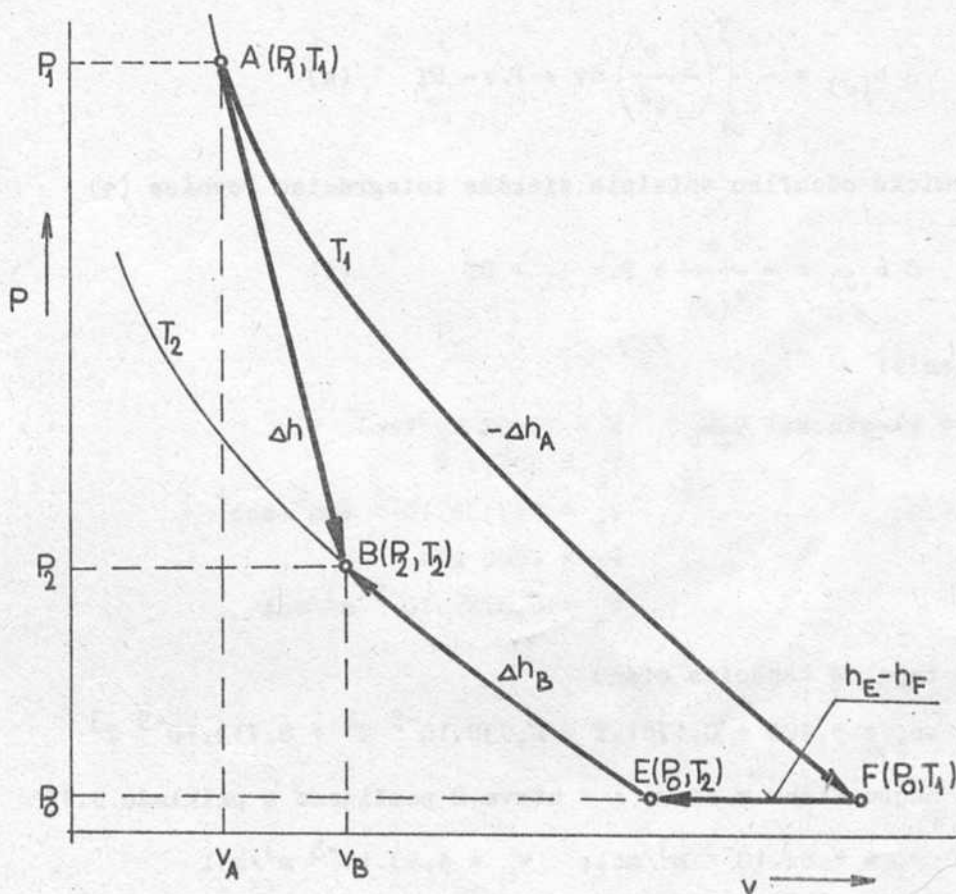
Príklad 6.12

Vypočítajte zmenu entalpie 1 mol etánu medzi stavmi A a B. Stav A ($P_1 = 2,0683$ MPa, $T_1 = 477,54$ K). Stav B = $0,41369$ MPa, $T_2 = 255,32$ K). Vypočítanú hodnotu Δh porovnajte s hodnotou tabuľkovou $\Delta h = -13,5446$ kJ/mol.

Úlohu riešte pomocou van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej rovnice.

Riešenie

Na obr. 6.6 je nakreslená schéma zmeny stavu sústavy v P-v diagrame.



Obr. 6.6

Celková zmena molovej entalpie je

$$h_B - h_A = \Delta h = -\Delta h_A + (h_E - h_F) + \Delta h_B \quad (a)$$

kde Δh_A , Δh_B určíme pomocou izotermickej odchýlky entalpie podľa vzťahu

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

a) Výpočet použitím van der Wealsovej rovnice

$$\text{Tlak plynu } P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (c)$$

Parciálna derivácia tlaku podľa teploty pri stálom objeme je

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (d)$$

Rovnice (c) a (d) dosadíme do vzťahu (b).

$$\Delta h_{(J)} = - \int_{\infty}^v \left(-\frac{a}{v^2}\right) dv + P \cdot v - RT \quad (e)$$

Izotermickú odchýlku entalpie získame integráciou rovnice (e)

$$\Delta h_{(J)} = -\frac{a}{v_{(J)}} + P \cdot v_{(J)} - RT \quad (f)$$

Vyčíslenie:

Látkové vlastnosti C_2H_6 :

$$M = 30,07 \text{ kg/kmol}$$

$$T_k = 305,4 \text{ K}$$

$$a_w = 547,38 \cdot 10^{-3} \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$$

$$P_k = 4880 \text{ kPa}$$

$$b_w = 6,3795 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Molová tepelná kapacita etánu

$$c_p = 5,409 + 0,1781 \cdot T - 6,938 \cdot 10^{-5} T^2 + 8,713 \cdot 10^{-9} T^3$$

Molový objem etánu v stave A v stave B použijeme z príkladu 5.13

$$v_A = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}; \quad v_B = 4,93 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Zmena entalpie medzi stavom A, F a E, B

$$\Delta h_A = -\frac{547,38 \cdot 10^{-3}}{1,84 \cdot 10^{-3}} + 2,0683 \cdot 10^6 \cdot 1,84 \cdot 10^{-3} - 8,314 \cdot 477,54 =$$

$$= -462,08 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h_B = -\frac{547,38 \cdot 10^{-3}}{4,93 \cdot 10^{-3}} + 0,41369 \cdot 10^6 \cdot 4,93 \cdot 10^{-3} - 8,314 \cdot 255,37 =$$

$$= -194,69 \text{ J/mol}$$

Zmena entalpie medzi stavom E,F pri tlaku P_0

$$h_E - h_F = \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT = \int_{477,54}^{255,37} (5,409 + 0,1781 \cdot T - 6,938 \cdot 10^{-5} T^2 + 8,713 \cdot 10^{-9} T^3) dT =$$

$$h_E - h_F = -13441,32 \text{ J/mol}$$

Celkovú zmenu entalpie medzi stavom A a B vypočítame z rovnice (a)

$$\Delta h = -(-462,08) + (-13441,32) + (-196,69) =$$

$$\underline{\underline{\Delta h = -13179,9 \text{ J/mol}}}$$

Odhýlka vypočítanej hodnoty od tabuľkovej hodnoty entalpie

$$\text{ODCH \%} = \frac{-13179,9 - (-13544,6)}{(-13544,6)} \cdot 100 = -2,74 \%$$

b) Výpočet za použitia Redlichovej-Kwongovej rovnice

Tlak plynu

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

Parciálna derivácia tlaku podľa teploty pri stálom objeme

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

Po dosadení do rovnice (a), integrácii a úprave dostaneme vzťah pre výpočet izotermickej odhýlky entalpie

$$\underline{\underline{\Delta h_{(J)} = -\frac{3}{2} \frac{a}{b\sqrt{T}} \cdot \ln \frac{v_{(J)} + b}{v_{(J)}} + \frac{b \cdot RT}{v_{(J)} - b} - \frac{a}{(v_{(J)} + b)\sqrt{T}}}} \quad (i)$$

Vyčíslenie: Látkové konštanty pre Redlichovu-Kwongovu rovnicu a molový objem použijeme z príkladu 5.13

$$a = 9,86935 \text{ J m}^3 \text{ K}^{-0,5} / \text{mol}^2$$

$$v_A = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$b = 4,50794 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$v_B = 4,86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

Zmena entalpie medzi stavmi A,F

$$\Delta h_A = -\frac{3}{2} \cdot \frac{9,86935}{4,50794 \cdot 10^{-5} \sqrt{477,54}} \ln \frac{1,86 \cdot 10^{-3} + 4,50794 \cdot 10^{-5}}{1,86 \cdot 10^{-3}} +$$

$$+ \frac{4,5079 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 477,54}{1,86 \cdot 10^{-3} - 4,5079 \cdot 10^{-3}} - \frac{9,86935}{(1,86 \cdot 10^{-3} + 4,5079 \cdot 10^{-5}) \sqrt{477,54}} =$$

$$\Delta h_A = -498,33 \text{ J/mol}$$

Zmenu entalpie medzi stavom E, B určíme obdobným spôsobom

$$\Delta h_B = -276,61 \text{ J/mol.}$$

Celková zmena entalpie použitím Redlichovej-Kwongovej rovnice potom je

$$\Delta h_A = -(-498,33) + (-13441,32) + (-276,61) =$$

$$\Delta h_A = \underline{\underline{-13441,32 \text{ J/mol}}}$$

Odchýlka od tabuľkovej hodnoty bude

$$\text{ODCH \%} = \frac{-13441,32 - (-13544,3)}{-13544,3} = -0,76 \%$$

Výsledok: Zmena entalpie medzi stavom A a B a odchýlka od tabuľkovej hodnoty:

- použitím van der Waalsovej rovnice $\Delta h = -13179,9 \text{ J/mol}$,
odchýlka v % = 2,74 %,
- použitím Redlichovej-Kwongovej rovnice $\Delta h = -13441,32 \text{ J/mol}$,
odchýlka v % = -0,76 %.

Príklad 6.13

Tlak etylénu C_2H_4 v potrubí sa zníži škrtiacim ventilom zo začiatočného tlaku 10 na 1 MPa. Ako sa zmení teplota plynu po škrtení, ak pôvodná teplota bola $100^\circ C$? Zmeny entalpie čiastkových dejov určite Leeho a Keslerovou metódou.

Riešenie

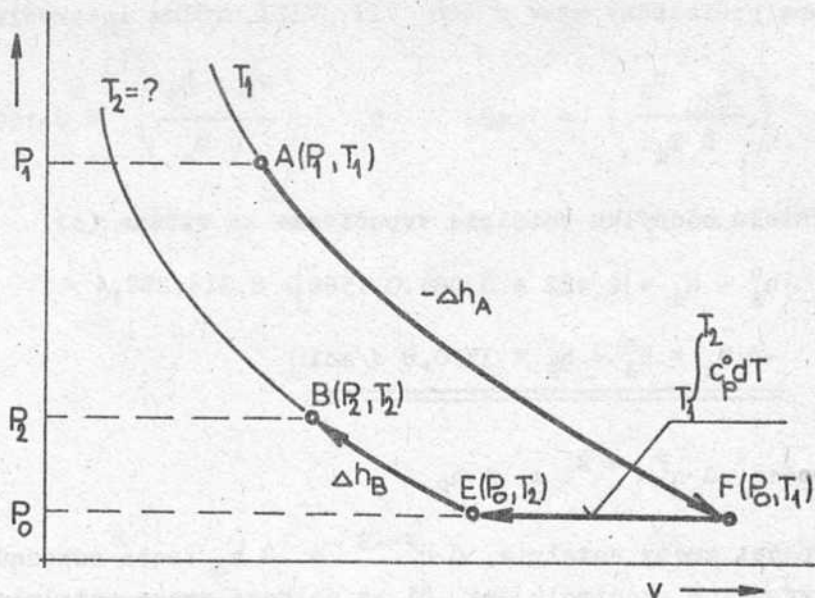
Škrtenie plynu je dej adiabatický, pre ktorý možno napísať:

$$\Delta h = 0 \quad (a)$$

Zmenu entalpie vypočítame ako súčet čiastkových zmien (pozri schému zmeny stavu plynu na obr. 6.7)

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

Neznáma teplota T_2 je hornou hranicou integrálu, ktorú určíme postupnou aproximáciou funkcie (b).



Obr. 6.7

Izotermickú odchýlku Δh_A a Δh_B určíme Leeho-Keslerovou metódou podľa vzťahu

$$\frac{h^o - h_J}{R T_k} = \left(\frac{h^o - h_J}{R T_k} \right)^{(o)} + \omega \left(\frac{h^o - h_J}{R T_k} \right)^{(1)} \quad (c)$$

kde $\left(\frac{h^o - h_J}{R T_k} \right)^{(o)}$, $\left(\frac{h^o - h_J}{R T_k} \right)^{(1)}$

sú funkcie redukovaných veličín. Ich hodnoty sú uvedené v tab. VII, VIII v prílohe.

Výčíslenie: Látkové vlastnosti etylénu sú nasledujúce:

$$M = 28,05 \text{ kg/kmol}$$

$$T_k = 282,4 \text{ K}$$

$$\omega = 0,085$$

$$P_k = 5040 \text{ kPa}$$

$$c_p^o = 3,806 + 0,1556 T + 8,348 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,755 \cdot 10^{-8} T^3$$

Výpočet izotermickej odchýlky entalpie Δh_A

Redukované veličiny:

$$T_{r1} = \frac{T_1}{T_k} = \frac{373,15}{282,4} = 1,321$$

$$P_{r1} = \frac{P_1}{P_k} = \frac{10 \cdot 10^6}{5,04 \cdot 10^{-6}} = 1,984$$

t.j. pre počiatočný stav z tab. VII, VIII určíme interpoláciou hodnoty:

$$\left(\frac{h_A^0 - h_A}{R T_k} \right)^{(0)} = 1,482 \quad \text{a} \quad \left(\frac{h_A^0 - h_A}{R T_k} \right)^{(1)} = 0,1566$$

Izotermickú odchýlku entalpie vypočítame zo vzťahu (c)

$$h_A^0 - h_A = [1,482 + 0,085 \cdot 0,1566] \cdot 8,314 \cdot 282,4 =$$

$$\underline{\underline{-\Delta h_A = h_A^0 - h_A = 3510,8 \text{ J/mol}}}$$

2. Výpočet $\Delta h^{F \rightarrow E}$ a Δh_B

Pre výpočet zmeny entalpie $\Delta h^{F \rightarrow E}$ a Δh_B treba odhadnúť teplotu T_2 a potom výpočtom skontrolujeme, či sa celková zmena entalpie rovná nule. Ak Δh je rôzna od nuly, potom si zvolíme novú hodnotu teploty T_2 a výpočet opakujeme, kým nedostaneme hľadanú teplotu.

Prvý odhad teploty po expanzii: $T_2 = 300 \text{ K}$

$$\Delta h^{F \rightarrow E} = \int_{373,15}^{300} [3,806 + 0,1566 T - 8,348 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,755 \cdot 10^{-8} T^3] dT$$

$$\Delta h^{F \rightarrow E} = -3489,0 \text{ J/mol}$$

Redukované veličiny konečného stavu (predbežného)

$$T_{r2} = \frac{300}{282,4} = 1,062 \quad ,$$

$$P_{r2} = \frac{10^6}{5,04 \cdot 10^6} = 0,198$$

Pre konečný stav z tab. VII, VIII určíme interpoláciu hodnoty

$$\left(\frac{h_B^0 - h_B}{R T_k} \right)^{(0)} = 0,192 \quad \text{a} \quad \left(\frac{h_B^0 - h_B}{R T_k} \right)^{(1)} = 0,153$$

Izotermická odchýlka potom je

$$h_B^0 - h_B = (0,192 + 0,085 \cdot 0,153) \cdot 8,314 \cdot 282,4 = 481,3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h_B = h_B - h_B^0 = -481,3 \text{ J/mol}$$

Celkovú zmenu entalpie medzi konečným (pri $T_2 = 300 \text{ K}$) a východiskovým stavom určíme z rovnice (b)

$$\Delta h = (3510,8 - 3489,0 - 481,3) \text{ J/mol} = -459,5 \text{ J/mol} < 0$$

Z výsledku vidieť, že teplota $T_2 = 300$ K bola zle odhadnutá. Druhý odhad teploty po expanzii: $T_2 = 310,64$ K.

Redukované veličiny pre odhadnutý konečný stav sú:

$$T_{r2} = \frac{310,64}{282,4} = 1,1$$

$$P_{r2} \doteq 0,2, \text{ teda je nezmenené.}$$

Zmena entalpie $\Delta h^{F \rightarrow E}$:

$$\Delta h^{F \rightarrow E} = \int_{373}^{310,64} (3,806 + 0,1566 T - 8,314 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,755 \cdot 10^{-8} T^3) dT =$$

$$= -3004,67 \text{ J/mol}$$

Pre T_{r2} , P_{r2} určíme zmenu z tab. VII, VIII hodnoty funkcie:

$$\left(\frac{h_B^o - h_B}{R T_k} \right)^{(0)} = 0,175$$

$$\left(\frac{h_B^o - h_B}{R T_k} \right)^{(1)} = 0,123$$

Izotermická odchýlka potom bude

$$h_B^o - h_B = (0,175 + 0,085 \cdot 0,123) \cdot 8,314 \cdot 282,4 \text{ J/mol}$$

$$h_B - h_B^o = -h_B = -435,4 \text{ J/mol}$$

Celková zmena entalpie pre $T_2 = 310,64$ K je

$$\Delta h = (3510,9 - 3004,67 - 435,4) \text{ J/mol} = 70,68 \text{ J/mol} > 0$$

Tretí odhad teploty po expanzii: $T_2 = 309,2$ K.

Obdobným spôsobom ako v predošlých dvoch prípadoch vypočítame:

$$\Delta h^{F \rightarrow E} = -3081,9 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h_B = -457,4 \text{ J/mol}$$

Celková zmena entalpie potom je

$$\Delta h =$$

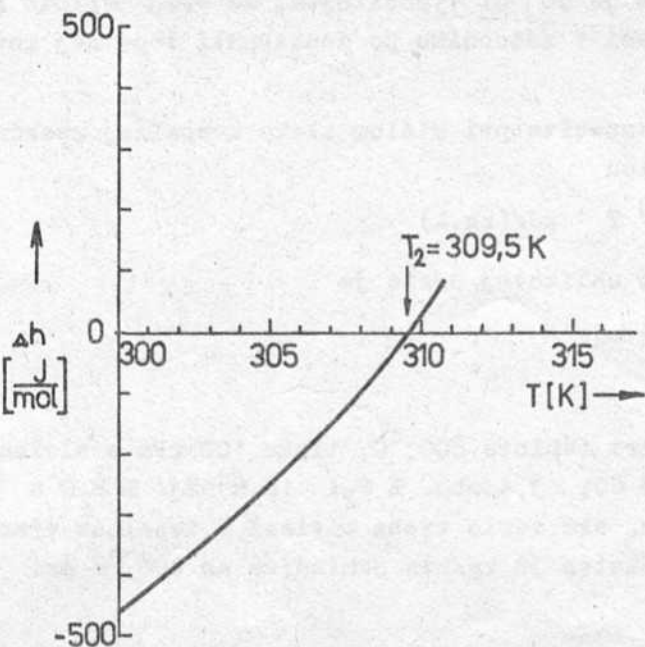
$$= (3510,8 - 3081,9 - 457,4) \text{ J/mol} =$$

$$= -28,1 < 0$$

Na obr. 6.8 je nakreslená zmena celkovej entalpie sústavy v závislosti od zvolenej hodnoty teploty T_2 . Nulová zmena entalpie je pre teplotu $T_2 = 309,5$ K.

Výsledok: Teplota etylénu po expanzii zo 100°C klesne na $36,4^\circ\text{C}$.

Obr. 6.8



Úlohy

6.1 Vratná izotermická kompresia H_2 sa uskutočňuje zo začiatočného stavu, ktorý je daný teplotou $25\text{ }^\circ\text{C}$, objemom 10 m^3 a tlakom 100 kPa . Plyn sa má komprimovať na konečný tlak 10 MPa . Vypočítajte:

- konečný objem,
- kompresnú prácu,
- teplo, ktoré treba vymeniť s okolím pri izotermickej kompresii.

Výpočet uskutočnite:

- za predpokladu, že plyn sa správa stavovo ideálne,
- za predpokladu, že plyn je reálny a možno ho opísať van der Waalsovou stavovou rovnicou.

$$\begin{aligned} \text{(a) } V_2 &= 0,1\text{ m}^3; & V_2 &= 0,0666\text{ m}^3; & \text{b) } A &= 4,605\text{ MJ}; & A &= 5,11\text{ MJ}; \\ \text{c) } Q &= -4,605\text{ MJ}; & Q &= -5,11\text{ MJ}. \end{aligned}$$

6.2 Adiabatická vratná kompresia plynu sa uskutočňuje z tlaku $0,1$ na tlak 10 MPa zo začiatočnej teploty $25\text{ }^\circ\text{C}$ a objemu 10 m^3 . Závislosť zmeny tlaku od objemu je daná rovnicou $PV^{1,2} = \text{const}$.

- Vypočítajte:
- teplotu plynu po adiabatickej kompresii,
 - konečný objem plynu,
 - prácu pri adiabatickej kompresii.

$$(T_2 = 642,3\text{ K}; \quad V_2 = 0,215\text{ m}^3; \quad A = 5,77\text{ MJ})$$

6.3 Reakčnú zmes teploty $200\text{ }^\circ\text{C}$ v množstve 500 kg vypustíme do prázdneho zásobníka. Hmotnosť kovového zásobníka je 400 kg . Tepelne je izolovaný, a preto možno uvažovať, že nevzniknú tepelné straty. Začiatočná teplota prázdneho zásobníka je $50\text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítajte, na akej teplote sa ustáli teplota reakčnej zmesi v zásobníku po dosiahnutí tepelnej rovnováhy.

Údaje: Špecifická tepelná kapacita pri stálom tlaku kvapalnej reakčnej zmesi je daná funkciou

$$c_p = 1,36 + 2,6 \cdot 10^{-3} T \quad \text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

Špecifická tepelná kapacita uhlíkovej ocele je

$$\bar{c}_p = 0,465 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

$$(T = 454,15)$$

6.4 Spalné plyny opúšťajú pec pri teplote $800\text{ }^\circ\text{C}$, tlaku 100 kPa a zložení: $7,8\text{ obj. } \% \text{ CO}_2$; $0,6\text{ obj. } \% \text{ CO}$; $3,4\text{ obj. } \% \text{ O}_2$; $15,6\text{ obj. } \% \text{ H}_2\text{O}$ a $72,6\text{ obj. } \% \text{ N}_2$. Vypočítajte, aké teplo treba odvieť v tepelnom výmenníku, ak spalné plyny v množstve $30\text{ kg}/\text{min}$ ochladíme na $200\text{ }^\circ\text{C}$ pri konštantnom tlaku 100 kPa .

$$(\dot{Q} = -365,96\text{ kW})$$

- 6.5 Vypočítajte izobarický súčiniteľ objemovej rozťažnosti, izotermický súčiniteľ stlačiteľnosti a izochorický súčiniteľ rozpínavosti etánu (C_2H_6) pri teplote $300\text{ }^\circ\text{C}$ a molovom objeme $1,12\text{ m}^3/\text{kmol}$.

	$\alpha_p [K^{-1}]$	$\alpha_T [Pa^{-1}]$	$\beta_V [K^{-1}]$
v.d.W.:	$2,012 \cdot 10^{-3}$	$2,557 \cdot 10^{-7}$	$1,932 \cdot 10^{-3}$
R-K:	$2,059 \cdot 10^{-3}$	$2,501 \cdot 10^{-7}$	$1,942 \cdot 10^{-3}$

- 6.6 Vypočítajte Poissonovu konštantu γ amoniaku (NH_3) pri tlaku $101,325\text{ kPa}$ a teplote $15\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledok porovnajte s experimentálnou hodnotou $\gamma = 1,31$.

$$(\gamma = 1,312)$$

- 6.7 Vypočítajte molovú tepelnú kapacitu pre acetylén (C_2H_2) pri stálom objeme pri $P_0 = 101,325\text{ kPa}$ a $T_0 = 288,15\text{ K}$.

$$(c_v = 36,459\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$$

- 6.8 Vypočítajte molovú tepelnú kapacitu N_2 pri teplote 500 K a tlaku 10 MPa . Výpočet uskutočnite za predpokladu platnosti van der Waalsovej rovnice reálneho plynu.

$$(c_{p_1} = c_p^0 + \Delta c_p = 29,6 + 1,22 = 30,82\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

- 6.9 Vypočítajte molovú tepelnú kapacitu etylénu (C_2H_4) pri teplote 300 K a tlaku 10 MPa . Úlohu riešte pomocou grafu $\Delta c_p = f(T_r, P_r)$.

$$(c_{p_1} = 47,76\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$$

- 6.10 Vypočítajte molovú tepelnú kapacitu amoniaku (NH_3) pri stálom objeme pre teplotu $300\text{ }^\circ\text{C}$ a molový objem $1,12\text{ m}^3/\text{kmol}$. Pre výpočet Δc_p použite graf $\Delta c_p = f(T_r, P_r)$.

$$(c_{v(w)} = 36,7\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}); c_{v(R-K)} = 36,2\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$$

- 6.11 Pre zadanie z príkladu 6.10 určite Jouleov-Thomsonov koeficient.

$$(\mu_{(w)} = 3,26 \cdot 10^{-6}\text{ K}/\text{Pa}; \mu_{(R-K)} = 4,08 \cdot 10^{-6}\text{ K}/\text{Pa})$$

- 6.12 Vypočítajte Jouleov-Thomsonov koeficient N_2 pri tlaku 6 MPa a teplote 400 K . Výpočet uskutočnite použitím van der Waalsovej a Redlichovej-Kwongovej rovnice.

$$(\mu_w = 1,238 \cdot 10^{-6}\text{ k}/\text{Pa}; \mu_{R-K} = 1,139 \cdot 10^{-6}\text{ K}/\text{Pa})$$

- 6.13 Vypočítajte zmenu entalpie 1 molu etánu medzi stavmi A, B. Stav A ($P_1 = 2,0683\text{ MPa}$; $T_1 = 477,54\text{ K}$); stav B ($P_2 = 0,689\text{ MPa}$; $T_2 = 366,44\text{ K}$).

$$(\Delta h_w = -8534,78\text{ J}/\text{mol})$$

- 6.14 Vypočítajte teplotu plynu pri adiabatickom škrtení z tlaku 100 na tlak 0,1 MPa. Začiatočná teplota plynu je 300 K. Molová tepelná kapacita pri stálom tlaku je 29,3 J/(mol.K) a možno ju považovať za konštantnú. Pri výpočte použite stavovú rovnicu reálneho plynu

$$v = \frac{RT}{P} + 10^{-10} T^{-2}$$

$$(T_2 = 269,3 \text{ K})$$