

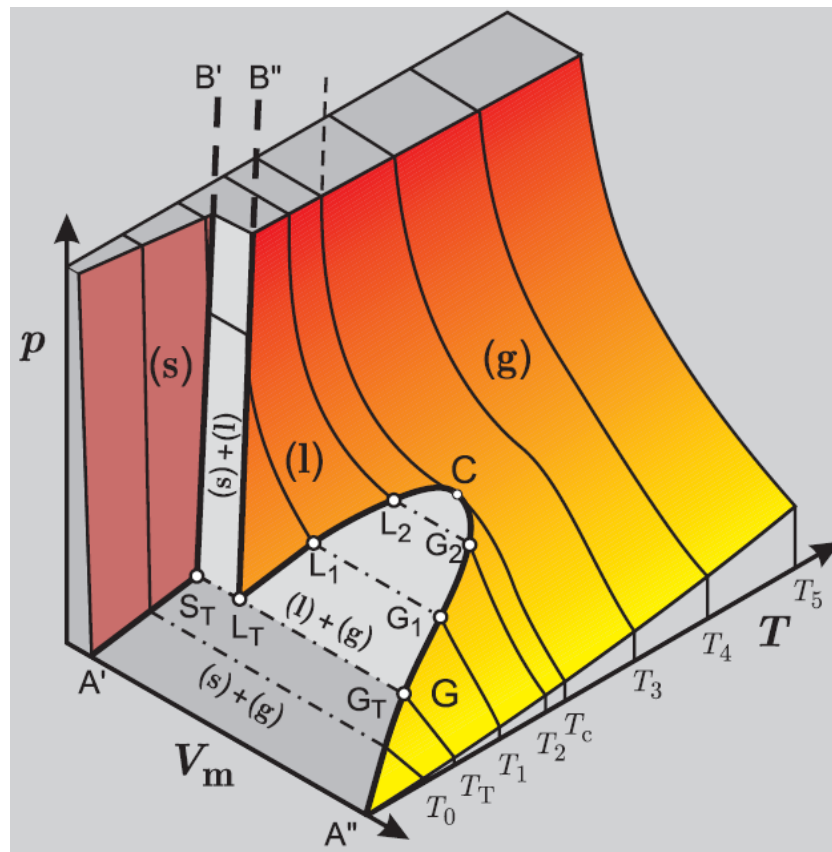
Stavové správanie reálneho plynu

Prednáška 5.

Vypracoval: Ing. Martin Juriga, PhD.

Bratislava, október 2020

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP



Ideálny plyn

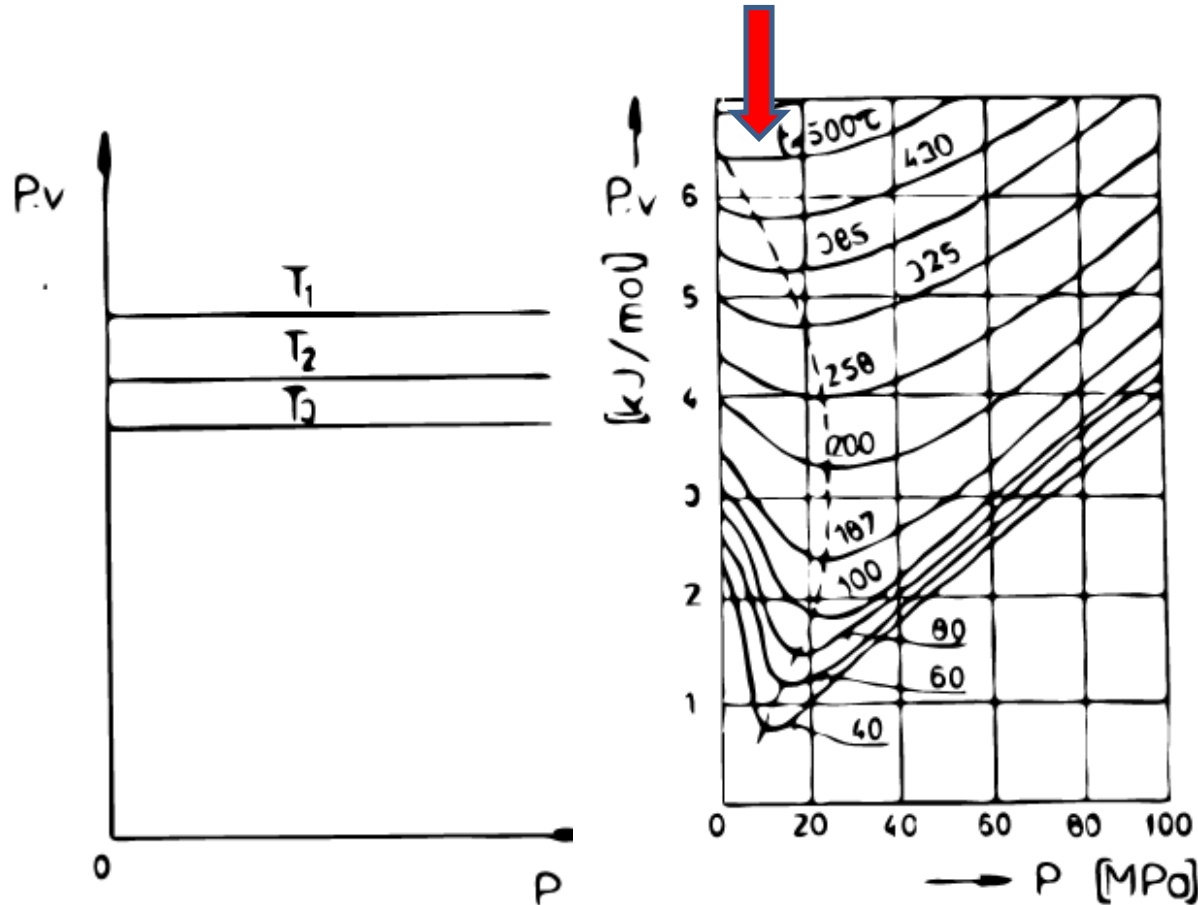
Fyzikálna abstrakcia reálneho plynu.

- Jednotlivé molekuly plynu majú nulový objem vzhľadom na objem sústavy.
- Medzi molekulami po zrážke nie sú žiadne príťažlivé ani odpudivé sily.

Definícii ideálneho plynu nevyhovuje žiadny reálny plyn.

Dá sa však predpokladať, že reálny plyn sa v určitých oblastiach správa ako ideálny.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP



V určitých oblastiach je nie je možné zanedbať vlastný objem molekúl ako ak silové pôsobenie medzi molekulami. /jedná sa hlavne o oblasť nízkych teplôt a vysokých tlakov. /

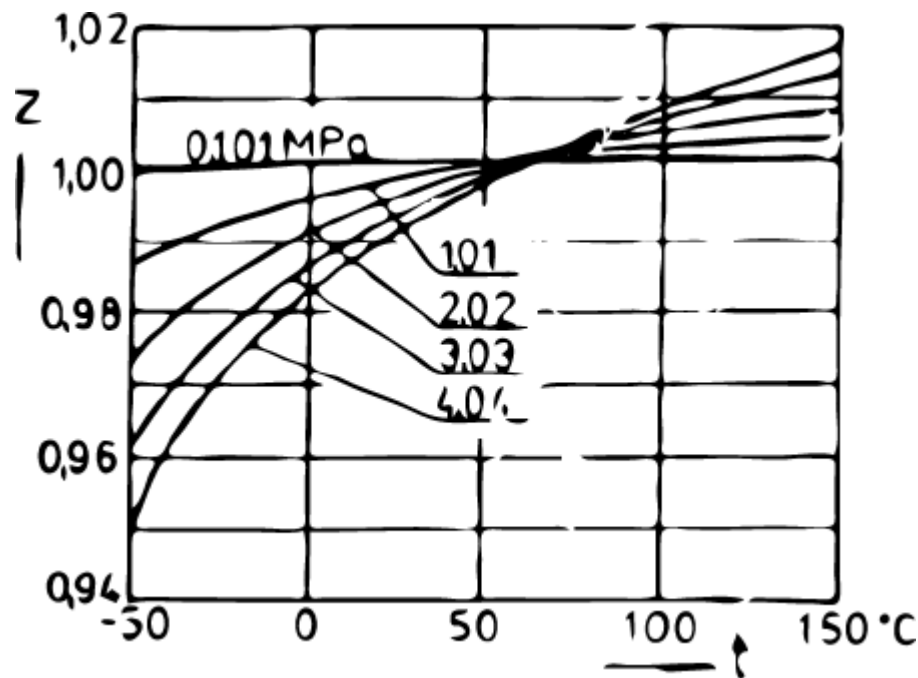
Všeobecná a v širokom rozsahu platná rovnica neexistuje.

Porovnanie platí pre CO_2 . Boylova teplota $T=773 \text{ K}$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Stavové správanie reálneho plynu možno formálne vyjadriť jednoduchou modifikáciou stavovej rovnice ideálneho plynu a zavedením **kompresibilitného faktora**.

KF charakterizuje ne-idealitu plynu, tým že udáva pomer medzi mólovým objemom reálneho a ideálneho plynu.



$$PV = znRT$$

$$Pv = zRT$$

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

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Z historického hľadiska je jednou s prvých a najjednoduchších rovníc van der Waalova stavová rovnica. Vychádza zo SRIP, ktorá je modifikovaná tzv. opravnými súčiniteľmi.

V - objem (pre V_m); a tlak P

V - celkový objem teda zmenšiti o hodnotu odporúčajú vlastného objemu molekúl, V_{kor}

P - celkový tlak teda korigovať na tlak kotični tlak plynu P_{kor}

Urobociti rovnica reálneho plynu

$$(P + P_{kor}) \cdot (V - V_{kor}) = RT$$

P_{kor}, V_{kor} - majú rôznu tvar a sú závislé na charakteristikách tekutiny

objem obj

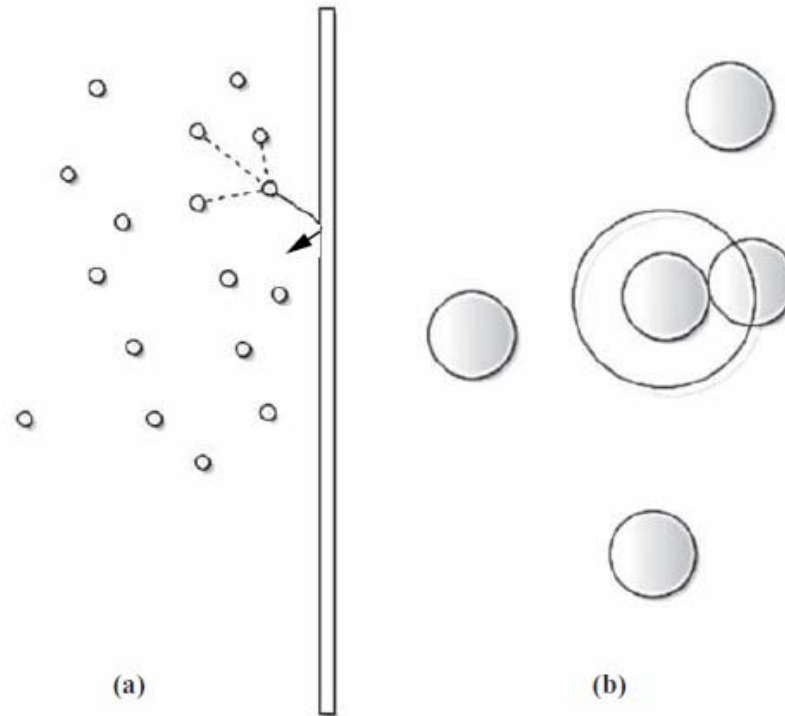
Stavov správanie reálneho plynu - SSRP



van der Waalsova stavová rovnica

a, korekcia tlaku

b, korekcia objemu



$$f(p, T, V_m) = 0$$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

$$\Delta p = a/V_m^2 \quad V_m - b$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = \mathbf{RT}$$

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

$$a = \frac{27}{64} \frac{\mathbf{R}^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{1}{8} \frac{\mathbf{RT}_c}{p_c}$$

Konštanty **a** a **b** reprezentujú vplyv medzi molekulových síl a pretože tieto sily závisia na štruktúre molekúl, sú špecifické /jedinečné/ pre každú látku.

Konštanty **a** a **b** sa dajú vypočítať s kritických veličín.

z VdW vieme explicitne vyjadriť **p** a **T**. Výpočet **V** musíme realizovať numericky alebo graficky

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

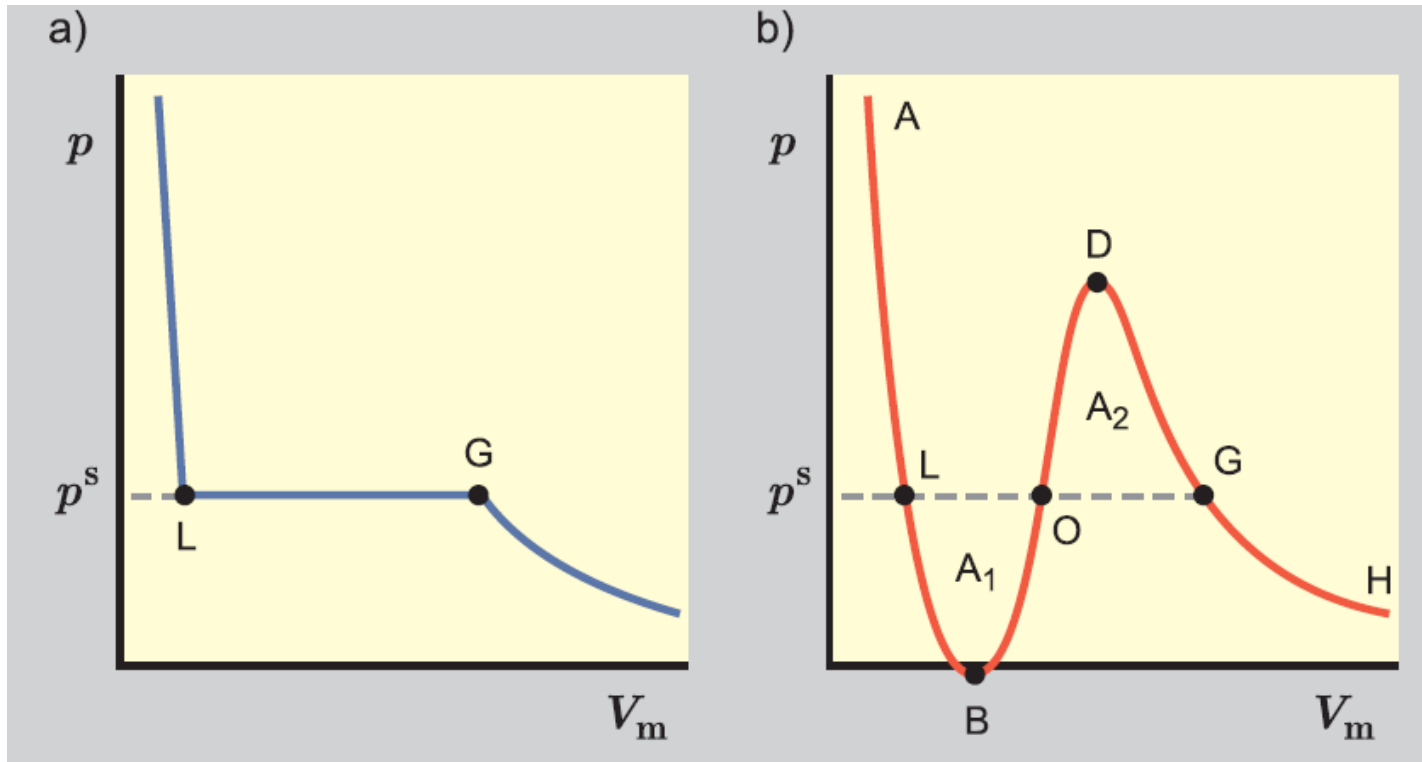
Látka	$a \cdot 10^3 / (\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2})$ $a \cdot 10^{-3} / (\text{MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b \cdot 10^6 / (\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$ $b / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Argon	136,17	32,18
Vodík	24,78	26,60
Dusík	137,00	38,69
Kyslík	138,17	31,86
Oxid uhelnatý	147,22	39,48
Oxid uhličité	365,28	42,80
Voda	553,50	30,48
Methan	230,26	43,06
Ethan	557,97	65,13
Ethylen	461,32	58,23
Propan	938,91	90,48
Butan	1388,60	116,39

Látka	T_c / K	p_c / MPa	$V_{mc} / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$z_c = p_c V_{mc} / (RT_c)$
Helium	5,188	0,227	57,80	0,3042
Argon	150,80	4,870	75,00	0,2923
Vodík	33,20	1,297	65,0	0,3054
Dusík	126,20	3,390	89,0	0,2877
Kyslík	154,58	5,043	73,37	0,2879
Chlor	416,95	7,991	122,9	0,2833
Oxid uhelnatý	132,91	3,499	93,0	0,2945
Oxid uhličité	304,17	7,386	94,3	0,2754
Voda	647,14	22,064	55,95	0,2294
Methan	190,56	4,599	98,6	0,2862
Ethan	305,32	4,872	145,5	0,2792
Ethylen	282,34	5,039	130,0	0,2791
Propan	369,83	4,248	200,0	0,2763
Butan	425,12	3,796	255,0	0,2739

Konštanty van der Waalsovej stavovej rovnice a kritické hodnoty pre vybrané látky. Pri výpočte zmesi reálnych plynov, počítame a a b pre zmes.

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

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP



Van der Waalsova stavová rovnica

a, experimentálne namerané na reálnej látke

b, vypočítané z VdW rovnice.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Van der Waalsova stavová rovnica

Poznámky pod čiarou.

- * je najstaršia /1890/
- * je schopná dobre popísať stavové správanie plynu a kvapaliny, ako aj prechodu medzi nimi.
- * v oblasti prechodu medzi kvapalinou a plynom nie je veľmi presná / VdW slučky/
- * v technickej praxi sa už veľmi nepoužíva, má skôr význam historický a edukačný.
- * je však nutné zdôrazniť že množstvo novších a používaných rovníc z nej vychádza.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Redukovaná van der Waalova stavová rovnica

$$a = 3 P_K v_K^2 = \frac{27 R^2 T_K^2}{64 P_K}$$

$$b = \frac{v_K}{3} = \frac{RT_K}{8 P_K}$$

$$\rightarrow T_K = \frac{8a}{27 Rb}; \quad P_K = \frac{a}{27 b^2}; \quad v_K = 3b$$

$$\left[P \cdot 3 P_K \left(\frac{v_K}{v} \right)^2 \right] \left(v - \frac{v_K}{3} \right) = \frac{a}{3} \frac{P_K v_K}{T_K} T$$

Po úprave a dosadení Redukovaných veličín

$$T_r = \frac{T}{T_K}; \quad P_r = \frac{P}{P_K};$$

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

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

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Redukovaná Van der Waalova stavová rovnica

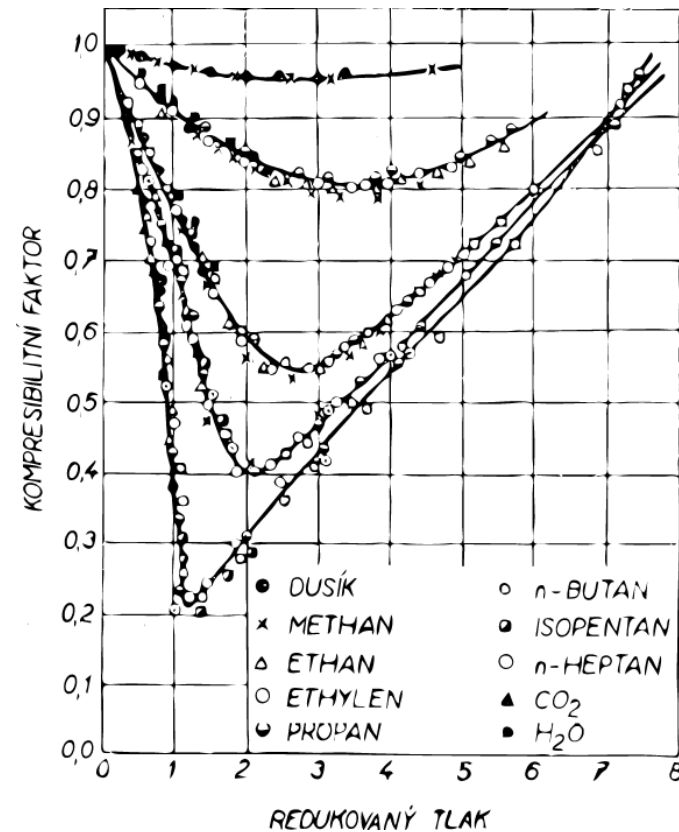
Redukovaná vdW rovnica neobsahuje individuálne látkové konštanty **a** a **b**, ale len redukované veličiny, takže by mala platiť pre všetky plyny. Táto predstava vedie k praktickej aplikácii

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

$$z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b\rho_m} - \frac{a\rho_m}{RT}$$

z Van der Waalovej stavovej rovnica



Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

Stavové správanie reálnych plynov vieme veľmi dobre vystihnúť stavovou rovnicou typu $v_r = f(P_r, T_r)$

TKS – Ak majú 2 látky, plynné alebo kvapalné rovnaký redukovaný tlak a rovnakú redukovanú teplotu majú aj rovnaký redukovaný mólový objem.
 Korešpondujúci stav / vzájomne si odpovedajúci /.

Alebo

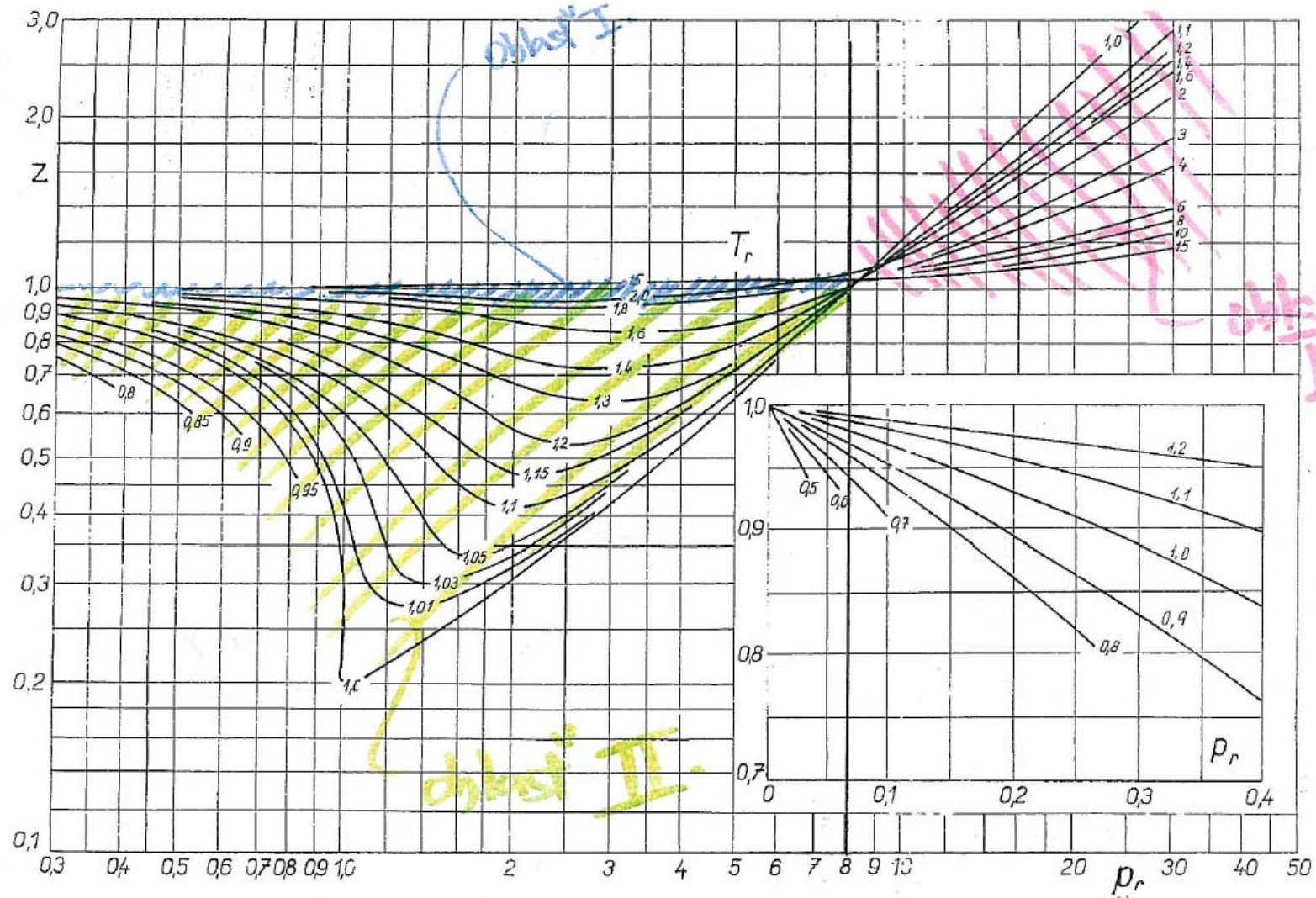
TKS – ľubovoľná interpretácia stavového správania, ktorá používa redukovan stavov veličiny je všeobecne platná pre všetky látky. Preto $z = f(P_r, T_r)$

napr. N_2 $P_{N_2} = 1130 \text{ kPa}$ $T_{N_2} = 252 \text{ K}$ | CO_2 $P_{CO_2} = 2470 \text{ kPa}$ $T_{CO_2} = 608 \text{ K}$

$P_{r,N_2} = 0,333$ $T_{r,N_2} = 2 \rightarrow v_{r,N_2} = 29,67$

$P_{r,CO_2} = 0,333$ $T_{r,CO_2} = 2 \rightarrow v_{r,CO_2} = 29,64$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP



Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

1. v oblasti, kde je $T_r < 2$ a $P_r < 0,1$, sú reálne plyny stlačiteľnejšie ako ideálny plyn ($z < 1$),
2. v oblasti, kde je $T_r \geq 2$ a $P_r < 0,1$, sa reálne plyny správajú približne ako ideálne ($z = 1$),
3. v oblasti, kde je $P_r > 0,1$, sú reálne plyny menej stlačiteľné ako ideálne ($z > 1$).

TKS – v čase bez PC poskytoval táto metóda relatívne vysokú rýchlosť výpočtu/ praktické/ s postačujúcou presnosťou.

Chyba výpočtu v rozsahu cca 5-7 % bežných látkach.

Ďalšie spresňovanie vyžaduje zavedenie nových parametrov

Z_k – kritický kompresibilitný faktor

ω - Acentrický faktor

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

Keby TKS skutočne platil musel by byť tzv. kritický kompresibilný faktor z_k rovnaký pre všetky látky.

$$z_k = \frac{p_k v_k}{R \cdot T_k} = \frac{3}{8} = 0,375$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k \cdot v_k}{T_k}$$

1. prík.

$$z_k(N_2) = \frac{p_k \cdot v_k}{R \cdot T_k} = \frac{3390 \cdot 0,0895}{8,314 \cdot 126,2} = 0,289 \neq 0,375$$

$$z_k(CO_2) = \frac{p_k \cdot v_k}{R \cdot T_k} = \frac{7380 \cdot 0,094}{8,314 \cdot 304,2} = 0,274 \neq 0,375$$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

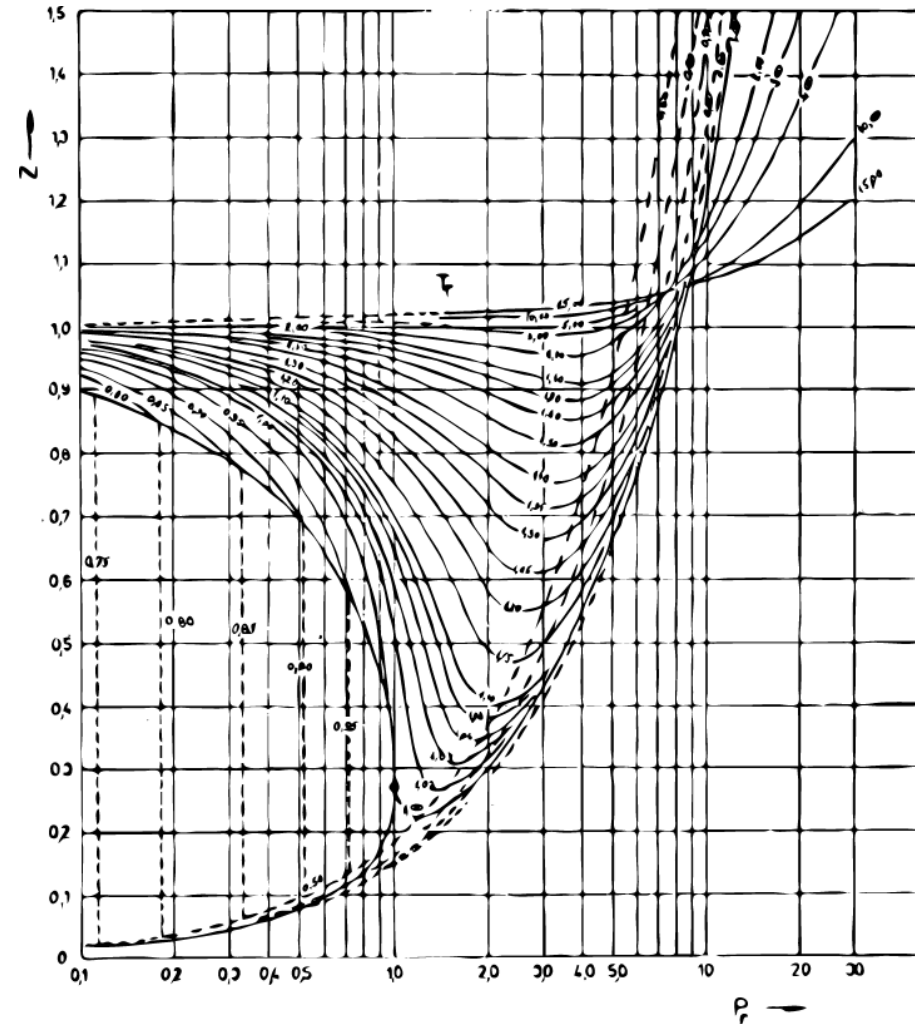
$$z = f(T_r, P_r, z_K)$$

$$z_K = \frac{P_K v_K}{RT_K}$$

Kritický kompresibilitný faktor.

je tabelový parameter,
 prípadne vypočítaný z kritických
 veličín.

GKP pre $z_k = 0,27$
 asi 60% všetkých látok.



Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

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

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

Acentrický faktor. /tretí nezávislý parameter/, zaviedol Pitzer.

-je to látkový parameter a je tabelizovaný

AF – je definovaný pomocou redukovaného tlaku pár, pri redukovanej teplote varu $T_r = 0,7$, to znamená pri $T = 0,7T_k$. / označenie ω /

AF vyjadruje vplyv nesféricity /nekruhovitosti/ molekuly a ich polaritu na vlastnosti látok. AF rastie s rastúcou mólovou hmotnosťou, ako aj s polaritou. Vhodná je hlavne pri výpočte stavového správania nepolárnych látok.

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

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

na výpočet AF, treba poznať kritické veličiny T_k a p_k a tlak nasýtených pár /tenzia pár/ pri redukovanej teplote $T_r = 0,7$, to znamená pri $T = 0,7 \cdot T_k$.

$$\log(P_r^0)_{T_r=0,7} = \log P^0(T) - \log P_k$$

kde $p^0(T)$ je tlak nasýtených pár pri $T = 0,7 \cdot T_k$ a jednoducho ju možno určiť z Antoinovej rovnice.

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + c}$$

kde a, b, c sú látkové konštanty Antoinovej rovnice /sú tabelizované/ a teplota je $t = 0,7(T_k - 273,15)$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

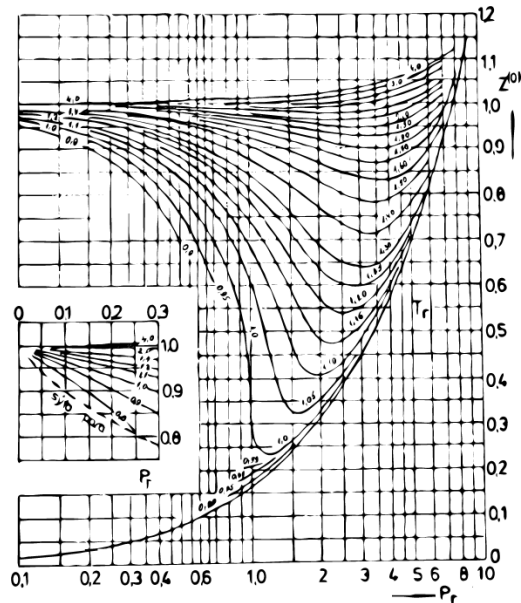
TKS - Teorému korešpondujúcich stavov.

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

Konkrétny tvar navrhli Pitzer a Lipmann
 $z^{(0)}$ – je kompresibilitný faktor pre tkz.
 dokonalú tekutinu .

$z^{(1)}$ – je korekcia kompresibilitného faktora pre
 reálnu tekutinu.

$z^{(0)}$ – a $z^{(1)}$ sú vyjadrené tabelárne, prípadne v podobe grafov.



Hodnoty $z^{(0)}$

$T_r \backslash P_r$	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	0,0029	0,0145	0,0290	0,0579	0,1158	0,1737	0,2315
0,35	0,0026	0,0130	0,0261	0,0522	0,1043	0,1564	0,2084
0,40	0,0024	0,0119	0,0239	0,0477	0,0953	0,1429	0,1904
0,45	0,0022	0,0110	0,0221	0,0442	0,0882	0,1322	0,1762
0,50	0,0021	0,0103	0,0207	0,0413	0,0825	0,1236	0,1647
0,55	0,9804	0,0098	0,0195	0,0390	0,0778	0,1166	0,1553
0,60	0,9849	0,0093	0,0186	0,0371	0,0741	0,1109	0,1476
0,65	0,9881	0,9377	0,0178	0,0356	0,0710	0,1063	0,1415

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

TKS - Teorému korešpondujúcich stavov – pre zmes.

$$\sum_1 P_i V = \sum_1 (z_i n_i) RT$$

$$PV = z_z \sum_1 n_i RT$$

$$z_z = \frac{\sum_1 (z_i n_i)}{\sum_1 n_i} = \sum_1 y_i z_i$$

$$T'_R = \frac{T}{T'_K} \quad \text{kde} \quad T'_K = \sum_1 y_i T_{Ki}$$

$$P'_R = \frac{P}{P'_K} \quad \text{kde} \quad P'_K = \sum_1 y_i P_{Ki}$$

$$v'_R = \frac{v}{v'_K} \quad \text{kde} \quad v'_K = \sum_1 y_i v_{Ki}$$

Kompresibilitný faktor pre zmes sa určí z jednotlivých z pre zložky zmesi z GKD pri teplota a tlaku akú má celá zmes.

Ďalším spôsobom je výpočet tkz. pseudoredukovaných veličín.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

$$f(p, T, V_m) = 0$$

najbežnejšia súčasná interpretácia.

- najkomplikovanejšia oblasť je všeobecne pri vysokých tlakoch a v blízkosti kritickej izotermy.

- Rozdelenie
- A, VIRIÁLNE STAVOVÉ ROVNICE
 - B, ANALYTICÉ STAVOVÉ ROVNICE
 - C, NEANALYTICÉ STAVOVÉ ROVNICE

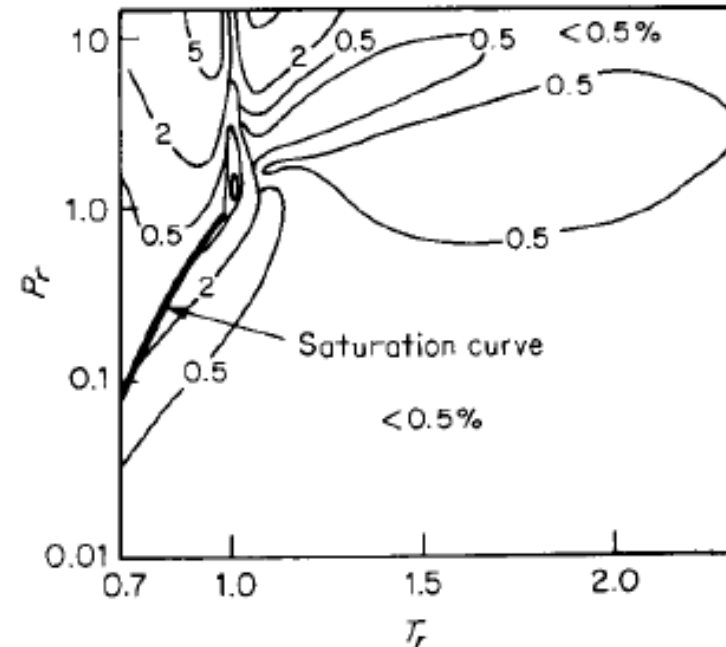


FIGURE 4.4 Contours of percent error in molar volume of CO₂ calculated from the Redlich-Kwong (1949) EoS with parameters from Morris and Turek (1986).

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

Ⓐ VIRIALE STAVOVÉ ROVNICE

$$pV = RT$$

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{B \cdot RT}{V^2} + \frac{C \cdot RT}{V^3} + \frac{D \cdot RT}{V^4}$$

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} \right)$$

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} \right)$$

$$pV = RTZ$$

$$\Rightarrow Z = \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} \right)$$

- nie sú veľmi presné pri vyšších tlakoch
- neopisujú správanie v (l)
- používajú sa iba pre (g)
- B,C,D sú funkciou teploty.

VR môže byť vyjadrená cez z.

Parametre B,C,D určujú experimentálne prípadne analyticky. / napr. Tsonopoulos method /

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

B) ANALYTICKE STAVOVÉ ROVNICE

- analytické, $\sim V$ nie je väčšie ako V^4
- pre zadané T, P nejdeme V analyticky (prípadne numericky).

Najčastejšie kuBické najčastejšie (V^3)
pomerné presné

- viac než 100 rovníc

Marhu (1979) analyzoval:

"no one equation stands clearly above the others"

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

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

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_K^{2,5}}{P_K}$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_K}{P_K}$$

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

Redlich – Kwong /1949/
 jedna s prvých presných
 kubických EoS.

oproti vdW sa líš v korekcií
 na tlak.

stále sa používa.

množstvo modifikácií.
 /Wilson, Soave, ... /

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

$$a \approx 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b \approx 0.07780 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right)^2$$

$$\kappa \approx 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Peng – Robinson /1976/

je aj funkciou acentrického faktora.

jedna z najpoužívanějších a najmodifikovanejších rovníc.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\Theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)}$$

Abbott /1979/

je možné všetky kubické EoS vyjadriť vo všeobecnej forme

jednotlivé parametre môžu byť konštanty, ale aj funkcie závislé na T.

TABLE 4-8 Generalized Parameters for cubic EoS Models of Table 4-6 Using Critical Properties

EoS\Parameter	Z_c	$\frac{bP_c}{RT_c}$	$\frac{\delta P_c}{RT_c}$	$\varepsilon \left(\frac{P_c}{RT_c}\right)^2$	$\frac{aP_c}{(RT_c)^2}$
van der Waals (1890)	0.3750	0.125	0	0	0.42188
Redlich and Kwong (1949)	0.3333	0.08664	0.08664	0	0.42748
Wilson (1964)	0.3333	0.08664	0.08664	0	0.42748
Soave (1972)	0.3333	0.08664	0.08664	0	0.42748
Fuller (1976)	Z_c	$f_{F1}(Z_c)^*$	$f_{F2}(Z_c)^*$	0	$f_{F3}(Z_c)^*$
Peng and Robinson (1976)	0.3070	0.0778	0.15559	-0.006053	0.45724
Patel and Teja (1982)	$f_{PT1}(\omega)^*$	$f_{PT2}(\omega)^*$	$f_{PT3}(\omega)^*$	$f_{PT4}(\omega)^*$	$f_{PT5}(\omega)^*$
Adachie, et al. (1983)	0.3242 – 0.0576 ω	$f_{A1}(\omega)^*$	$f_{A2}(\omega)^*$	$f_{A3}(\omega)^*$	$f_{A4}(\omega)^*$
Soave (1984)	0.3333	0.08333	0.08333	0.001736	0.42188
Adachi, et al. (1985)	$f_{A5}(\omega)^*$	$f_{A6}(\omega)^*$	$f_{A7}(\omega)^*$	$f_{A8}(\omega)^*$	$f_{A9}(\omega)^*$
Twu et al. (1995)	0.03070	0.0778	0.15559	-0.006052	0.457236

* $f_{Fn}(Z_c)$, $f_{PTn}(\omega)$ and $f_{An}(\omega)$ for various n values are functions given in the original articles.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\Theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)}$$

TABLE 4-6 Equation (4-6.1) Parameters for Popular Cubic EoS*

EoS/Eq. (4-6.1) Parameter	δ	ε	Θ	# Parameters ⁺	Generalized? [#]
van der Waals (1890)	0	0	a	2: a, b	$Y(T_c, P_c)$
Redlich and Kwong (1949)	b	0	$a/T_r^{0.50}$	2: a, b	$Y(T_c, P_c)$
Wilson (1964)	b	0	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Soave (1972)	b	0	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Fuller (1976)	bc	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, Z_c, \omega)$
Peng and Robinson (1976)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Martin (1979)	$0.25 - 2b$	$(0.125 - b)^2$	a/T_r^n	3: a, b, n	N(2)
Soave (1979)	b	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Patel and Teja (1982)	$b + c$	$-bc$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega), N(1)$
Peneloux, et al. (1982)	$b + 3c$	$2c^2$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	N(1)
Adachi, et al. (1983)	$b_3 - b_2$	$-b_2b_3$	$a\alpha(T_r)$	5: $a, b, b_2, b_3, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Mathias (1983)	b	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(1)
Mathias and Copeman (1983)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	5: $a, b, \alpha(3)$	N(3)
Soave (1984)	$2c$	c^2	$a\alpha(T_r)$	4-5: $a, b, c, \alpha(1-2)$	$Y(T_c, P_c, \omega), N(2)$
Adachi, et al. (1985)	$2c$	$-c^2$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Stryjek and Vera (1986)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Trebble and Bishnoi (1987)	$b + c$	$-bc - d^2$	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b(2), c, d, \alpha(1)$	N(2)
Mathias, et al. (1989)	$2b + 3c$	$2c^2 - b^2$	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(4)
Rogalski, et al. (1990) ^{&}	$\gamma(b - c)$	$c[\gamma(b - c) + c]$	$a\alpha(T_r)$	5: $a, b, c, \alpha(2)$	N(3)
Twu, et al. (1992)	$4b + c$	bc	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(3)
Soave (1993)	b	0	$a\alpha(T_r)$	3-4: $a, b, \alpha(1-2)$	N(1-2)
Twu, et al. (1995)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Stamateris and Olivera-Fuentes (1995)	0	0	$a\alpha(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Patel (1996)	$b + c$	$-bc$	$a\alpha(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(4)
Zabaloy and Vera (1996, 1998)	$2b$	$-b^2$	$a\alpha(T_r)$	6-8: $a, b, \alpha(4-6)$	N(3-6)

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\Theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)}$$

TABLE 4-7 Expressions for $\alpha(T_r)$ in common EoS for $T_r = T/T_c \leq 1$

EoS	$\alpha(T_r)^*$	# Parameters*
van der Waals (1890)	1	0
Redlich Kwong (1949)	$1/T_r^{1/2}$	0
Wilson (1964)	$[1 + (1.57 + 1.62\omega)(1/T_r - 1)]T_r$	1(ω)
Soave (1972); Fuller (1976)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Peng and Robinson (1976)	$[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Martin (1979)	$1/T_r^n$	1(n)
Soave (1979)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	2(m, n)
Patel and Teja (1982)	$\{1 + F[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$	1(F)
Patel and Teja (1982)	$[1 + (0.452413 + 1.38092\omega - 0.295937\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Peneloux, et al. (1982)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Adachie, et al. (1983)	$[1 + (0.407 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Mathias (1983)	$[1 + (0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	2(ω, p)
Mathias and Copeman (1983); Mathias, et al. (1989)	$[1 + c_1(1 - T_r^{1/2}) + c_2(1 - T_r^{1/2})^2 + c_3(1 - T_r^{1/2})^3]^2$	3(c_1, c_2, c_3)
Soave (1984)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	2(m, n)
Soave (1984)	$[1 + (0.4998 + 1.5928\omega - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Adachie et al. (1985)	$[1 + (0.26332 + 1.7379\omega - 1.2990\omega^2 + 1.5199\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Stryjek and Vera (1986)	$[1 + (0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3)(1 - T_r^{1/2}) + \kappa_1(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	2(ω, κ_1)
Trebble and Bishnoi (1987)	$\exp[q_1(1 - T_r)]$	1(q_1)
Rogalski, et al. (1990)	$a(T_r, T_b, m)^+$	2(T_b, m)
Twu, et al. (1992)	$T_r^{NM-1} \exp[L(1 - T_r^{NM})]$	3 (L, M, N)
Soave (1993)	$1 + n(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r)$	2(m, n)
Soave (1993)	$1 + (2.756m - 0.7)(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r); m = 0.484 + 1.515\omega - 0.44\omega^2$	1(ω)
Twu, et al. (1995)	$T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})] + \omega\{T_r^{-0.607352} \exp[0.511614(1 - T_r^{2.20517})] - T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})]\}$	1(ω)
Stamateria Olivera-Fuentes (1995)	$1 + \frac{m}{n-1} (1 - T_r^{1-n})$	2(m, n)
Patel (1996)	$1 + c_1(T_r - 1) + c_2(T_r^{1/2} - 1) + c_3(T_r^N - 1)$	4(c_1, c_2, c_3, N)
Zabaloy and Vera (1998)	$1 + C_1 T_r \ln T_r + C_2 (T_r - 1) + C_3 (T_r^2 - 1)$	3 (C_1, C_2, C_3)

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

a) Redlich Kwong (1949)

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

$\delta = b$
 $\epsilon = 0$
 $\omega = \frac{a}{\sqrt{T}}$
 $z = b$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-b)}{\sqrt{T} \cdot (V-b) \cdot (V^2 + bV + 0)}$$

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

b) Peng-Robinson (1976)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$$

$\delta = 2b$
 $\epsilon = -b^2$
 $\omega = a \cdot \alpha(T_r)$
 $z = b$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-b)}{(V-b) \cdot (V^2 + 2bV + b^2)}$$

Príklad

Redlich-Kwong /1949/
 Peng-Robinson /1976/

jednotlivé parametre môžu
 byť konštanty, ale aj funkcie
 závislé na T.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

3) NEANALYTICKE STAVOVÉ ROVNICE

- komplexných stav. správaní nie sme schopný popísať s veľkou presnosťou pomocou V^3/V^4 EOS
- komplikované (11 parametrov) v druhej dobe (PC) stále používané.
- BWR (Benedict-Webb-Rubin) - 1916
◦ (skladne empirická), prípadne MBWR
- Wagner Model (1991)
- Pseudocritical Models
- Modely na základe chemickej teórie

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

EOS – Equation of state.

$$P = RT \frac{1}{v} + \frac{c_1}{v^2} + \frac{c_2}{v^3} + \frac{c_3}{v^6}$$

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

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

$$c_3 = a \alpha$$

Benedict-Webb-Rubin
 rovnica /BWR/

prípade ich modifikácie
 /MBWR/

- 8 parametrov.
- výpočtovo zložitá.
- dnes sa často používa vzhľadom na PC.

- rovnica môže byť vyjadrená aj pre z.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Stavové správanie kvapalín.

najčastejšie vyjadrujeme v podobe hustoty.

- vplyv teploty. /Zvýšením teploty o 1°C klesne hustota cca o 0,05 – 0,15 %, výnimka je voda do $3,98^{\circ}\text{C}$ /

pre štandardné podmienky je táto hodnota tabelovaná.

Komplikovanejšie sú oblasti blízko teploty varu – sú navrhnuté špecifické rovnice.

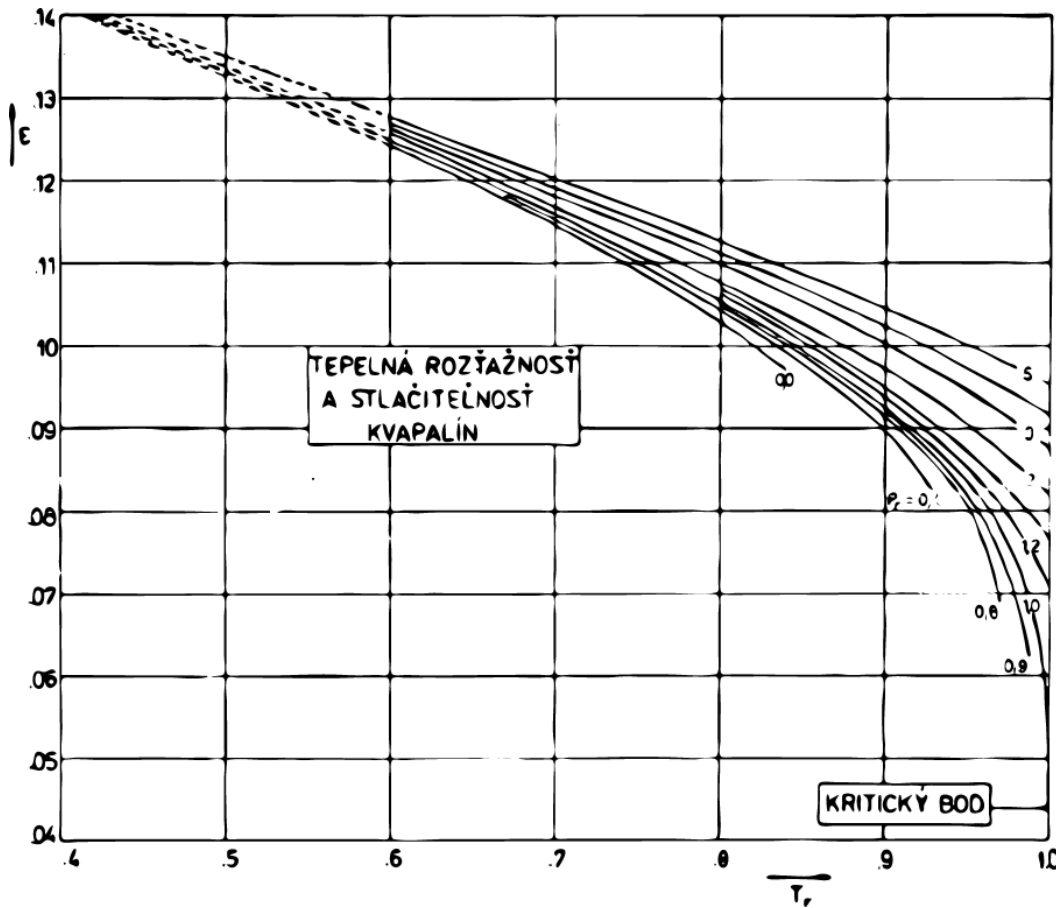
- vplyv tlaku /Zvýšením tlaku o 1 bar hustota stúpne cca o 0,005 % /

Pre neštandardné oblasti tlakov a teplôt môžeme použiť EoS. /SSRP/ hlavne bežné kubické rovnice ako /PR, RKS/ prípadne presné MBWR a BWR.

Jednoduchšiu metódu výpočtu podľa tzv. expanzného faktoru – ε / ω /
Už sa veľmi nepoužíva / grafická metóda/, podobne ako GKD.

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Stavové správanie kvapalín.



ω = F(z, Tr, Pr) expandy faktor ε

$w = \frac{Pr}{z \cdot Tr} \Rightarrow z = \frac{Pr}{w \cdot Tr}$

$Pr = z \cdot RT \Rightarrow n = \frac{z \cdot RT}{P}$

Dočitate: $Pr = \frac{P}{Pk}$
 $Tr = \frac{T}{Tk}$ } $n = \frac{z \cdot R \cdot Tr \cdot Tk}{Pr \cdot Pk}$

$n = \frac{Pr}{w \cdot Tr} \cdot \frac{R \cdot Tr \cdot Tk}{Pr \cdot Pk} = \frac{Tk \cdot R}{w \cdot Pk}$

$n \cdot w = \frac{Tk \cdot R}{Pk} = konst. \quad \left| \quad n = \frac{V}{n} = \frac{P}{n} \right.$
 $\left. = \frac{1}{P} \right|$

Pre redukovaný bod plyn:

$V^{(0)} \cdot w^{(0)} = V^{(1)} \cdot w^{(1)} = V^{(2)} \cdot w^{(2)} = konst.$ prejde do konst.

ml. objem upravený na P

$\frac{w^{(0)}}{P^{(0)}} = \frac{w^{(1)}}{P^{(1)}} = \frac{w^{(2)}}{P^{(2)}}$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Odhadové metódy v F-CH vlastností tekutín

(CAS / Chemical Abstract Service) Bolo
v roku 1992 → Mäko ~~8 000 000~~ Latok
Počet PRÁSTOK & \approx 35 000 Latok. (
~ využiteľnosť)

Počet experimentálnych dát (IBA zhomot)

napr. Dykyj (p) \sim 5831 Latok.

Teper. T_c (Simmrock) \sim 850 Latok.

Čisté Latky / zmesi... obrovské kombinácie

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Odhadové metódy v F-CH vlastností tekutín

- ⊕ Vlastnosť látky závisia na poriadke molekúl.
(generalizovať môžeme aj po potropeň molekúl do správnosti)
- ⊕ Experiment - \uparrow nákladný, časovo náročný
- ⊕ odhadové metódy / príklady /
- ⊕ podstatné odhad fyz. veličiny v \uparrow Práctom
pôjde T/P odhadnúť skupenstva (zmena

 - minimum vstupných údajov
 - min. výpočtov čas
 - odhadnúť aj chyby

↖ viac menší nezhodné

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Odhadové metódy v F-CH vlastností tekutín

Rozdelenie (Rizická)

A, Teoreticky podložene metódy

/napr. molekulové steh. predstav

Chapman-Enskog -ova metóda na výpočet viskozity.

B, TKS / T_r, P_r ; $X(T_r, P_r) = X_b(T_r, P_r)$

C, Prípukové metódy (Musím poznať štruktúru) + dária
 D, Empirické. (emp. korelácie) / aspoň 1 vlastnosť (napr. teplota) / vaku pri 101325

Príklad: TKS.

Rackett (1970) - f. výf. k. výf. (pr. Bode vaku)

$$P_L = \frac{H \cdot P_k}{R \cdot T_k \cdot Z_k^a} \quad \text{bode:} \quad a = 1 + (1 - T_r)^{2/7}$$

Stavov správanie reálneho plynu - SSRP

Ostatné veličiny.

Netreba zabudnúť že pre ľubovoľný CH-I výpočet sú potrebné aj fyzikálno-chemické veličiny

- viskozita / kinematická alebo dynamická/
- povrchové napätie
- tepelná vodivosť.
- Špecifická tepelná kapacita pri konštantnom tlaku
- Tlak nasýtených pár ... Atd'.

Pri výpočtových modeloch nájdeme rovnaký prístupe ako pre pri SR /EoS/.
Modely sú buď teoretické, kvázi-teoretické prípadne striktne empirické.