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: $v = \frac{V}{n}$ (5.3)

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

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

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: $P_i = \frac{n_i RT}{V} = P.y_i$ (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).

<u>Redlichova-Kwongova rovnica</u> 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:

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

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

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:

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

$$b_z = \sum_i y_i \cdot b_i$$

Upravená Redlichova-Kwongova rovnica vyjadrená pomocou kompresibilného faktora z

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

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

<u>Úprava podľa Wilsona</u>

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

<u>Úprava Barnésova-Kingova</u>

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

<u>Výpočet stavových vlastností pomocou teorémy korešpondujúcich stavov (TKS)</u>

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:

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

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

<u>Výpočet molového objemu (hustoty) čistého plynu</u>

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 $\mathrm{tg}\alpha = 1$ 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:

$$\left.\begin{aligned} T'_r &= \frac{T}{T'_k} & \qquad T'_k &= \sum_i y_i T_{ki} \\ P'_r &= \frac{P}{P'_k} & \qquad P'_k &= \sum_i y_i P_{ki} \\ V'_r &= \frac{V}{V'_k} & \qquad V'_k &= \sum_i y_i V_{ki} \end{aligned}\right\} \tag{5.34}$$

<u>Spresnenie výpočtu podľa teorémy korešpondujúcich stavov</u>

a) <u>Metóda kritického kompresibilitného faktora</u>

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

Kompresibilitný faktor z určíme z rovnice

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

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

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

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

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

$z^{(o)} = f(T_r, P_r)$ - 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).

<u>Príklad 5.1</u>

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.

<u>Riešenie</u>

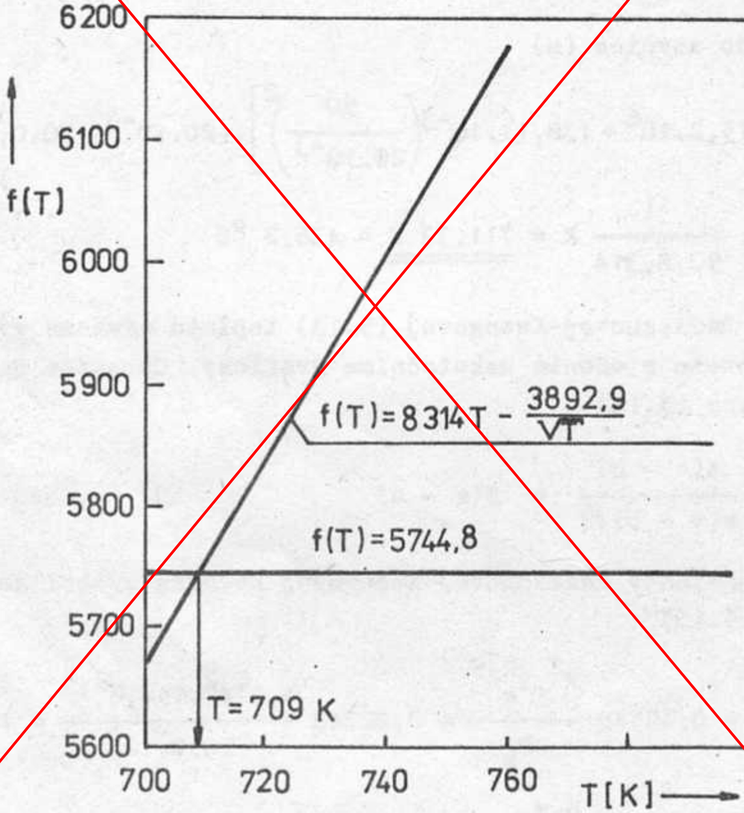
Pôvodný a nový stav vzduchu možno vyjadriť pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu (5.1)

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:

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

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)

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

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

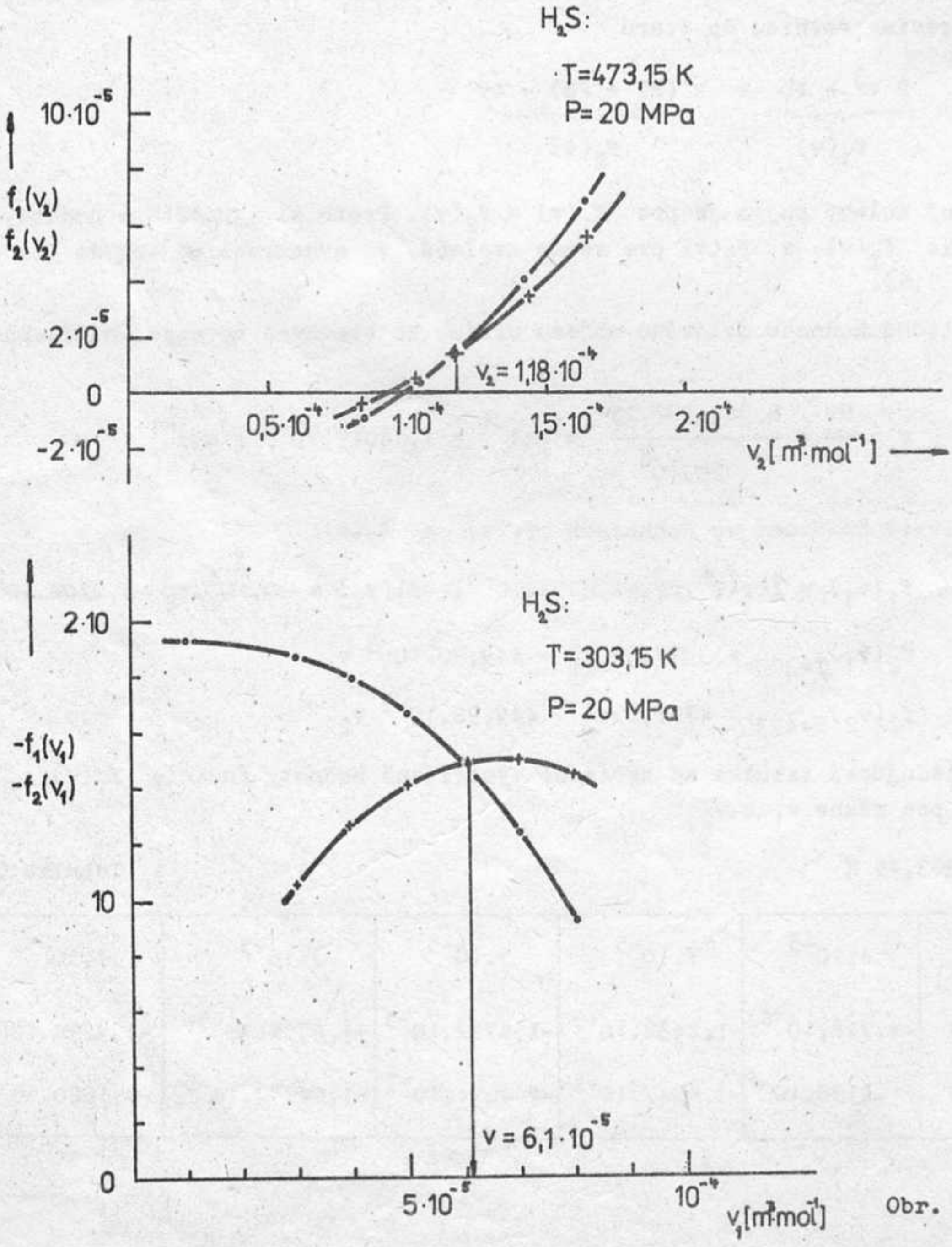
$T_1 = 303{,}15\ K$ — Tabuľka 5.3

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:

$$T_1 = 303{,}15\ K \quad P = 20\ MPa \qquad \rho_1 = \frac{M}{v_1} = \frac{34{,}08.10^{-3}}{6{,}05.10^{-5}} = \underline{\underline{563{,}3\ kg.m^{-3}}}$$

$$T_2 = 473{,}15\ K \quad P = 20\ MPa \qquad \rho_2 = \frac{M}{v_2} = \frac{34{,}08.10^{-3}}{1{,}18.10^{-4}} = \underline{\underline{288{,}8\ kg.m^{-3}}}$$

Príklad 5.13

Aký molový objem má etán v stave 1 a 2:

1) $P_1 = 2068{,}28$ kPa
   $T_1 = 477{,}54$ K

2) $P_2 = 413{,}69$ kPa
   $T_2 = 255{,}37$ 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:

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

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 tabulkách 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

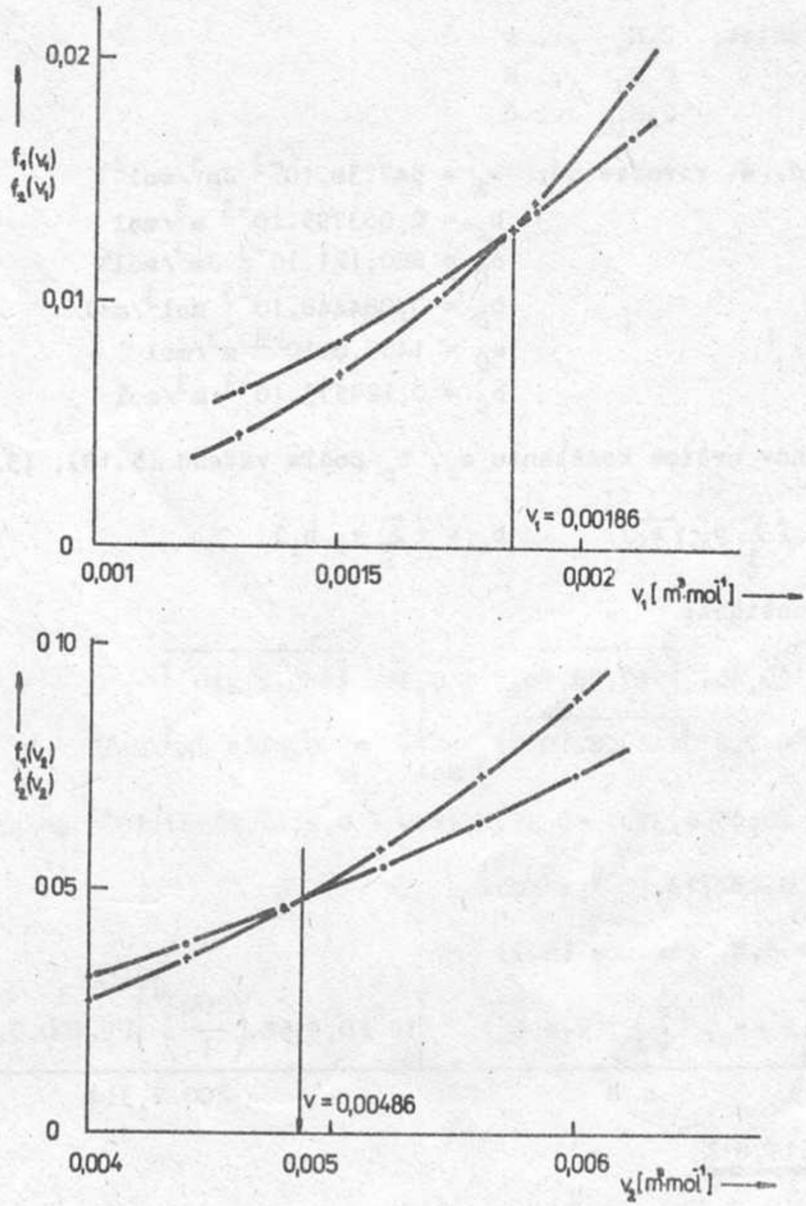
Hľadané molové objemy sú: $v_1 = \underline{\underline{1,86.10^{-3}\ m^3 mol^{-1}}}$

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

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:

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