

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

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

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

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

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

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).

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

