

Viriálový rozvoj:

$$\text{objemový: } z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad \text{tlakový: } z = 1 + \frac{p}{RT}[B' + C'p + \dots] \quad (B = B')$$

1. Boyleova teplota

Určete hodnotu Boyleovy teploty pro ethylen na základě znalosti konstant van der Waalsovy rovnice: $a = 0.4613 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 5.823 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

K356

$$a=0.4613 [\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}] = 0.4613 \text{ m}^5 \text{ kg s}^{-2} \text{ mol}^{-2}$$

$$b=5.823e-5 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 5.823e-05 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{Boyle}}=a/b/R = 952.8 \text{ K}$$

2. Stlačený plyn

Určete, kolik gramů oxidu uhličitého se vejde do autoklávu o objemu 1 L

- při teplotě 40 °C a tlaku 60 bar
- při teplotě 0 °C a tlaku 50 bar.

Použijte generalizovaný diagram a/nebo Redlichovu–Kwongovu rovnici.

Data: $T_c = 304.2 \text{ K}$, $p_c = 7.39 \text{ MPa}$;

a) RK: 149 g; diag: 149 g; b) RK: 789 g (kapalina – velmi nepřesné!); nepřesné se není v diagramu

a)

$$p=60 [\text{bar}] = 6e+06 \text{ Pa}$$

$$T=40 \text{ oC} = 313.1 \text{ K}$$

$$V=1 [\text{L}] = 0.001 \text{ m}^3$$

$$p_c=7.386 [\text{MPa}] = 7.386e+06 \text{ Pa}$$

$$T_c=304.17 [\text{K}] = 304.2 \text{ K}$$

$$V_m=0.000295296 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 0.0002953 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Redlich–Kwong (z aplikace)}$$

$$m=V/V_m \cdot M(\text{CO}_2) = 0.149 \text{ kg a) RK aplikace}$$

$$p_r=p/p_c = 0.8123$$

$$T_r=T/T_c = 1.03$$

$$Z=0.68 = 0.68 \text{ generalizovaný diagram}$$

$$V_m=R \cdot T \cdot Z/p = 0.0002951 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$m=V/V_m \cdot M(\text{CO}_2) = 0.1491 \text{ kg a) generalizovaný diagram}$$

b)

$$p=50 [\text{bar}] = 5e+06 \text{ Pa}$$

$$T=0 \text{ oC} = 273.1 \text{ K}$$

$$V_m=0.0000557917 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 5.579e-05 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Redlich–Kwong (z aplikace), je to kapalina} \\ \Rightarrow \text{velmi nepřesné}$$

$$m=V/V_m \cdot M(\text{CO}_2) = 0.7888 \text{ kg b) RK aplikace}$$

$$p_r=p/p_c = 0.677$$

$$T_r=T/T_c = 0.898 \text{ Oblast kapaliny v diagramu není!}$$

3. Stlačitelnost

O kolik se zvýší tlak v nádobě zcela zaplněné kapalným ethanolem při teplotě 25 °C, zvýšíme-li teplotu o 1 °C (objem nádoby zůstane konstantní). **Data:** koeficient izobarické roztažnosti $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, koeficient izotermické stlačitelnosti $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$.

1,03 MPa

$\alpha=1.15[\text{K}^{-1}] = 1.15 \text{ K}^{-1}$
 $\kappa=1.12[\text{MPa}^{-1}] = 1.12\text{e-}06 \text{ m kg}^{-1} \text{ s}^2$
 $x=\alpha/\kappa = 1.027\text{e+}06 \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
 to $\text{MPa.K}^{-1} = 1.027 \text{ MPa K}^{-1}$
 $Dp=x*1[\text{K}] = 1.027\text{e+}06 \text{ Pa}$
 to $\text{MPa} = 1.027 \text{ MPa}$

Amagat: $V = V_1^\bullet + V_2^\bullet [T, p],$	Dalton: $p(T, V, n_1, n_2) = p(T, V, n_1) + p(T, V, n_2) [T, V]$
--	---

4. Viriálová rovnice pro směs

Při teplotě 298 K je hodnota druhého viriálového koeficientu methanu $-44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a butanu $-727 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Odhadněte viriálový koeficient směsi obsahující 20 mol.% methanu a 80 mol.% butanu. Za tlaku 0.2 MPa určete molární objem této směsi.

$11.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Amagatův zákon (B je „zobecněný vyloučený objem“)

$B=0.2*(-44[\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}]+0.8*-727[\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}]) = -0.0005904 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$T=298[\text{K}] = 298 \text{ K}$

$p=0.2\text{e}6[\text{Pa}] = 0.2 \text{ MPa}$

$Vm=R*T/p+B = 0.0118 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

to $\text{dm}^3.\text{mol}^{-1} = 11.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

5. Směs plynů

Za použití Amagatova zákona vypočtete molární objem směsi methanu ($x_1 = 0.4$) a ethanu ($x_2 = 0.6$) při teplotě $T=344.26 \text{ K}$ a tlaku $p=13.78 \text{ MPa}$. Kompresibilitní faktory čistých látek při teplotě a tlaku systému jsou $z_1^\bullet = 0.9109$, $z_2^\bullet = 0.4753$.

$0.1349 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$Z=0.4*0.9109+0.6*0.4753 = 0.6495$

$Vm=R*344.26[\text{K}]/13.78[\text{MPa}]*Z = 0.1349 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

pseudokritické veličiny [Kay]: $T'_c = \sum_j x_j T_{c,j}$, $p'_c = \sum_j x_j p_{c,j}$, $V'_c = \sum_j x_j R T_{c,j} / p_{c,j}$

Van der Waals: $a = \left(\sum_{i=1}^k x_i \sqrt{a_i} \right)^2$, $b = \sum_{i=1}^k x_i b_i$

6. Tlak směsi plynů

Vypočtete tlak směsi methanu ($x_1 = 0.608$) a butanu ($x_2 = 0.392$) při teplotě 104.5°C a molárním objemu $V_m = 0.3226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Při výpočtu aplikujte:

- stavovou rovnici ideálního plynu, [9.73 MPa]
- van der Waalsovou stavovou rovnici, [7.06 MPa]
- Redlichovu-Kwongovu rovnici (použijte Kayovy pseudokritické veličiny), [7.43 MPa]
- generalizovaný diagram kompresibilitních faktorů a Kayovy pseudokritické veličiny. [7.57 MPa]

Výslednou hodnotu srovnajte s experimentálně zjištěným tlakem $p_{\text{exp}} = 6.89 \text{ MPa}$.

Methan: $T_c = 190.564 \text{ K}$, $p_c = 4.599 \text{ MPa}$, vdW: $a = 0.23029 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 4.3065 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Butan: $T_c = 425.12 \text{ K}$, $p_c = 3.796 \text{ MPa}$, $a = 1.38851 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 11.6394 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$V_m = 0.3226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.3226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 104.5 \text{ }^\circ\text{C} = 377.6 \text{ K}$$

$$p_{\text{id}} = R \cdot T / V_m = 9.733 \text{ MPa}$$

$$x_1 = 0.608 = 0.608$$

$$x_2 = 0.392 = 0.392$$

směšovací pravidla:

$$a = (x_1 \cdot \sqrt{0.23029 [\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}]} + x_2 \cdot \sqrt{1.38851 [\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}]})^2 = 0.568 \text{ m}^5 \text{ kg s}^{-2} \text{ mol}^{-2}$$

$$b = x_1 \cdot 4.3065 \text{e-}5 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] + x_2 \cdot 11.6394 \text{e-}5 [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 0.07181 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$p_{\text{vdW}} = R \cdot T / (V_m - b) - a / V_m^2 = 7.062 \text{ MPa}$$

Pseudokritické veličiny:

$$T_c = x_1 \cdot 190.564 + x_2 \cdot 425.12 = 282.5$$

$$p_c = x_1 \cdot 4.599 [\text{MPa}] + x_2 \cdot 3.796 [\text{MPa}] = 4.284 \text{ MPa}$$

$$P = 7.42607 [\text{MPa}] = 7.426 \text{ MPa RK aplikace}$$

$$T_r = T / T_c = 1.337 \text{ K}$$

$$V_r = V_m \cdot p_c \cdot 10^6 / R / T_c = 5.884 \text{e+}05 \text{ K}$$

$$Z = 0.778 = 0.778 \text{ generalizovaný diagram}$$

$$P = Z \cdot R \cdot T / V_m = 7.572 \text{ MPa}$$