

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

# Popis stavového chování plynů

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Martin Řehák

Studijní obor: Chemie se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: Mgr. Jitka Štrofová Ph. D.

Plzeň, 2013

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V..... dne .....

.....

vlastnoruční podpis

### **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Mgr. Jitce Štrofové Ph.D. za věnovaný čas, cenné rady, připomínky a neocenitelnou pomoc, metodické vedení práce a také trpělivost a ochotu. Také děkuji pedagogům Západočeské univerzity v Plzni, především Katedry chemie, za získání odborných znalostí během mého studia. V neposlední řadě děkuji mé přítelkyni za velkou podporu.

1	Úvod .....	5
1.1	Historický vývoj .....	5
2	Skupenství plynné .....	5
2.1	Vlastnosti plynů .....	5
2.2	Vybrané stavové veličiny.....	5
2.2.1	Látkové množství .....	5
2.2.2	Objem.....	6
2.2.3	Teplota .....	6
2.2.4	Tlak.....	7
2.2.5	Hustota .....	7
2.2.6	Měrný objem .....	7
2.3	Obecná stavová rovnice.....	8
2.4	Kinetická teorie.....	8
2.5	Ideální plyn.....	9
2.5.1	Zákony ideálního plynu .....	9
2.5.1.1	Boyleův-Mariotteův zákon .....	9
2.5.1.2	Gay-Lussacův zákon .....	10
2.5.1.3	Charlesův zákon .....	11
2.5.1.4	Avogadrův zákon.....	12
2.5.2	Stavová rovnice ideálního plynu.....	12
2.5.3	Směsi ideálních plynů a zákony, kterými se řídí .....	13
2.5.3.5	Daltonův zákon .....	13
2.5.3.6	Amagatův zákon.....	14
2.6	Vlastnosti reálného plynu a srovnání s ideálním plynem .....	15
2.6.1	Kompresibilitní faktor .....	16
2.7	Zkapalnění plynů a kritický stav.....	17
2.7.1	Stanovení kritických konstant.....	19
2.8	Stavové rovnice reálných plynů.....	20
2.8.1	Podmínky a platnost stavových rovnic.....	20
2.8.2	van der Waalsova rovnice .....	22
2.8.3	Redlichova-Kwongova rovnice.....	27
2.8.3.7	Soaveho modifikace .....	28
2.8.4	Pengova-Robinsonova rovnice .....	28
2.8.5	Benedictova-Webbova-Rubinova rovnice.....	29

2.8.6	Viriální rozvoj.....	30
2.8.7	Teorém korespondujících stavů.....	32
2.8.7.8	Dvoupřímětrý teorém korespondujících stavů .....	33
2.8.7.9	Třířímětrý teorém korespondujících stavů .....	34
3	Výpočet tlaku ze stavových rovnic .....	36
3.1	Výpočet tlaku kyslíku .....	36
3.1.1	Výpočet tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu .....	36
3.1.2	Výpočet tlaku pomocí van der Waalovy stavové rovnice .....	37
3.1.3	Výpočet tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice .....	38
3.1.4	Výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje.....	39
3.2	Výpočet tlaku dusíku.....	40
3.2.1	Výpočet tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu .....	41
3.2.2	Výpočet tlaku pomocí van der Waalovy rovnice.....	41
3.2.3	Výpočet tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy rovnice .....	42
3.2.4	Výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje.....	43
3.3	Výpočet tlaku helia .....	44
3.3.1	Výpočet tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu .....	44
3.3.2	Výpočet tlaku pomocí van der Waalovy rovnice.....	45
3.3.3	Výpočet tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy rovnice .....	46
3.3.4	Výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje.....	46
3.4	Srovnání vypočtených hodnot tlaku s experimentálními daty.....	48
4	Shrnutí .....	51
5	Seznam použité literatury a internetové zdroje .....	52
6	Resumé.....	54

# 1 Úvod

Cílem této práce bylo pokusit se stručně, přesto výstižně charakterizovat různé způsoby popisu stavového chování plynů. Tato práce obsahuje mnou vybraný souhrn možných způsobů popisu stavového chování pro model ideálního plynu a pro model plynu reálného.

Téma mé bakalářské práce jsem si vybral na základě mého vztahu k fyzikální chemii, jejíž fenomenologický princip je mi, jakožto studentovi chemie a matematiky, velice blízký.

Celá práce obsahuje tři hlavní kapitoly. První popisuje historický vývoj názorů na hmotu a výčet několika událostí, které byly důležité pro rozvoj studia a popisu stavového chování plynů. Dále práce obsahuje základní informace o plynném skupenství, konkrétně charakteristiku modelu ideálního, zákony, kterými se ideální plyn řídí, formulaci stavové rovnice ideálního plynu, charakteristika reálného plynu a srovnání s plynem ideálním a jejich stavové chování. Dále se zabývám stavovými rovnicemi, které stavové chování plynů popisují, konkrétně stavové rovnice pro reálné plyny. Jsou zde uvedeny zástupci typu dvouparametrových kubických rovnic (van der Waalsova, Redlichova-Kwongova a Soaveho modifikace, Pengova-Robinsonova), víceparametrových (Benedictova-Webbova-Rubinova), mocninových (virialní rozvoj) a princip teorému korespondujících stavů, na jehož základě bylo vytvořeno několik generalizovaných vztahů. V poslední kapitole budu provádět výpočty tlaku pomocí uvedených stavových rovnic a srovnám je s experimentálními hodnotami.

## 1.1 Historický vývoj

Plyn, jakožto jeden ze stavů hmoty, byl nedílnou součástí vývoje vesmíru jako takového a taktéž i samotného života na Zemi. Ať už jde o formování jednotlivých kosmických těles, nebo vznik atmosféry, obsahující pro život nezbytnou složku, tedy kyslík. Stejně jako jiná odvětví vědy mělo i studium chemie (v tomto případě chemie plynů a jejich chování) zpočátku volný průběh a později prudký nárůst.

Pro chemii byla v historickém vývoji studia chování plynů důležitá teorie, kterou zformuloval řecký filozof, myslitel a vědec Démokritos z Abdér (asi 460 – 370 př. n. l.) Ten tvrdil, že základem celého světa jsou atomy. Nejmenší částice, které jsou dále nedělitelné, nikdy nevznikly a nikdy nezaniknou, pocházejí ze stejné hmoty a liší se

svým tvarem, velikostí a hmotností. Jsou nezměnitelné, nestlačitelné, tvrdé a v neustálém pohybu. Shlukováním takovýchto atomů vznikají různé látky - tedy sloučeniny. Stejně jako většina teorií byla i tato postupem času vyvrácena, ale byla důležitá pro vznik dalších teorií. S názory atomistů ve starověku polemizoval řecký filozof Aristoteles (384 - 322 před n.l.), který se domníval, že těleso je něco jiného, svérázného a má odlišné vlastnosti než atomy. Z těchto myšlenek vznikla představa o spojitě struktuře látek

Důležitými historickými milníky byly vynálezy, které umožnily konat pokusy s plyny. Mezi ně patří například vynález teploměru (Galilei 1592) a vývěvy (Drebbels 1604). Výrazným milníkem bylo studium závislosti mezi tlakem a objemem plynu při konstantní teplotě. Touto závislostí se zabýval Boyle a po něm Mariotte. Boyle vytvořil hypotézu, díky níž vysvětloval rozdílnost látek a jejich vlastnosti počtem, uspořádáním a pohybem nepatrných, navzájem stejných částic, tedy molekul. Bernoulli, který se zabýval podobnou hypotézou, pak díky ní vysvětlil tlak plynu nárazy částic na stěnu nádoby.

Dlouhou dobu převládala představa o hmotě jako o tzv. kontinuu. Podle ní každá látka vyplňuje prostor spojitě bez mezer. Proti této představě a na základě atomistických představ o hmotě vytvořil Dalton vlastní novodobou hypotézu o atomové struktuře látek. Mimo jiné objevil zákon parciálních tlaků nebo např. zákon závislosti objemu na teplotě plynu při konstantním tlaku.

Jako samostatná vědní disciplína je fyzikální chemie brána od roku 1885, kdy byla vydána učebnice Wilhelma Ostwalda *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* shrnující dosavadní zákonitosti fyzikální chemie. Osamostatnění předcházela řada prací a objevů datující již v 17. století, kdy bylo zkoumáno stavové chování pro model ideálního plynu. Většina z nich se ale udála až v 19. století, během něhož bylo zkoumáno stavové chování reálných plynů. Důležitým progresem pro studium a popis reálných plynů bylo jejich zkapalnění. Většinu plynů se podařilo zkapalnit již na počátku 19. století. Objev tzv. kritického stavu, resp. kritické teploty v roce 1869 přispěl ke zkapalnění i těch plynů, které byly do té doby považovány za tzv. plyny permanentní.<sup>[1,2]</sup>

## 2 Skupenství plynné

### 2.1 Vlastnosti plynů

Plyny tvoří spolu s kapalinami a pevnými látkami jeden ze tří základních skupenských stavů. S kapalinami mají hned několik společných vlastností. Tou základní je tekutost, to znamená, že velmi snadno mění svůj tvar. Proto jsou plyny a kapaliny označovány jako tekutiny. Důvodem je snadná pohyblivost částic, které tekutiny tvoří. Další vlastnosti už jsou zcela specifické pro plyny. Na rozdíl od ostatních skupenských stavů jsou mezi molekulami větší vzdálenosti. Tvar ani objem není stálý, nýbrž je přizpůsoben okolním pevným tělesům, např. nádobám. Na rozdíl od kapalin jsou velmi dobře stlačitelné, zpravidla nevedou elektrický proud a za vyšších teplot jsou rozpínavé. Tlak plynu se projevuje působením na stěnu nádoby a na tělesa vznášející se v něm.<sup>[3,4,5]</sup>

### 2.2 Vybrané stavové veličiny

Zkoumáme-li určitou termodynamickou soustavu, je třeba znát informace o jejím stavu. Veličiny, které popisují stav soustavy, se nazývají stavové veličiny. Ty se dále dělí na extenzivní, tedy ty, jejichž hodnota závisí na velikosti systému (hmotnost, látkové množství, objem) a intenzivní, tedy ty, jejichž hodnota není na velikosti systému závislá (tlak, teplota, složení). V dalším textu budu charakterizovat vybrané veličiny, které mají vztah k tématu mé bakalářské práce.

#### 2.2.1 Látkové množství

Látkové množství  $n$  patří mezi základní veličiny SI soustavy. Udává hodnotu úměrnou počtu základních částic (atomů, molekul, iontů apod.) obsažených ve sledované látce. Základní jednotkou je mol, což je tolik částic, které obsahuje 0,012 kg izotopu uhlíku  $C_6^{12}$ . Při udávání látkového množství nestačí pouze číselná hodnota, ale je důležité upřesnit částice, ke kterým se tato hodnota vztahuje.

Srovnání s uhlíkem  $C_6^{12}$  je nutné proto, že ve skutečnosti není znám přesný počet částic, které tvoří jeden mol prvku nebo sloučeniny. Měřením bylo zjištěno, že jeden mol obsahuje  $(6,022\ 169 \pm 0,000\ 040) \cdot 10^{23}$  částic. Běžně se látkové množství neměří přímo, ale lze jej jednoduše určit ze vztahu



$$n = \frac{m}{M}, \quad (2.1)$$

kde  $m$  je hmotnost v gramech a  $M$  je molární hmotnost látky v g/mol, nebo

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad (2.2)$$

kde  $N$  je počet částic látky a  $N_A$  je Avogadrova konstanta, jejíž hodnota<sup>[6]</sup> je

$$N_A = 6,022\,141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (2.3)$$

### 2.2.2 Objem

Objem  $V$  je odvozená stavová veličina představující velikost sledovaného prostoru. Základní jednotkou je metr krychlový ( $\text{m}^3$ ), který v podstatě představuje prostor uvnitř krychle o délce strany jednoho metru. Dalšími používanými dílčími jednotkami jsou decimetr krychlový ( $\text{dm}^3$ ) nebo centimetr krychlový ( $\text{cm}^3$ ).

V dalším textu budu pracovat s extenzivní veličinou  $V_m$  (molární objem), který je definován vztahem

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad (2.4)$$

jehož základní jednotkou je  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2.2.3 Teplota

Teplota  $T$  je základní fyzikální stavovou veličinou. Je makroskopickým projevem tepelného pohybu molekul. Základní jednotkou je 1 K (kelvin). Ten je definován jako 1/273,16-tý díl absolutní teploty trojného bodu vody. Mimo Kelvinovu teplotní stupnici je další používanou stupnice Celsiova ( $^{\circ}\text{C}$ ). Celsiův stupeň je definován jako jedna setina rozdílu mezi teplotou, při níž voda vře ( $100^{\circ}\text{C}$ ), a teplotou, při níž je v rovnováze voda s ledem ( $0^{\circ}\text{C}$ ) za vnějšího tlaku 101 325 Pa. Velikostí je pak jeden stupeň Celsia roven jednomu Kelvinu. Pro převod mezi těmito stupnicemi (odvozen v kapitole 2.3.1.2) platí vztah

$$T (K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15. \quad (2.5)$$

#### 2.2.4 Tlak

Tlak  $p$  je odvozenou veličinou. Ten je definován jako silové působení molekul (vlivem tepelného pohybu částic, přitažlivých a odpudivých sil) na zvolenou jednotkovou plochu. Hlavní jednotkou je pascal (Pa), který představuje kolmé působení síly 1 N na plochu 1 m<sup>2</sup>. Dalšími používanými násobnými jednotkami jsou kilopascal (kPa) nebo megapascal (MPa). [7,8,9,10]

#### 2.2.5 Hustota

Hustota  $\rho$  je stavová veličina definovaná jako podíl hmotnosti homogenní látky a jejího objemu

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.6)$$

kde  $m$  je hmotnost v kilogramech (kg) a  $V$  objem v metrech krychlových (m<sup>3</sup>).

Určování hustoty látek v jakémkoli skupenství lze ze známé hmotnosti a objemu provádět přímo dle vztahu (2.6). Měření hustoty kapalin se provádí pomocí hustoměrů. Hustota plynů se v praxi měří např. pomocí interferometrů, založených na principu změny rychlosti procházejícího světla.

#### 2.2.6 Měrný objem

Každou extenzivní veličinu lze převést na veličinu intenzivní. Vztažením extenzivní veličiny na jednotkovou hmotnost nebo látkové množství, se získá tzv. měrná nebo molární veličina. Mezi ně patří např. měrný objem. Měrný objem  $V_{\text{sp}}$  je stavové veličina definována jako podíl objemu homogenní látky a její hmotnosti

$$V_{\text{sp}} = \frac{V}{m}, \quad (2.7)$$

kde  $V$  je objem v metrech krychlových (m<sup>3</sup>) a  $m$  je hmotnost v kilogramech (kg).

Je zřejmé, že platí vztah

$$V_{\text{sp}} = \frac{1}{\rho}, \quad (2.8)$$

dle kterého lze měrný objem vyjádřit pomocí hustoty a naopak. [8]

### 2.3 Obecná stavová rovnice

Ze zkušenosti je známo, že stavové veličiny, látkové množství, objem, teplota a tlak nejsou nezávisle proměnné. Příkladem může být plyn v uzavřené nádobě. Je-li objem  $V$  (odst. 2.2.2), který plyn zaujímá, a teplota  $T$  (odst. 2.2.3) dané, není možné měnit jeho tlak  $p$  (odst. 2.2.4). Stejně tak je-li teplota a tlak plynu stálé, má i objem konkrétní hodnotu. Proto se pod pojmem stavové chování plynů rozumí vztah mezi objemem, teplotou, tlakem a celkovým látkovým množstvím složek v termodynamickém systému. Tento vztah lze matematicky vyjádřit obecnou rovnicí

$$f(V, T, p, n) = 0 \quad (2.9)$$

nebo pomocí molárního objemu (2.4)

$$f(V_m, T, p) = 0. \quad (2.10)$$

Lze tedy pomocí tohoto vztahu při znalosti stavových veličin provádět výpočty ke zjištění těch zbylých. V nedávné době se začaly stavové rovnice vyjadřovat pomocí Helmholtzovy funkce  $F_m(V_m, T)$  a záporná hodnota tlaku je dána derivací Helmholtzovy energie podle objemu za konstantní teploty a složení. Tento způsob popisu bere na vědomí i tepelnou kapacitu ideálního plynu. Použití tohoto způsobu má především matematické výhody, neboť nevyžaduje žádnou integraci, pouze derivace Helmholtzovy energie. Přestože bylo dosud navrženo několik stovek stavových rovnic, tak zatím nebyla nalezena univerzální rovnice, která by vystihovala stavové chování tekutin. Konkrétní rovnice pro výpočet stavových vlastností soustav jsou specifické pro každou individuální soustavu a často je výpočet prováděn na základě experimentálních dat.<sup>[9,11]</sup>

### 2.4 Kinetická teorie

Nechť je plyn uzavřen do nádoby o známých vnitřních rozměrech, a která je v tepelné rovnováze se svým okolím. Mějme pak plyn, který se skládá z  $N$  identických atomů či molekul. Ty se pohybují neuspořádaně a vzájemně se srážejí mezi sebou a se stěnami nádoby. Ve shodě s představou o chování ideálního plynu předpokládáme, že až na okamžik srážky částic na sebe tyto částice silově nepůsobí. Též objem všech těchto částic, je ve srovnání s vnitřním objemem nádoby, podstatně menší. O srážkách samotných pak předpokládáme, že jsou dokonale pružné, tedy celková energie částic je při srážce neměnná. Obecně se pak při srážkách mění směr a velikost rychlosti částic, kde ale žádný směr není preferován. Vzhledem k tomu, že je vlastní objem molekul

podstatně menší vzhledem k objemu nádoby, pak i dráha mezi dvěma následujícími srážkami je větší než průměr částice. Jinak řečeno doba trvání srážky a tedy i doba, kdy by sebe částice silově působí, bude mnohem kratší, než doba mezi následujícími srážkami.<sup>[1]</sup>

## 2.5 Ideální plyn

Pro studium vlastností plynů, ale především k výpočtům byl vytvořen zjednodušený model, tzv. *ideální plyn*. Tomuto fyzikálnímu modelu jsou postulovány tyto vlastnosti<sup>[1,12]</sup>:

- Částice plynu mají hmotnost, ale jejich vlastní objem lze oproti celkovému objemu soustavy zanedbat.
- Pro velké vzdálenosti mezi částicemi zanedbáváme i přitažlivé a elektrostatické síly a molekuly ideálního plynu na sebe vzájemně nijak nepůsobí
- Při srážkách je tření nulové, díky dokonale hladkému povrchu.
- Částice vykazují chaotický pohyb a rovnoměrně vyplňují prostor

### 2.5.1 Zákony ideálního plynu

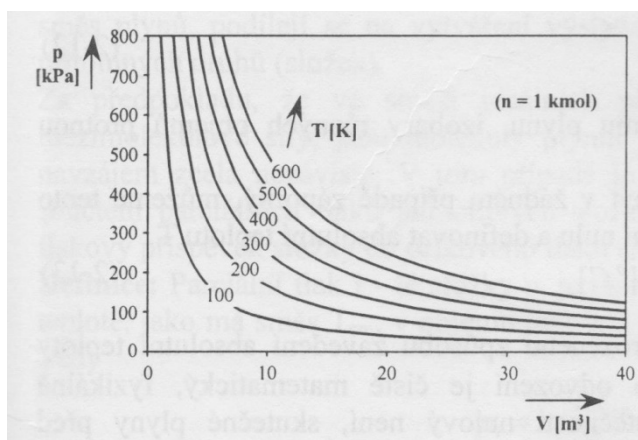
Z praktického využití je důležitý popis stavového chování hlavně u plynů, neboť se projevuje mnohem výrazněji než u kapalin či tuhých látek. Ty byly dlouho považovány za nestlačitelné, a proto bylo studováno nejprve stavové chování látek plynných. V následujících kapitolách budou vyjmenovány základní zákony, kterými se model ideálního plynu řídí.

#### 2.5.1.1 Boyleův-Mariotteův zákon

První experimentální studii stavového chování plynů při izotermickém ději (za konstantní teploty) provedl anglický fyzik a chemik Boyle v roce 1662. Ten, pomocí velmi jednoduchého pokusu stlačoval určité množství vzduchu v uzavřeném rameni skleněné trubice ve tvaru písmene U přidáváním rtuti a na základě měření zformuloval následující vztah:

$$pV = konst., \quad [T] \quad (2.11)$$

z něhož vyplývá, že za konstantní teploty je objem  $V$  určitého množství plynu nepřímo úměrný jeho tlaku  $p$ . Nezávisle na něm dospěl ke stejnému výsledku francouzský fyzik Edme Mariotte v roce 1672. Tento vztah je znám jako Boyleův-Mariotteův zákon.



Obr. 1: Závislost objemu na tlaku při izotermickém ději.<sup>[12]</sup>

### 2.5.1.2 Gay-Lussacův zákon

Dalším dějem, v tomto případě izobarickým (za konstantního tlaku), se zabýval francouzský chemik a fyzik Joseph Louis Gay-Lussac, který v roce 1802 dospěl k závěru:

Objem daného množství plynu za konstantního tlaku roste lineárně s teplotou a hodnota tzv. izobarického koeficientu teplotní roztažnosti je pro všechny plyny stejná. Danou formulaci lze vyjádřit vztahem

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (2.12)$$

kde  $V_0$  je objem plynu při teplotě  $t = 0$  °C,  $\alpha$  je izobarický koeficient teplotní roztažnosti a  $t$  je teplota v °C. Dle posledních měření má  $\alpha$  hodnotu

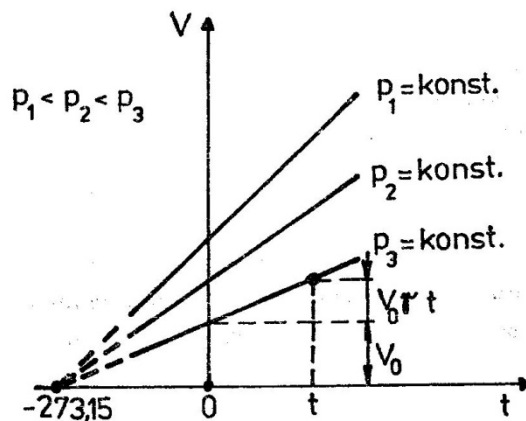
$$\alpha = 0,0036610 = \frac{1}{273,15} \text{K}^{-1} \quad (2.13)$$

Dosazením této hodnoty do vztahu (2.12) lze získat

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right) = V_0 \left(\frac{273,15 + t}{273,15}\right) \quad (2.14)$$

Označí-li  $T_0 = 273,15$  a  $T = 273,15 + t$ , dostáváme po úpravě známý tvar Gay-Lussacova zákona ve tvaru

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} = \text{konst.} \quad (2.15)$$



Obr. 2: Izobary v digramu V – t.<sup>[8]</sup>

Z V-t diagramu (obr. 2) lze vypočítat, že všechny izobary se protínají v jednom bodě. Z faktu, že objem plynu nemůže být záporný, byl vztah

$$T = 273,15 + t \quad (2.16)$$

motivací pro zavedení pojmu absolutní teploty a hodnoty -273,15 °C jako absolutní nuly, tedy 0 K.

### 2.5.1.3 Charlesův zákon

Jacques Alexandre Charles jako jeden z prvních prováděl pozorování stavového chování plynů při izochorickém ději (za stálého objemu). Došel k tomuto závěru:

Tlak daného množství plynu roste lineárně s teplotou a hodnota izochorického koeficientu teplotní rozpínivosti je pro všechny plyny stejná. Tento zákon se dá také zapsat pomocí následujícího vztahu:

$$p = p_0(1 + \beta t) \quad (2.17)$$

kde  $p_0$  je tlak plynu při teplotě  $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $\beta$  je izochorický koeficient teplotní rozpínivosti a  $t$  je teplota v °C.

Obdobným postupem jako u odvození Gay-Lussacova zákona je možné dojít ke vztahu:

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p}{T} = \text{konst.} \quad (2.18)$$

Koeficient izochorické teplotní rozpínivosti je také konstantní a je roven koeficientu izobarické teplotní roztažnosti, tedy

$$\beta = \alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}. \quad (2.19)$$

#### 2.5.1.4 Avogadrův zákon

Na počátku 19. století došel italský fyzik a chemik Amedeo Avogadro došel při sledování hmotností a objemů plynů k následujícím závěrům:

Ideální plyn za stejných stavových podmínek (tlaku, objemu a teploty) obsahuje stejný počet molekul.

Tato formulace se označuje jako Avogadrův zákon. Měřením bylo zjištěno, že za tzv. normálních podmínek ( $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$ ,  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ) a při znalosti Avogadrovy konstanty (2.3) má molární objem hodnotu

$$V_m = 22,4138 \pm 0,0007 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Tato hodnota je stejná pro všechny plyny a označujeme ji jako *normální molární objem*  $V_{m0}$ . Obsahuje-li systém  $n$  molů ideálního plynu, lze objem převádět dle vztahu (2.4).<sup>[8,12,13]</sup>

#### 2.5.2 Stavová rovnice ideálního plynu

V následujícím odstavci ukážu jeden ze způsobů odvození stavové rovnice ideálního plynu. Využiji vztahů uvedených v předchozí kapitole, a to Boyle-Mariottova zákona (odst. 2.5.1.1) a Gay-Lussacova zákona (odst. 2.5.1.2). Pokud spojím tyto dva zákony, dostávám vztah

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \textit{konst.} \quad (2.20)$$

platný i dle Avogadrova zákona (odst. 2.5.1.4). Závislost těchto tří termodynamických veličin je zároveň stavová rovnice ideálního plynu, více známa ve tvaru

$$pV = nRT, \quad (2.21)$$

nebo pro 1 mol plynu

$$pV_m = RT, \quad (2.22)$$

kde  $n$  je látkové množství a  $R$  je univerzální plynová konstanta. Ta je definována následujícím vztahem

$$R = \frac{p_0V_0}{T_0}. \quad (2.23)$$

Hodnota této konstanty závisí na zvolených jednotkách termodynamických veličin. V SI soustavě má plynová konstanta ( $p_0 = 101\,325\text{ Pa}$ ,  $T_0 = 273,15\text{ K}$ ,  $V_0 = 0,02241\text{ m}^3$ ) hodnotu<sup>[7,14]</sup>

$$R = 8,314\,472\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}^{-1} = 8,314\,472\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (2.24)$$

### 2.5.3 Směsi ideálních plynů a zákony, kterými se řídí

Málo kdy se v technické praxi setkáváme s čistými plyny. Pracovními látkami např. ve spalovacích motorech jsou směsi, výfukové plyny nebo třeba vzduch samotný je směs plynů. Z tohoto pohledu je zřejmé, proč je důležité se problematikou směsí zabývat. Při řešení termodynamických soustav, které obsahují směsi plynů, vycházíme ze dvou základních vět kinetické teorie plynů

- Každý plyn se chová ve směsi ideálních plynů, jako by byl v celém prostoru sám a řídí se svou stavovou rovnicí. Z té lze určit tlak pomocí teploty a celkového objemu směsi
- Směs na sebe nijak chemicky nepůsobí a má vlastnosti plynu, pro který lze použít stavovou rovnici

#### 2.5.3.5 Daltonův zákon

Pro názornost si lze představit mísení dvou plynů. Před mísením jsou oba plyny od sebe odděleny přepážkou, kde  $n_1$  molů plynu 1 zaujímá objem  $V_1$  a  $n_2$  molů plynu 2 zaujímá objem  $V_2$ , přičemž teplota a tlak obou plynů jsou stejné a  $R$  je univerzální plynová konstanta. Pro jednotlivý plyn lze psát stavovou rovnici ve tvaru

$$pV_i = n_iRT, \quad (2.25)$$

kde index  $i$  představuje plyn 1 nebo 2.

Doposud jsem považoval  $n$  za celkový počet molů bez ohledu na to, zda se jedná o jednosložkový či vícesložkový systém. Budu uvažovat plynou směs skládající se z  $n_1$  molů složky 1,  $n_2$  molů složky 2 atd. až  $n_k$  molů složky  $k$ . Celkové látkové množství směsi je dán součtem

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k. \quad (2.26)$$

Po dosazení do (2.21) dostávám



$$p = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) \frac{RT}{V} = \sum_{i=1}^k \frac{n_i RT}{V}. \quad (2.27)$$

kde výraz  $\frac{n_i RT}{V}$  představuje hodnotu tzv. *parciálního tlaku plynu*, tedy tlaku, který by plyn měl, kdyby byl v uvažovaném systému za dané teploty sám.

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad (2.28)$$

kde  $p_i$  je parciální tlak složky  $i$  a  $V$  je celkový objem směsi. Rovnici (2.28) lze pak psát jako

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i \quad (2.29)$$

a její formulaci lze chápat jako tzv. *Daltonův zákon*, který říká, že celkový tlak plyné směsi je dán součtem parciálních tlaků všech složek.

Vydělením vztahů (2.28) a (2.29) se získá vztah mezi parciálním tlakem  $i$ -té složky  $p_i$  a celkovým tlakem směsi  $p$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} p = x_i p, \quad (2.30)$$

kde  $x_i$  značí molární zlomek plyné složky  $i$  v uvažovaném systému. <sup>[12,13]</sup>

### 2.5.3.6 Amagatův zákon

Pro vícesložkový systém o celkovém látkovém množství  $n$  molů zavedl Amagat pojem tzv. *parciálního objemu plynu*, tedy objemu, který by plyn měl, kdyby byl v uvažovaném systému za daného tlaku sám.

$$V_i = \frac{n_i RT}{p}, \quad (2.31)$$

kde  $V_i$  je parciální objem složky  $i$  a  $p$  celkový tlak směsi. Rovnici (2.31) lze pak psát jako

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k = \sum_{i=1}^k V_i = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^k n_i \quad (2.32)$$

a její formulaci lze chápat jako tzv. *Amagatův zákon*, který říká, že celkový objem plyné směsi je dán součtem parciálních objemů všech složek.

Opět platí podobný vztah jako v případě Daltonova zákona, že ze vztahů (2.31) a (2.32) lze odvodit vztah mezi parciálním objemem  $i$ -té složky  $V_i$  a celkovým tlakem směsi  $V$

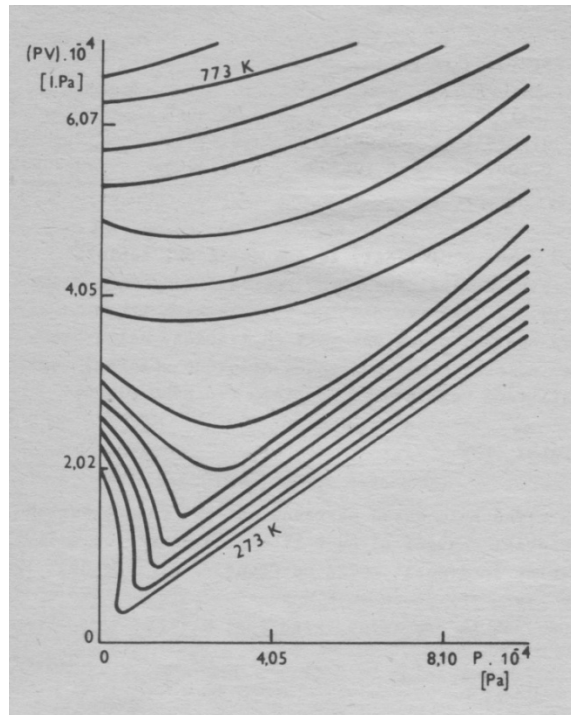
$$V_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} V = x_i V. \quad (2.33)$$

Jak pro Daltonův, tak Amagatův zákon platí, že jsou zákony mezními, tedy platí jen v omezeném rozsahu tlaků. Za nízkých tlaků jsou oba zákony ekvivalentní. Za vyšších tlaků vykazují plynné směsi odchylky od Daltonova zákona, naproti tomu Amagatův zákon platí poměrně dobře. <sup>[12,13]</sup>

## 2.6 Vlastnosti reálného plynu a srovnání s ideálním plynem

Je zřejmé, že rovnice ideálního plynu je vztahem mezním a platí jen při nízkých tlacích a vyšších teplotách. U reálného plynu nedochází k žádným zjednodušením, jak tomu bylo u plynu ideálního. Při vyšších tlacích a nižších teplotách vykazuje chování plynu značné odchylky.

Tyto odchylky jsou způsobeny tím, že u reálného plynu nedochází k zanedbání vlastního objemu molekul a ani interakce mezi nimi. Důsledkem těchto interakcí je například to, že se reálný plyn dá zkapalnit. S tímto jevem ale stavová rovnice ideálního plynu nepočítá, neboť podle vlastností ideálního plynu by se dal plyn stlačit zcela nebo dosáhnout nulového tlaku. Mezimolekulové síly závisí na vzdálenosti molekul. Jsou-li molekuly blíže u sebe, převažují síly odpuzivé, překročí-li vzdálenost molekul určitou hodnotu, převažují síly přitažlivé. Důsledkem těchto sil je zase to, že při stlačení má plyn konečný, nikoli nulový objem. To, že k těmto interakcím v reálném plynu skutečně dochází, lze ukázat několika způsoby pomocí experimentálně měřených závislostí. Jeden ze způsobů je například závislost součinu tlaku a objemu na tlaku plynu při různých teplotách.



Obr. 3: Závislost  $pV$  na tlaku oxidu uhličitého při různých teplotách. <sup>[15]</sup>

Z rovnice (2.21) vyplývá, že pro ideální plyn by znázorňující závislost  $pV$  na tlaku (obr. 3) izotermy byly rovnoběžné s osou úseček (tedy součin tlaku a objemu by byl nezávislý na tlaku). Jak je vidět z obrázku, s rostoucí teplotou je minimum na izotermách méně výrazné, neboť v blízkosti Boyleovy teploty se reálný plyn v širokém rozsahu tlaků chová jako ideální. <sup>[8,13,15]</sup>

### 2.6.1 Kompresibilitní faktor

Jednou z možností, jak charakterizovat reálný plyn, je tzv. *kompresibilitní faktor*  $z$ . Ten je definován vztahem

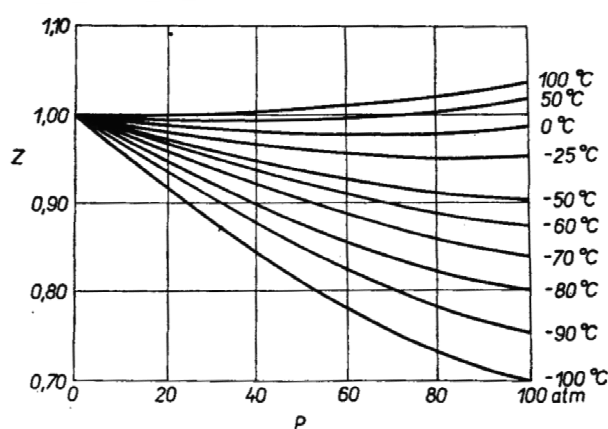
$$z = \frac{pV}{nRT}, \quad (2.34)$$

kde  $p$  je tlak,  $V$  objem,  $T$  teplota,  $n$  látkové množství plynu a  $R$  univerzální plynová konstanta. Je nutné dávat pozor na jednotky, v nichž jsou uvedeny hodnoty proměnných a taktéž na hodnotu univerzální plynové konstanty!

Pokud vztah (2.34) srovnám s rovnicí ideálního plynu (2.21), je patrné, že kompresibilitní faktor ideálního plynu je roven jedné. Hodnota  $z$  ukazuje odchylku

od chování ideálního plynu. Při grafickém zpracování se obvykle vynášejí hodnoty kompresibilitního faktoru oproti tlaku pro různé teploty.

Kompresibilitní faktor se využívá k výpočtu stavových veličin reálného plynu. Například ze známé grafické závislosti  $z$  na  $p$  při různých teplotách (obr. 4) se pro daný tlak odečte hodnota kompresibilitního faktoru. Pak se podle vztahu (2.34) snadno dopočítá objem plynu. Jednoduchost takového výpočtu je jistě výhodou, na druhou stranu nevýhodou je pracné sestavení diagramu závislosti  $z$  na  $p$ , potřeba velkého množství experimentálních dat a také skutečnost, že diagram vystihuje chování jediného plynu.



Obr. 4: Kompresibilitní diagram dusíku při různých teplotách. <sup>[13]</sup>

## 2.7 Zkapalnění plynů a kritický stav

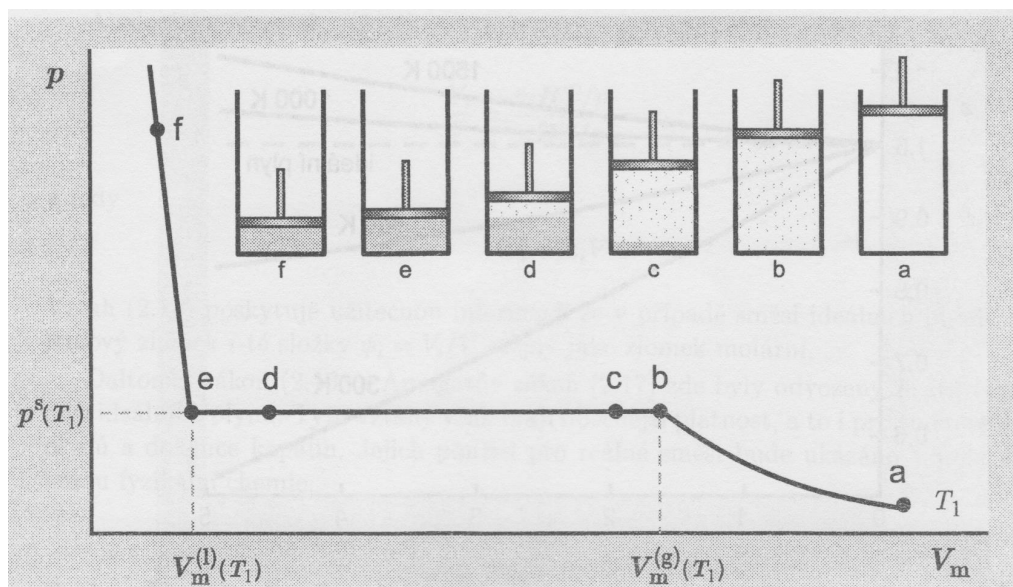
Jak bylo řečeno v kapitole 2.6, výrazným rozdílem mezi ideálním a reálným plynem je to, že se dá zkapalnit. První pokusy o zkapalnění konal Faraday (1823). Tomu se podařilo zkapalnit např. chlor, sulfan nebo amoniak. Naproti tomu třeba vodík, dusík či kyslík jeho snahám stále odolávaly. I za velmi vysokých tlaků, až 360 MPa, se stále nepodařilo žádný z nich převést do kapalného stavu. Dlouhou dobu byly tyto plyny považovány za nezkapalnitelné a nazývány jako tzv. plyny permanentní.

V roce 1869 publikoval irský chemik a fyzik Thomas Andrews (1813 - 1885) svou práci o stavovém chování oxidu uhličitého, která významně přispěla k vypracování teorie zkapalňování plynů.

Při nižších teplotách za vyšších tlaků dochází ke kondenzaci plynů. Stavová rovnice ideálního plynu tento jev ale nedokáže popsat.

Na obr. 5 je znázorněna závislost tlaku na molárním objemu při následujícím pokusu. Válec s pohyblivým pístem byl naplněn 1 molem plynu při dané teplotě  $T_1$

(počáteční stav **a** na obr. 5). Pomocí pístu byl při konstantní teplotě zmenšován objem. Zároveň byl měřen tlak uvnitř válce a zaznamenává jeho hodnota pro daný objem systému.

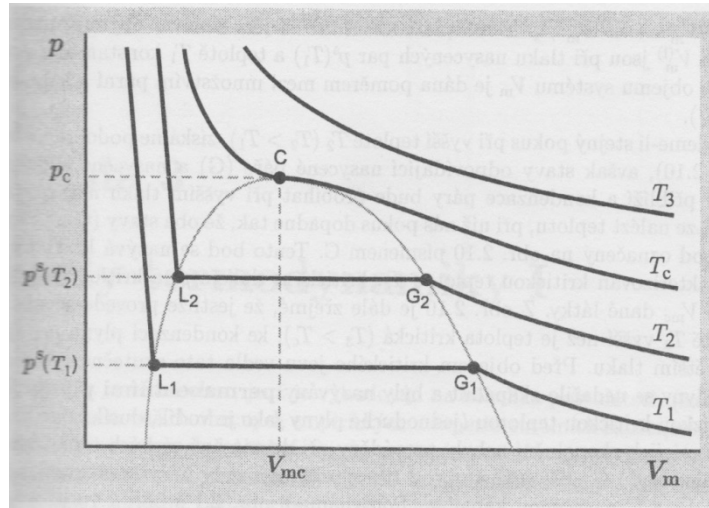


Obr. 5: **Izotermické stačování ve válci s pohyblivým pístem.** [7]

Při zmenšování objemu pomocí pístu docházelo ke zvyšování tlaku. V určitém okamžiku se vytvořily první kapky kapalné fáze (stav **b**). Tento stav se nazývá stavem *nasyčené páry*, tedy moment, kdy pára začíná kondenzovat a je v rovnováze s kapalnou fází. Při dalším snižování objemu je tlak konstantní a má hodnotu  $p^s(T_1)$ . Tento tlak se označuje jako *tlak nasyčených par* při teplotě  $T_1$ . Při dalším snižování objemu přibývala kapalná fáze a ubývala plynná (stavy **c** a **d**). Moment, kdy vymizela parní fáze (stav **e**) se označuje jako *stav nasyčené kapaliny* (tedy stav, kdy je kapalina začíná vřít a je v rovnováze s plynnou fází). Při dalším snižování objemu (část mezi stavy **e** a **f**) se stlačovala pouze kapalná fáze a tlak systému velmi prudce vzrostl.

Tímto pokusem byla získána izoterma, která se skládá ze tří oblastí: plynná fáze (**a** až **b**), dvoufázová fáze (**b** až **e**) a kapalná fáze (**e** až **f**).

Provede-li se tento pokus znovu, ale tentokrát pro vyšší teplotu  $T_2$ , získá se podobná závislost (obr. 6), ale stavy nasyčené páry (G) a nasyčené kapaliny (L) se k sobě přiblíží a první kapky kondenzovaného plynu se objeví při vyšším tlaku ( $p^s(T_2)$ ). Při určité teplotě splynou oba stavy v jeden bod označený na Obr. 6 písmenem C. Tento bod se nazývá *kritický bod*, který je charakterizován *kritickou teplotou*  $T_c$ , *kritickým tlakem*  $p_c$  a *kritickým molárním objemem*  $V_{mc}$ . Pokud pokus bude probíhat při teplotě  $T_3$ ,



Obr. 6: Opakovaný pokus z obr. 5 při různých teplotách. [7]

která je vyšší než teplota kritická, tak se nepodaří plyn zkapalnit. Tento jev zapříčinil, že se Faradayovi ani dalším dlouhou dobu nedařilo některé plyny zkapalnit, neboť jejich kritická teplota byla velmi nízká. [7,12,13]

### 2.7.1 Stanovení kritických konstant

Na stanovení kritických veličin se používá mnoho metod. Například je možno vynést hodnoty izoterem do  $pV$  diagramu při různých teplotách a najít teplotu, při níž vymizí část rovnoběžná s osou  $x$ . Touto metodou lze stanovit všechny kritické veličiny.

Charles Cagniard de la Tour, který v roce 1822 objevil kritický stav kapaliny, využil ke stanovení kritických veličin jevu, kdy při určité (kritické) teplotě zmizí rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází. Tento pokus prováděl v silnostěnné skleněné trubici naplněné měřenou látkou. Tato trubice byla napojena na rtuťový manometr. Postupným zvyšováním teploty se dosáhlo momentu, kdy zmizel meniskus dělící obě fáze. V tomto okamžiku odečetl příslušnou kritickou teplotu a kritický tlak. V dnešní době se při stanovení kritické teploty provádí tento pokus pro sadu ampulí naplněných různým množstvím dané látky. Tímto způsobem lze stanovit kritickou teplotu s přesností větší než 0,1 K.

Při stanovení kritického tlaku se obvykle vychází z proměřené teplotní závislosti tlaku nasycených par, která se extrapoluje na již stanovenou kritickou teplotu. Přesnost takového stanovení kritického tlaku je lepší než 0.5 %.

Pro stanovení kritického objemu je výhodné použít *pravidlo přímkového průměru*, které zformulovali v roce 1886 Cailletet a Mathias. Ten říká, že střední

hodnota hustot ( $\rho_s$ ) kapaln  fáze a plynn  fáze je line rn  funkcí teploty. Tento vztah lze matematicky vyjádřit jako

$$\rho_s = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_g) = a + bT, \quad (2.35)$$

kde  $\rho_g$  je hustota plynn  fáze,  $\rho_l$  hustota kapaliny,  $T$  je teplota (K),  $a$  a  $b$  konstanty charakteristick  pro danou látku.

V kritick m bod  je hustota látky v obou f zich stejn , proto lze kritickou hustotu vypo t t ze vztahu

$$\rho_c = a + bT_c, \quad (2.36)$$

kde  $T_c$  znači kritickou teplotu, hodnoty  $a$  a  $b$  se stanovují ze známých hustot kapaliny a plynu při nižších teplotách. <sup>[13, 14, 16]</sup>

Tabulka 1 Experiment ln  ur en  kritick  veličiny van der Waalsovy rovnice pro vybran  látky<sup>[17]</sup>

Látka	$V_{mc}$ [dm <sup>3</sup> ]	$T_c$ [K]	$p_c$ [MPa]
Argon	0,075 30	150,95	4,928 8
Dusík	0,090 10	126,20	3,400 0
Helium	0,057 80	5,195	0,227 5
Kyslík	0,076 40	154,58	5,042 7
Vod�k	0,065 00	32,938	1,283 8
Ethan	0,148 0	305,34	4,871 4

## 2.8 Stavov  rovnice reálných plynů

### 2.8.1 Podmínky a platnost stavových rovnic

Jako ka d y jin y vztah musí i stavov  rovnice splňovat n kter  fyzikální a matematick  podmínky. Při nesplnění těchto podmínek je omezena platnost těchto stavových rovnic a je nutn  tato omezen  znát. <sup>[11]</sup>

1. Ka d  stavov  rovnice re ln  tekutiny musí pro n zk  tlaky pro zvolenou teplotu přecházet na stavovou rovnici ideálního plynu (2.21), tzn.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_m}{RT} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{\rho RT} = 1$$

2. Limitní hodnota směrnice křivek  $z = z(\rho)$  se musí shodovat s druh m viriálním koeficientem B

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial z}{\partial \rho} \right) = B \quad (2.37)$$

a zároveň platí, že

$$B > 0 \text{ pro } T > T_B \quad (2.38)$$

$$B = 0 \text{ pro } T = T_B \quad (2.39)$$

$$B < 0 \text{ pro } T < T_B \quad (2.40)$$

kde  $B$  je tzv. Boyelova teplota (teplota, při níž je druhý viriální koeficient  $B = 0$ ).

3. V homogenní oblasti musí být splněny předpoklady pro termodynamickou stabilitu

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0, \quad \text{příp.} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T > 0, \quad C_p > 0, \quad C_V > 0 \quad (2.41)$$

4. Pro kritický bod čisté látky musí platit

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_c = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_c = 0, \quad \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_c < 0 \quad (2.42)$$

Pro jednodušší stavové rovnice se pro určení konstant pracuje s prvními dvěma vztahy. Za předpokladu, že tyto vztahy nebyly do výpočtu zahrnuty, pak slouží k preciznějším ověření u složitějších závislostí, jak vystihuje chování v okolí kritického bodu.

5. Musí existovat pro podkritickou teplotu alespoň tři kladné hodnoty objemu pro tlak nasycených par. Největší objem odpovídá nasycené páře a nejmenší nasycené kapalině. Tato podmínka slouží k tomu, aby stavová rovnice popisovala alespoň kvalitativně stavové chování plynné i kapalně fázi.
6. Pro přímý výpočet termodynamických veličin by měla být stavová rovnice analyticky integrovatelná. Pro rovnice odvozených na principu Helmholtzovy energie je splněna.
7. Nejen integrovatelnost, ale také přesnost stavové rovnice je velmi důležitá, především pro další její aplikace při výpočtech entalpie vnitřní energie a entropie. Ty vyžadují znalost první, pro tepelné kapacity dokonce druhé



derivace. Obecně se uvádí, že chyba se zvětší o řád (pro první derivaci), resp. o dva řády (pro druhou derivaci).

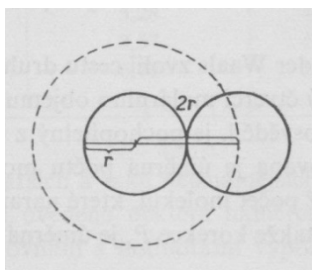
### 2.8.2 Van der Waalsova rovnice

Kinetická teorie ideálního plynu předpokládá zanedbání vlastního objemu molekul plynu vzhledem k celkovému objemu systému a také vzájemného působení přitažlivých a odpudivých sil molekul. Reálné plyny lze však v určitém rozsahu teplot zvýšením tlaku zkapalnit. Z této skutečnosti vyplývá, že mezi molekulami reálných plynů působí přitažlivé síly. Dalším zvyšováním tlaku mění zkapalněné plyny svůj objem velmi málo, což ukazuje na to, že tyto molekuly zaujímají určitý konečný objem, který za nízké teploty a vysokého tlaku nelze zanedbat. Reálné plyny sice nesplňují předpoklady kinetické teorie, ale bude-li brán zřetel na vlastní objem molekul a jejich vzájemné působení, je naděje pro odvození vztahů, které by vystihovaly odchylky stavového chování reálných plynů od stavové rovnice ideálního plynu (2.21). Jako jeden z prvních se popisem stavového chování reálného plynu zabýval holandský fyzik Johannes Diderik van der Waals. Ten vyšel ze stavové rovnice ideálního plynu a zavedl do ní dvě korekce.

První z nich je vystižení vlivu odpudivých sil pomocí vlastního objemu molekul. To, že molekuly reálného plynu zaujímají určitý vlastní objem, způsobuje, že je prostor, v němž se tyto molekuly pohybují, ve skutečnosti menší než celkový objem systému. Dostupný (neboli volný) objem v prostoru je pak

$$V_v = V_m - b$$

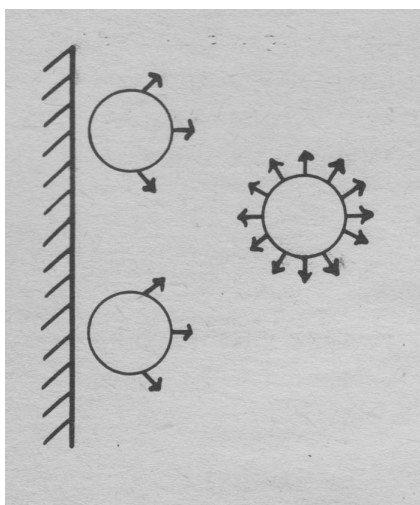
kde  $V_m$  je molární objem systému a  $b$  značí korekci na vlastní objem molekul, tzv. vyloučený objem, který je úměrný vlastnímu objemu molekul. Tuto korekci  $b$  lze stanovit takto:



Obr. 7 Korekce na vlastní objem molekul plynu<sup>[13]</sup>

Předpokládám, že molekuly plynu mají kulovitý tvar (obr. 7). Jedna molekula brání ostatním ve volném pohybu v prostoru o poloměru  $2r$  ( $r$  je poloměr molekul). Nepřístupný objem tohoto prostoru je  $4\pi(2r)^3$ . V soustavě, která obsahuje  $n$  molekul, je zaplněný objem  $b = \frac{1}{2}n \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 4\frac{4}{3}\pi r^3$ . Tedy pro molekuly kulového tvaru je  $b$  rovno čtyřnásobku jejich vlastního objemu.

Druhou korekcí je vystižení vlivu vzájemného působení molekul. Účinek vzájemného přitahování molekul plynu je znázorněn na obr. 8.



Obr. 8 **Korekce na vzájemnou silovou interakci molekul ve van der Waalsově rovnici**<sup>[15]</sup>

Molekuly uvnitř nádoby jsou obklopeny jinými molekulami a jejich vliv se navzájem ruší. Na druhou stranu molekuly v blízkosti stěny jsou obklopeny jinými molekulami pouze z jedné strany a jsou přitahovány směrem dovnitř. Tlak je vyvolán nárazy molekul na stěny systému. Vliv přitažlivých sil na molekuly v blízkosti stěn způsobuje snížení jejich rychlosti ve směru ke stěně a tím i snížení počtu nárazů na stěnu za jednotku času. Důsledkem těchto přitažlivých sil je, že naměřený tlak je menší než tlak v případě ideálního plynu. Proto je nutno k naměřenému tlaku reálného plynu přičíst korekci za vzájemné působení molekul, tedy

$$p_i = p + p_k \quad (2.43)$$

kde  $p_i$  je tlak, který by molekuly vyvíjely na stěnu, pokud by se navzájem neovlivňovaly,  $p$  je naměřený tlak a  $p_k$  značí korekci na vzájemnou přitažlivost molekul. Tato korekci se nazývá *kohezní* nebo *vnitřní tlak*.

K jeho určení lze postupovat dvojím způsobem. Buď jej vyjádřit pomocí zákonitostí mezimolekulárních sil, nebo učinit předpoklad o jeho závislosti na stavových proměnných plynu. van der Waals zvolil jednodušší cestu a učinil předpoklad, že kohezní tlak je nepřímo úměrný druhé mocnině molárního objemu plynu

$$p_k = \frac{a}{V_m^2}, \quad (2.44)$$

kde  $a$  je konstanta představující vliv přitažlivých sil a  $V_m$  je molární objem.

Pokud se tyto korekce zavedou do stavové rovnice ideálního plynu, vyplyne z toho tzv. *van der Waalsova stavová rovnice* ve tvaru

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (2.45)$$

kde  $p$  je tlak,  $V_m$  je molární objem,  $T$  je teplota v Kelvinech,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $a, b$  jsou konstanty reprezentující vliv mezimolekulárních sil. Jelikož jsou tyto síly závislé na struktuře molekul (tj. velikost, tvar, elektronová struktura), jsou tyto konstanty specifické pro danou látku.

Tabulka 2 **Konstanty van der Waalsovy rovnice pro vybrané látky**<sup>[17]</sup>

Látka	$a$ [dm <sup>6</sup> MPa mol <sup>-2</sup> ]	$b$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
Argon	0,134 83	0,031 830
Dusík	0,136 61	0,038 577
Helium	0,003 459 8	0,023 733
Kyslík	0,138 20	0,031 860
Vodík	0,024 646	0,026 665
Ethan	0,558 18	0,035 144

Pokud do (2.45) dosadím vztah (2.4) dostanu tvar

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (2.46)$$

Nyní se pokusím zjistit, jak přesně popisuje van der Waalsova rovnice okolí kritického bodu. Z podmínky 4 v kapitole 2.1 vyplývá, že je lze splnit za předpokladu, má-li rovnice alespoň dva nastavitelné parametry. Nejjednodušší dvouparametrová stavová rovnice je van der Waalsova. Z rovnice (2.46) plyne, že lze kritický tlak  $p_c$  vyjádřit pomocí kritických veličin ve tvaru

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}. \quad (2.47)$$

V kritickém bodě musí být první dvě derivace tlaku podle objemu rovny nule (odst. 2.8.1). Tedy

$$-\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (2.48)$$

a

$$\frac{2RT_c}{(V_c - b)^2} - \frac{6a}{V_c^4} = 0. \quad (2.49)$$

Získal jsem tak soustavu tří rovnic, ze kterých mám určit pouze dva volitelné parametry. Z toho vyplývá, že van der Waalsova rovnice stavové chování reálného plynu nepopisuje zcela přesně, a proto nelze jednoznačně určit hodnoty parametrů  $a$ ,  $b$ .

Konstanty  $a$ ,  $b$  lze určit buďto z experimentálních p-V-T dat (tabulka 2), nebo vypočítat z kritických konstant plynu (odst. 2.7.1). Jejich hodnota je závislá na jednotkách, ve kterých je vyjádřen objem a tlak plynu. Pro výpočet těchto konstant se používají vztahy

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_c \quad (2.50)$$

$$b = \frac{1}{3}V_c \quad (2.51)$$

Dosadím-li podle těchto vztahů do rovnice (2.47), získám relaci mezi kritickými stavovými veličinami známou jako kompresibilitní faktor (odst. 2.6.1), kde platí

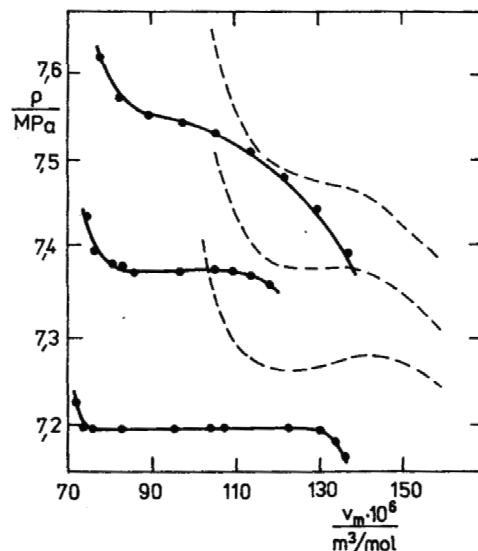
$$z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (2.52)$$

Podle van der Waalsovy rovnice by byl kompresibilitní faktor roven  $z_c = 0,375$  a měl by mít pro všechny látky v kritickém stavu stejnou hodnotu. Ve skutečnosti je kritická hodnota kompresibilitního faktoru nižší než uvedený  $z_c$ . Tedy nesplnění vztahu (2.52) je příčinou získání různých hodnot pro koeficienty  $a$ ,  $b$  van der Waalsovy rovnice. Častěji jsou však užívány vztahy, kdy jsou konstanty  $a$  a  $b$  vyjadřovány pomocí dvojice kritických veličin, nejčastěji kritické teploty a kritického tlaku, neboť jsou obě tyto veličiny přímo měřitelné. Získám tak vztahy

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad (2.53)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.54)$$

Nyní se zaměřím na shodu van der Waalsových a skutečných izoterem. Nepřerušovanou čarou jsou na obr. 9 vyobrazeny tři izotermy - nadkritická ( $T = 305,204 \text{ K}$ ), podkritická ( $T = 303,079 \text{ K}$ ) a kritická ( $T = 304,163 \text{ K}$ ).



Obr. 9 Podkritické van der Waalsovy izotermy pro oxid uhličitý<sup>[1]</sup>

Čárkovanou čarou jsou zakresleny van der Waalsovy izotermy pro tytéž teploty. Průběh těchto izoterem byl počítán pro hodnoty konstant  $a = 0,3657 \text{ dm}^6 \text{ MPa mol}^{-2}$  a  $b = 42,84 \text{ dm}^3 \text{ MPa mol}^{-1}$ . Je snadno vidět, že izotermy získané na základě van der Waalsovy rovnice, jsou v porovnání se skutečným průběhem izoterem výrazně posunuty doprava. To je způsobeno tím, že hodnoty konstant  $a$ ,  $b$  byly počítány dle vztahů (2.53) a (2.54), Naměřený kritický objem není roven  $3b$  jak uvádí vztah (2.51) a inflexní bod odpovídá jiné hodnotě molárního objemu. Kdybych chtěl tyto hodnoty získat dle vztahů (2.50) a (2.51), získal bych v inflexním bodě nesprávnou hodnotu pro kritický tlak.

Van der Waalsova rovnice patří mezi nejstarší a také nejznámější stavové rovnice reálných plynů. Obsahuje dvě konstanty  $a$  a  $b$  a jedná se tedy o rovnici dvouparametrovou. Je schopna popsat stavové chování plynu i kapaliny a to včetně přechodu mezi plynem a kapalinou a kritický bod. Tento popis je ale spíše kvalitativní. Přestože obecně lépe popisuje stavové chování plynu než rovnice ideálního plynu, tak kvantitativně jsou vypočtená a experimentální data velmi rozdílná. Van der Waalsova

rovnice má dnes pouze historický význam a většina ostatních stavových rovnic z ní vychází. [1,7,13]

### 2.8.3 Redlichova-Kwongova rovnice

Jednou z dvouparametrových rovnic, které jsou modifikovanou formou van der Waalovy rovnice, je Redlichova-Kwongova navržená v roce 1948 Otto Redlichem a Joseph N. S. Kwongem. Ti navrhli následující vztah, zahrnující závislost konstanty představující vliv přitažlivých sil na teplotě a také upravenou závislost objemu, kde tlak  $p$  je vyjádřen vztahem

$$p = \frac{RT}{V_m - d} - \frac{c}{\sqrt{T}V_m(V_m + d)}, \quad (2.55)$$

kde  $V_m$  je molární objem,  $T$  je teplota v kelvinech,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $c$ ,  $d$  jsou konstanty.

Konstanty  $c$ ,  $d$  se opět dají určit buď aproximací z naměřených dat, nebo pomocí kritických veličin podle vztahů

$$c = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 \sqrt{T_c^5}}{p_c} = 0,427\,482 \frac{R^2 \sqrt{T_c^5}}{p_c}, \quad (2.56)$$

$$d = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{p_c} = 0,086\,64 \frac{RT_c}{p_c}. \quad (2.57)$$

Tabulka 3 Konstanty Redlichovy-Kwongovy rovnice pro vybrané látky<sup>[17]</sup>

Látka	$c$ [dm <sup>6</sup> MPa K <sup>1/2</sup> mol <sup>-2</sup> ]	$d$ [dm <sup>3</sup> MPa mol <sup>-1</sup> ]
Argon	1,6786	0,022062
Dusík	1,5551	0,026738
Helium	0,0079905	0,016450
Kyslík	1,7411	0,022082
Vodík	0,14333	0,018482
Ethan	9,8831	0,045153

Rovnice poskytuje univerzální hodnotu kritického kompresibilitního faktoru  $z_c=1/3$ , která je reálnější než hodnota plynoucí z van der Waalovy rovnice (2.52). Přesnost Redlichovy-Kwongovy rovnice je poměrně veliká. S výjimkou kritické oblasti lze dosáhnout chyby v plynné fázi menší než 4 %. Vystihuje vztah mezi stavovými veličinami lépe než většina víceparametrových stavových rovnic. [11,17]

### 2.8.3.7 Soaveho modifikace

Ve snaze zpřesnit již zformulovanou stavovou rovnici byla Redlichova-Kwongova rovnice mnohokrát modifikována a upravována. Jedna z modifikací s cílem zlepšit přesnost výpočtu fázové rovnováhy kapalina-pára byla navržena v roce 1971 Giorgio Soavem. Soave nahradil poměr  $c/\sqrt{T}$  členem  $c(T_r)$ . Tento člen vyjádřil jako funkci redukované teploty (2.81) a tzv. Pitzerova acentrického faktoru  $\omega$  (2.89). Vztah

$$p = \frac{RT}{V_m - d} - \frac{c}{V_m(V_m + d)}, \quad (2.58)$$

kde  $V_m$  je molární objem,  $T$  je teplota v kelvinech,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $c$ ,  $d$  jsou konstanty (rozdílné než v Redlichově-Kwongově rovnici!), je znám jako Redlichova-Kwongova-Soaveho rovnice.

Konstanty  $c$ ,  $d$  se opět určují pomocí kritických veličin podle vztahů

$$d = 0,086\,64 \frac{RT_c}{p_c}, \quad (2.59)$$

$$c = c_c \alpha = 0,427\,482 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha, \quad (2.60)$$

$$\alpha = [1 + (1 - \sqrt{T_r})(2,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)]^2. \quad (2.61)$$

Rovnice (2.61) představuje generalizované vyjádření  $c = c(T)$ , které má výhodu při nedostatku podkladů pro tuto závislost.

Srovnáním Redlichovy-Kwongovy rovnice a Soaveho modifikace bylo zjištěno, že přesnost popisu stavového chování je u obou rovnic přibližně stejná. Soaveho modifikace má však výhodu při reprodukci tlaku nasycených par, tedy v aplikacích při výpočtu fázových rovnováh. <sup>[11,17]</sup>

### 2.8.4 Pengova-Robinsonova rovnice

Dalším zástupcem a často používanou kubickou rovnicí je rovnice navržená Ding-Yu Pengem a pod vedením Donalda B. Robinsona. Ta je uváděna ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m - f} - \frac{e(T)}{V_m(V_m + f) + f(V_m + f)}, \quad (2.62)$$

kde parametry  $e$ ,  $f$  jsou dány vztahy

$$b = 0,077\,796\,1 \frac{RT_c}{p_c}, \quad (2.63)$$

$$a = \alpha \cdot a_c = \alpha \cdot 0,457\,235\,52 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad (2.64)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2,$$

$$m = 0,374\,64 + 1,542\,26\omega - 0,269\,92\omega^2, \quad (2.65)$$

kde  $\omega$  je, stejně jako u Soaveho modifikace Redlichovy-Kwongovy rovnice, acentrický faktor. Taktéž jako u Soaveho modifikace je veličina  $e$  složitou funkcí redukované teploty  $T_r$  a acentrického faktoru  $\omega$ . Pengova-Robinsonova stavová rovnici však oproti Soaveho poskytuje lepší výsledky při aplikaci v kapalně fázi.

Tyto lepší výsledky jsou dosaženy díky realističtější hodnotě kompresibilitního faktoru v kritickém bodě. Hodnota tohoto kompresibilitního faktoru je  $z_c = 0,307\,4$ .<sup>[11,17,19]</sup>

Tabulka 4 **Hodnoty acentrického faktoru pro vybrané látky**<sup>[18]</sup>

Látka	acentrický faktor $\omega$
Argon	0,001
Dusík	0,039
Helium	-0,365
Kyslík	0,025
Vodík	-0,216
Ethan	0,099

### 2.8.5 Benedictova-Webbova-Rubinova rovnice

Víceparametrové rovnice se používají výhradně pro popis látek, pro které je známo dostatečné množství experimentálních dat ve velkém teplotním a tlakovém rozsahu. Použití je tedy omezeno pro malý počet látek, avšak je to způsob, který umožňuje popsat stavové chování s velice dobrou přesností, s jakou byly stavové veličiny změřeny. Zástupcem typu víceparametrové rovnice je Benedictova-Webbova-Rubinova stavová rovnice. Patří mezi klasický příklad komplikované rovnice a většina dalších víceparametrových rovnic z ní vychází. Při výpočtech se dává přednost vztahu ve tvaru

$$z = \frac{p}{\rho RT} = 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}\right)\rho + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\rho^2 + \frac{\alpha a \rho^5}{RT} + \frac{c \rho^2}{RT^3} (1 + \gamma \rho^2) e^{-\gamma \rho^2}, \quad (2.66)$$



kde  $z$  je kompresibilitní faktor,  $T$  je teplota v kelvinech,  $R$  univerzální plynová konstanta a  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$  jsou konstanty. Ty je nutné určovat z experimentálních dat. Bohužel jsou známy jen pro omezený počet látek, avšak existují vztahy, které umožňují odhad na základě  $T_c, p_c, V_c$  a  $\omega$ . Pro výpočty se používá například těchto vztahů<sup>[11]</sup>

$$A_0 = 0,313 \, 1W_c^2 p_c \quad (2.67)$$

$$B_0 = 0,134 \, 6W_c \quad (2.68)$$

$$C_0 = 0,169 \, 2W_c^2 T_c^2 p_c \quad (2.69)$$

$$a = 0,059 \, 75W_c^3 p_c \quad (2.70)$$

$$b = 0,043 \, 07W_c^2 \quad (2.71)$$

$$c = 0,059 \, 416W_c^3 T_c^2 p_c \quad (2.72)$$

$$\alpha = 1,608 \cdot 10^{-3} W_c^3 \quad (2.73)$$

$$\gamma = 0,042 \, 11W_c^2 \quad (2.74)$$

$$W_c = \frac{RT_c}{p_c}. \quad (2.75)$$

### 2.8.6 Viriální rozvoj

Hledání univerzálně platné stavové rovnice bylo, především na konci 19. století, věnováno mnoho času a úsilí. Toto hledání vedlo však jen k dílčím úspěchům. Všechny nalezené rovnice mají omezenou platnost. Některé byly odvozeny na základě představ o chování atomů a molekul plynů. Některé jsou čistě empirické. Mezi ně patří tzv. viriální rozvoje. Ty obecně vyjadřují závislost součinu  $pV$  na tlaku nebo objemu za stálé teploty. Stavové chování plynů je pak vyjadřováno rozvojem s nekonečným počtem členů. Zpravidla se tímto způsobem vyjadřuje kompresibilitní faktor (odst. 2.6.1). Nezávisle proměnnou může být jakákoli stavová veličina a koeficienty u členů řady jsou pak závislé na jedné z dalších stavových veličin. Například tlakový rozvoj je vyjádřen řadou s mocninami tlaku, kde koeficienty jsou závislé na teplotě. Tento rozvoj má tvar

$$z = \frac{pV_m}{RT} = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (2.76)$$

Viriální (neboli mocninovou) stavovou rovnici lze odvodit na základě statistické termodynamiky. Nejznámější je rozvoj, který navrhl v roce 1901 Heike Kamerlingh-Onnes. Zde je nezávislou proměnnou tzv. reciproký molární objem  $\frac{1}{V_m}$ . Tento rozvoj má tvar

$$z = \frac{pV_m}{RT} = A + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (2.77)$$

Koeficienty  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,... u mocnin reciprokého objemu se nazývají první, druhý, třetí atd. viriální koeficient a jsou obecně (za konstantního složení systému) pouze funkcí teploty. První viriální koeficient ve vztazích (2.76) a (2.77) je roven jedné. Teoreticky je možné popsat stavové chování plynu viriálním rozvojem jakkoli přesně. Je jasné, že čím větší počet vhodně volených viriálních koeficientů je zahrnut do výpočtu, tím je popis stavového chování reálného plynu přesnější.

Viriální rovnice je teoreticky podložená, jednoduchá a lze ji aplikovat pro ilustraci postupů, které se dále používají při odvození řady termodynamických závislostí. Viriálním rozvojem lze vystihnout nejen skutečné chování plynů, ale i průběhy vytvořené stavovými rovnicemi. Upravíme-li stavovou rovnici do tvaru, kde je na levé straně pouze kompresibilitní faktor, pak budou viriální koeficienty rovny koeficientům u mocnin reciprokého objemu na pravé straně této upravené rovnice. Konkrétně pro stavovou rovnici ideálního plynu je nenulový první viriální koeficient. Jednoduchými výpočty lze pro van der Waalovu rovnici získat pro druhý a třetí viriální koeficient tyto vztahy

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (2.78)$$

$$C = b^2, \quad (2.79)$$

kde  $a$ ,  $b$  jsou koeficienty van der Waalovy rovnice. Třetí, čtvrtý atd. viriální koeficienty jsou rovny vyšším mocninám koeficientu  $b$ .

Mohlo by se zdát, že viriální rozvoj je pouze stavová rovnice s volitelným počtem teplotně závislých koeficientů. Již dříve se usuzovalo, že viriální koeficienty charakterizují vzájemné působení dvojic, trojic atd. molekul. Později byl podán i exaktní důkaz. V silně zředěném plynu je možno zanedbat vzájemnou interakci dvojic molekul, bude tedy stačit první viriální koeficient a stavové chování popisuje stavová rovnice ideálního plynu. Potom tedy viriální rozvoj s dvěma viriálními koeficienty by měl správně popisovat stavové chování plynu za předpokladu, že se uvažuje interakce dvojic molekul, a už ne současně interakci trojic molekul. Stejně tak by tomu mělo být pro viriální rozvoj s větším počtem členů.

Viriální rovnice jsou schopné vystihnout poměrně přesně stavové chování reálného plynu v širokém rozsahu tlaků a teplot, mají však značný počet konstant, takže

pro jejich vyčíslení je potřeba velké množství experimentálních dat. Nejsou také generalizovatelné, tedy vystihují chování jen jediného plynu. <sup>[1,13,20]</sup>

### 2.8.7 Teorém korespondujících stavů

To, že se každý reálný plyn vyskytuje v kritickém stavu za jiných podmínek (tabulka 1) ukazuje, že vliv mezimolekulárních interakcí a vliv nenulového objemu plynu na jeho vlastnosti je pro odlišné plyny při stejných hodnotách objemu, teploty a tlaku různý. Z čehož vyplývá, že při tomtéž objemu, teplotě a tlaku jsou reálné plyny v různých stavech, v nichž se vzájemný vliv a vlastní objem molekul projeví různým způsobem. Vlastnosti plynů za stejných stavových veličin si tedy neodpovídají. Proto byla snaha stav reálných plynů popsat takovými stavovými veličinami, jejichž totožnost u různých plynů by znamenala i odpovídající - korespondující - stavy. To vedlo k zavedení tzv. *redukovaných stavových veličin*. Ty jsou definovány jako podíl stavové veličiny a hodnoty téže veličiny v kritickém bodě. Tyto vztahy jsou matematicky vyjádřeny jako

$$V_r = \frac{V}{V_c}, \quad (2.80)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (2.81)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad (2.82)$$

kde  $V_r$  je redukovaný objem,  $T_r$  je redukovaná teplota,  $p_r$  je redukovaný tlak,  $V_c$  je kritický objem,  $T_c$  je kritická teplota a  $p_c$  je kritický tlak.

Spojením vztahů (2.50), (2.51), (2.52) s van der Waalsovou rovnicí (2.45) lze získat

$$\left( p + \frac{3p_c V_c^2}{V^2} \right) \left( V - \frac{V_c}{3} \right) = \frac{8p_c V_c T}{3 T_c}. \quad (2.83)$$

Algebraickou úpravou lze dojít ke vztahu

$$\left( \frac{p}{p_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2} \right) \left( 3 \frac{V}{V_c} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_c}. \quad (2.84)$$

Budu-li aplikovat redukované stavové veličiny na rovnici (2.84), nabude pak tvaru

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r, \quad (2.85)$$

kteřá se nazývá *redukovaná van der Waalsova stavová rovnice*. V této rovnici nevystupují charakteristické konstanty  $a$ ,  $b$  jednotlivých reálných plynů a redukovaná rovnice platí obecně pro všechny látky, pro které platí van der Waalsova stavová rovnice. Při použití redukovaných stavových proměnných je tvar van der Waalsovy rovnice pro všechny plyny stejný.

Na redukovanou van der Waalsovou rovnici se pohlíží jako na příklad obecnějšího zákona, který se nazývá *teorém korespondujících stavů* (TKS). Ten byl poprvé formulován před více než 130 lety van der Waalsem. Ten lze slovy formulovat: Mají-li dvě nebo více látek plyných nebo kapalných, jejichž stav je popsán toutéž redukovanou stavovou rovnicí, stejné dvě z redukovaných stavových veličin  $V_r$ ,  $T_r$ ,  $p_r$ , mají stejnou i třetí redukovanou veličinu.

Přestože je redukovaná stavová rovnice obecným vztahem po formální stránce, je podobná vztahu obecné stavové rovnice (2.9). Praxe ukazuje, že konkrétní forma (např. van der Waalsova) je splněna pouze pro určitou skupinu látek (např. některé uhlovodíky). Takové látky, které vyhovují stejné redukované stavové rovnici a tedy i principu TKS se označují jako termodynamicky podobné.

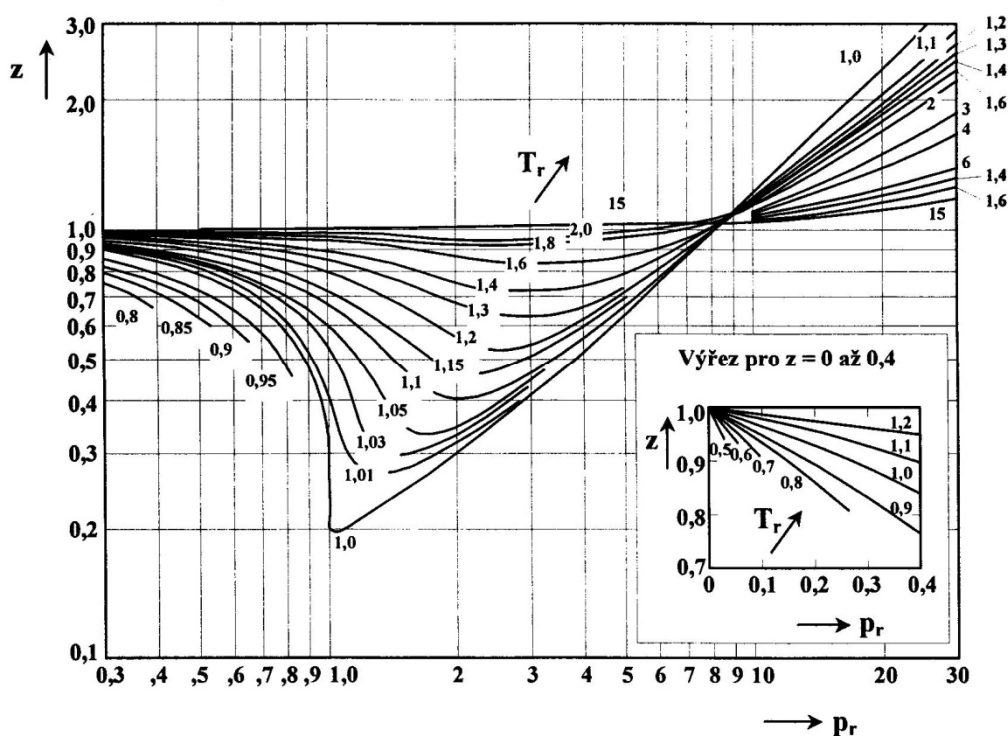
Trvalo však téměř 50 let, než byl TKS reformulován a začal se prakticky využívat. Došlo i k statisticko-termodynamickému odvození Pitzerem v roce 1938, který byl jistě krokem vpřed. Vývoj TKS není stále dokončen a nadále jsou publikovány práce, které rozšiřují jeho použití.<sup>[15]</sup>

#### 2.8.7.8 Dvoupřímětrový teorém korespondujících stavů

Teorém korespondujících stavů lze formulovat tak, že jakýkoli způsob vyjádření stavového chování za užití redukovaných proměnných je obecně platný pro všechny látky. Proto je-li kompresibilitní faktor vynesěn jako funkce redukované teploty a redukovaného tlaku, vystihuje stavové chování všech reálných plynů. Podle klasické verze (tzv. dvoupřímětrový TKS) je možné kompresibilitní faktor (odst. 2.6.1) nebo jiné bezrozměrné termodynamické veličiny, které vyjadřují odchylky od ideálního plynu, uvažovat jako funkci redukované teploty (2.81) a redukovaného tlaku (2.82) tedy

$$z = \frac{pV}{nRT} = f(T_r, p_r). \quad (2.86)$$

Je zřejmé, že tato forma TKS neodpovídá plně skutečnosti, neboť v kritickém bodě, kde platí  $T_r = 1, p_r = 1$ , by měly mít všechny látky (i směsi) tentýž kompresibilitní faktor. I přes tento nedostatek lze z grafického vyjádření vztahu (2.86) určit kompresibilitní faktor látek s přesností do 5 % až na kritickou oblast, kde jsou odchylky větší.



Obr. 10 Generalizovaný diagram závislosti kompresibilitního faktoru na proměných  $T_r, p_r$  [12]

Na obr. 10 je uveden tzv. generalizovaný kompresibilitní diagram. Je zde graficky znázorněna funkce  $z = z(T_r, p_r)$ . Tento diagram byl sestaven Meissnerem a Seferianem z průměrných dat stavového chování pro 22 látek. Při výpočtech stavových veličin je pak z diagramu odečtena hodnota kompresibilitního faktoru pro daný stav a použit vztah (2.34). [13,16]

### 2.8.7.9 Tříparametrový teorém korespondujících stavů

Jak bylo uvedeno vztah (2.86) má omezenou platnost a dává dobré výsledky pouze pro určité skupiny látek. Dalšího zpřesnění lze dosáhnout zavedením třetího

parametru, který zmíněné skupiny látek charakterizuje. Použitím třetího parametru  $\Theta$  lze rovnici (2.86) přepsat do tvaru

$$z = f(T_r, p_r, \Theta). \quad (2.87)$$

Z teorie mezimolekulárních sil lze získat několik takových parametrů, ale žádný z těchto teoreticky zdůvodněných parametrů nebyl v praxi významně uplatněn. Při aplikaci se převážně používají dvě varianty třetího parametru, které byly Lydersenem a Pitzerem zavedeny empiricky.

Lydersen charakterizoval různé látky pomocí kompresibilitního faktoru plynů a kapalin za použití vztahu

$$z(T_r, p_r, z_r) = z_{0,27}(T_r, p_r) + (z_c - 0,27)D_z(T_r, p_r), \quad (2.88)$$

kde  $z(T_r, p_r, z_r)$  je kompresibilitní faktor látky, veličina  $z_{0,27}(T_r, p_r)$  je kompresibilitní faktor látky při dané redukované teplotě a redukovaném tlaku, jejíž kompresibilitní faktor v kritickém bodě má hodnotu  $z_c = 0,27$ . Poslední člen v rovnici, veličina  $D_z$ , která je závislá na  $T_r$  a  $p_r$ , odpovídá korekci kompresibilitního faktoru, která bere v potaz odlišnou hodnotu  $z_c$  u dané látky. Tato veličina je určena jak pro látky, které mají  $z_c > 0,27$ , tak pro látky s  $z_c < 0,27$ .

Pitzer navrhl použití tzv. acentrického faktoru, který je dán vztahem

$$\omega = -\log \frac{p_{0,7}^s}{p_c} - 1, \quad (2.89)$$

kde  $p_{0,7}^s$  je tlak nasycených par látky při teplotě  $T = 0,7 \cdot T_c$ . V této oblasti teplot bývají tlaky nasycených par dobře proměřeny, tudíž je tento parametr dostupnější než kompresibilitní faktor v kritickém bodě. <sup>[16]</sup>

### 3 Výpočet tlaku ze stavových rovnic

V následujícím textu budu provádět výpočty tlaku pomocí stavových rovnic uvedených v předchozích kapitolách. Pro výpočty budu používat následující rovnice:

- stavová rovnice ideálního plynu (2.22)
- van der Waalsova (2.45)
- Redlichova-Kwongova (2.55)
- viriální rozvoj (2.77)

V této kapitole budu zkoumat stavové chování jednosložkového plynu - kyslík ( $O_2$ ), dusík ( $N_2$ ) a helium (He).

Pro výpočet tlaku uvažuji pro všechny plyny stejné výchozí hodnoty látkového množství a objemu nádoby. Uvažuji 1 mol plynu v uzavřené nádobě o objemu  $100 \text{ cm}^3$ . Úkolem bude pomocí uvedených stavových rovnic zjistit hodnotu tlaku. Výpočty tlaku budu provádět pro dvě hodnoty teplot - nadkritickou a podkritickou.

Pro výpočty jednotlivých konstant u složitějších rovnic budu provádět pomocí vzorců uvedených v této práci a používat hodnoty kritických veličin uvedené v tabulce 1.

#### 3.1 Výpočet tlaku kyslíku

Kyslík je biogenní prvek, nejrozšířenější prvek v zemské kůře a druhý nejrozšířenější v zemské atmosféře. Za normálních podmínek je to bezbarvý plyn, těžší než vzduch. Je velmi reaktivní a podporuje hoření.<sup>[21]</sup>

Kritická teplota kyslíku je  $154,58 \text{ K}$ . Výpočty tlaku budu provádět pro dvě hodnoty teplot

- a) nadkritická,  $T_1 = 170 \text{ K}$
- b) podkritická,  $T_2 = 140 \text{ K}$ .

##### 3.1.1 Výpočet tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu

Vzhledem k tomu, že uvažuji 1 mol kyslíku, využiji pro výpočet tlaku vztah pro stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru

$$pV_m = RT. \quad (3.1)$$

Při výpočtu je důležité dosazovat jednotlivé hodnoty stavových veličin ve správných jednotkách, neboť hodnota univerzální plynové konstanty  $R$  by nabývala jiných hodnot. Je tedy nutné převést hodnoty stavových veličin na stejné jednotky, ve kterých je určena hodnota univerzální plynové, z toho současně plynou jednotky výsledného tlaku. Do vztahu

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (3.2)$$

použijí tyto hodnoty

$$a) V_m = 0,0001 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T_1 = 170 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Samotný výpočet je pak už velice jednoduchý a jedná se o pouhé dosazení do předchozího vztahu:

$$p = \frac{8,314472 \cdot 170}{0,0001} = 14\,134\,602,4 \text{ Pa} \cong \mathbf{14,1346 \text{ MPa}}$$


---

$$b) V_m = 0,0001 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T_2 = 150 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$p = \frac{8,314472 \cdot 140}{0,0001} = 11\,640\,260,8 \text{ Pa} \cong \mathbf{11,6403 \text{ MPa}}$$

### 3.1.2 Výpočet tlaku pomocí van der Waalsovy stavové rovnice

Opět je uvažován 1 mol kyslíku ( $\text{O}_2$ ), mohu tedy použít van der Waalsovu stavovou rovnici ve tvaru

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \quad (3.3)$$

Přestože je tento vztah o něco složitější než stavová rovnice ideálního plynu, výpočet tlaku z této rovnice není o tolik náročnější. Přibyl pouze výpočet hodnot jednotlivých konstant  $a$  a  $b$ . Ty vypočítám pomocí kritických veličin a vztahů (2.53) a (2.54). Hodnoty kritických veličin použiji z tabulky 1. Opět si nejprve vztah (3.3) upravím a tlak vyjádřím ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3.4)$$

a použijí tyto hodnoty



$$\text{a) } V_m = 0,000\ 1\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}, T_1 = 170\ \text{K}, R = 8,314\ 472\ \text{Pa}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}, \\ T_c = 154,58\ \text{K}, p_c = 5\ 042\ 700\ \text{Pa}$$

Nejprve zjistím hodnoty konstant  $a$  a  $b$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27}{64} \cdot \frac{8,314\ 472^2 \cdot 154,58^2}{5\ 042\ 700} = \mathbf{0,138\ 196\ \text{Pa}\ \text{m}^6\ \text{mol}^{-2}}$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 p_c} = \frac{1}{8} \cdot \frac{8,314\ 472 \cdot 154,58}{5\ 042\ 700} = \mathbf{3,185\ 92 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}}$$

Nyní mohu přistoupit k samotnému výpočtu tlaku, tedy

$$p = \frac{8,314\ 472 \cdot 170}{0,000\ 1 - 3,185\ 92 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,138\ 196}{0,000\ 1^2} \cong 6\ 923\ 629,313\ 4\ \text{Pa} \\ \cong \mathbf{6,923\ 6\ \text{MPa}}$$


---

$$\text{b) } V_m = 0,000\ 1\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}, T_2 = 140\ \text{K}, R = 8,314\ 472\ \text{Pa}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}, \\ a = 0,138\ 196\ \text{Pa}\ \text{m}^6\ \text{mol}^{-2}, b = 3,185\ 92 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{8,314\ 472 \cdot 140}{0,000\ 1 - 3,185\ 92 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,138\ 196}{0,000\ 1^2} \cong 3\ 263\ 059,434\ 6\ \text{Pa} \\ \cong \mathbf{3,263\ 1\ \text{MPa}}$$

### 3.1.3 Výpočet tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice

Jedna ze stavových rovnic, které měly za cíl zpřesnit popí stavového chování plynu, byla Redlichova-Kwongova. Ta vychází z van der Waalsovy rovnice a je ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m - d} - \frac{c}{\sqrt{T} V_m (V_m + d)}, \quad (3.5)$$

kde  $c$ ,  $d$  jsou konstanty specifické pro každý plyn. Stejně jako v předchozí kapitole hodnoty těchto konstant vypočítám pomocí kritických veličin.

$$\text{a) } V_m = 0,000\ 1\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}, T = 170\ \text{K}, R = 8,314\ 472\ \text{Pa}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}, \\ T_c = 154,58\ \text{K}, p_c = 5\ 042\ 700\ \text{Pa}$$

Nejprve zjistím hodnoty konstant  $c$  a  $d$

$$c = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 \sqrt{T_c^5}}{p_c} = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{8,314\,472^2 \sqrt{154,58^5}}{5\,042\,700}$$

$$= 1,741\,027 \text{ Pa } K^{1/2} m^6 \text{ mol}^{-2},$$

$$d = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{p_c} = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \cdot \frac{8,314\,472 \cdot 154,58}{5\,042\,700} = 2,2082 \cdot 10^{-5} m^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Nyní mohu přistoupit k samotnému výpočtu tlaku, tedy

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 170}{0,000\,1 - 2,2082 \cdot 10^{-5}} - \frac{1,741\,027}{\sqrt{170} \cdot 0,000\,1(0,000\,1 + 2,2082 \cdot 10^{-5})} =$$

$$= 7\,202\,678 \text{ Pa} = \mathbf{7,202\,7 \text{ MPa}}$$


---

- b)  $V_m = 0,000\,1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $T_2 = 140 \text{ K}$ ,  $R = 8,314\,472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $c = 1,741\,027 \text{ Pa } K^{1/2} m^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $d = 2,2082 \cdot 10^{-5} m^3 \text{ mol}^{-1}$

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 140}{0,000\,1 - 2,2082 \cdot 10^{-5}} - \frac{1,741\,027}{\sqrt{140} \cdot 0,000\,1(0,000\,1 + 2,2082 \cdot 10^{-5})} =$$

$$= 2\,886\,361,532 \text{ Pa} = \mathbf{2,886\,4 \text{ MPa}}$$

### 3.1.4 Výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.8.6, přesnost výpočtu je závislá na volbě počtu uvažovaných viriálních koeficientů. Pro výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje budu používat pouze první dva viriální koeficienty. Budu používat tedy vztah

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m}, \quad (3.6)$$

kde  $B$  je druhý viriální koeficient.

- a)  $V_m = 0,000\,1 \text{ m}^3$ ,  $T = 200 \text{ K}$ ,  $R = 8,314\,472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  
 $a = 0,138\,196 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 3,185\,92 \cdot 10^{-5} m^3 \text{ mol}^{-1}$

Nejprve si vypočtu hodnotu druhého viriálního koeficientu. K výpočtu použiji vztah (2.78)

$$B = b - \frac{a}{RT} = 3,185\,92 \cdot 10^{-5} - \frac{0,138\,196}{8,314\,472 \cdot 200}$$

$$\cong -6,591\,2 \cdot 10^{-5} m^3 \text{ mol}^{-1}$$

Poté vypočítám hodnotu kompresibilitního faktoru, tedy

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-6,5912 \cdot 10^{-5}}{0,0001} \cong \mathbf{0,3409}$$

Nyní přejdu k výpočtu tlaku. Vztah (3.6) si upravím do tvaru

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{0,3409 \cdot 8,314472 \cdot 170}{0,0001} = 4\,818\,137,2 \text{ Pa} \cong \mathbf{4,8181 \text{ MPa}}$$


---

b)  $V_m = 0,0001 \text{ m}^3, T = 140 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$   
 $a = 0,138196 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}, b = 3,18592 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$B = b - \frac{a}{RT} = 3,18592 \cdot 10^{-5} - \frac{0,138196}{8,314472 \cdot 140}$$

$$\cong -8,6864 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-8,6864 \cdot 10^{-5}}{0,0001} \cong \mathbf{0,13136}$$

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{0,13136 \cdot 8,314472 \cdot 140}{0,0001} = 1\,529\,118, \text{ Pa} \cong \mathbf{1,5291 \text{ MPa}}$$

### 3.2 Výpočet tlaku dusíku

Dusík je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, je hlavní složkou vzduchu, tvoří 78% objemu vzduchu. Jako samotný atom je nestálý, vyskytuje se jako molekula  $\text{N}_2$ . Používá se jako ochranná atmosféra, chladivo, výrobě hnojiv a výbušnin <sup>[22]</sup>

Kritická teplota dusíku je 126,2 K. Výpočty tlaku budu provádět pro dvě hodnoty teplot

- a) nadkritická,  $T_1 = 140 \text{ K}$
- b) podkritická,  $T_2 = 110 \text{ K}$ .

### 3.2.1 Výpočet tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu

Do upraveného vztahu stavové rovnice ideálního plynu

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (3.7)$$

použijí tyto hodnoty

a)  $V_m = 0,000\ 1\ m^3\ mol^{-1}, T_1 = 140\ K, R = 8,314\ 472\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$$p = \frac{8,314\ 472 \cdot 140}{0,000\ 1} = 11\ 640\ 260,8\ Pa \cong \mathbf{11,640\ 3\ MPa}$$

---

b)  $V_m = 0,000\ 1\ m^3\ mol^{-1}, T_2 = 110\ K, R = 8,314\ 472\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$$p = \frac{8,314\ 472 \cdot 110}{0,000\ 1} = 9\ 145\ 919,2\ Pa \cong \mathbf{9,145\ 9\ MPa}$$

### 3.2.2 Výpočet tlaku pomocí van der Waalsovy rovnice

Opět je uvažován 1 mol dusíku ( $N_2$ ). Do upraveného vztahu van der Waalsovy rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3.8)$$

a použijí tyto hodnoty

a)  $V_m = 0,000\ 1\ m^3\ mol^{-1}, T_1 = 140\ K, R = 8,314\ 472\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1},$   
 $T_c = 126,2\ K, p_c = 3\ 400\ 000\ Pa$

Nejprve zjistím hodnoty konstant  $a$  a  $b$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27}{64} \cdot \frac{8,314\ 472^2 \cdot 126,2^2}{3\ 400\ 000} = \mathbf{0,136\ 613\ Pa\ m^6\ mol^{-2}}$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 p_c} = \frac{1}{8} \cdot \frac{8,314\ 472 \cdot 126,2}{3\ 400\ 000} = \mathbf{3,857\ 67 \cdot 10^{-5}\ m^3\ mol^{-1}}$$

Nyní mohu přistoupit k samotnému výpočtu tlaku, tedy

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 140}{0,000\,1 - 3,857\,67 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,136\,613}{0,000\,1^2} \cong 5\,289\,560,993\,Pa$$

$$\cong \mathbf{5,289\,6\,MPa}$$


---

b)  $V_m = 0,000\,1\,m^3\,mol^{-1}$ ,  $T_2 = 110\,K$ ,  $R = 8,314\,472\,Pa\,m^3\,mol^{-1}\,K^{-1}$ ,  
 $a = 0,136\,613\,Pa\,m^6\,mol^{-2}$ ,  $b = 3,857\,67 \cdot 10^{-5}\,m^3\,mol^{-1}$

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 110}{0,000\,1 - 3,185\,92 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,138\,196}{0,000\,1^2} \cong 1\,228\,656,111\,Pa$$

$$\cong \mathbf{1,228\,7\,MPa}$$

### 3.2.3 Výpočet tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy rovnice

Pro výpočet tlaku použiju Redlichovu-Kwongovu rovnici ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m - d} - \frac{c}{\sqrt{T}V_m(V_m + d)},$$

Stejně jako v předchozích výpočtech vypočítám hodnoty těchto konstant pomocí kritických veličin.

a)  $V_m = 0,000\,1\,m^3\,mol^{-1}$ ,  $T = 140\,K$ ,  $R = 8,314\,472\,Pa\,m^3\,mol^{-1}\,K^{-1}$ ,  
 $T_c = 154,58\,K$ ,  $p_c = 5\,042\,700\,Pa$

Nejprve zjistím hodnoty konstant  $c$  a  $d$

$$c = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 \sqrt{T_c^5}}{p_c} = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{8,314\,472^2 \sqrt{126,2^5}}{3\,400\,000}$$

$$= \mathbf{1,555\,087\,6\,Pa\,K^{1/2}\,m^6\,mol^{-2}},$$

$$d = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{p_c} = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \cdot \frac{8,314\,472 \cdot 126,2}{3\,400\,000}$$

$$= \mathbf{2,673\,84 \cdot 10^{-5}\,m^3\,mol^{-1}}.$$

Nyní mohu přistoupit k samotnému výpočtu tlaku, tedy

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 140}{0,000\,1 - 2,673\,84 \cdot 10^{-5}} - \frac{1,555\,087\,6}{\sqrt{140} \cdot 0,000\,1(0,000\,1 + 2,673\,84 \cdot 10^{-5})}$$

$$= 5\,518\,530,7\,Pa = \mathbf{5,518\,5\,MPa}$$

b)  $V_m = 0,000\ 1\ m^3\ mol^{-1}$ ,  $T_2 = 100\ K$ ,  $R = 8,314\ 472\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ,  
 $c = 1,555\ 087\ 6\ Pa\ K^{1/2}m^6\ mol^{-2}$ ,  $d = 2,673\ 84 \cdot 10^{-5}m^3\ mol^{-1}$

$$p = \frac{8,314\ 472 \cdot 100}{0,000\ 1 - 2,673\ 84 \cdot 10^{-5}} - \frac{1,555\ 087\ 6}{\sqrt{100} \cdot 0,000\ 1(0,000\ 1 + 2,673\ 84 \cdot 10^{-5})}$$

$$= 784\ 875,961\ Pa = \mathbf{0,784\ 9\ MPa}$$

### 3.2.4 Výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje

Pro výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje budu používat pouze první dva viriální koeficienty.

a)  $V_m = 0,000\ 1\ m^3\ mol^{-1}$ ,  $T = 140\ K$ ,  $R = 8,314\ 472\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ,  
 $a = 0,136\ 613\ Pa\ m^6\ mol^{-2}$ ,  $b = 3,857\ 67 \cdot 10^{-5}m^3\ mol^{-1}$

Nejprve si vypočtu hodnotu druhého viriálního koeficientu. K výpočtu použiji vztah (2.78)

$$B = b - \frac{a}{RT} = 3,857\ 67 \cdot 10^{-5} - \frac{0,136\ 613}{8,314\ 472 \cdot 140}$$

$$\cong -7,878\ 6 \cdot 10^{-5}\ m^3\ mol^{-1}$$

Poté vypočítám hodnotu kompresibilitního faktoru, tedy

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-7,878\ 6 \cdot 10^{-5}}{0,000\ 1} \cong \mathbf{0,212\ 14}$$

Nyní přejdu k výpočtu tlaku.

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{0,212\ 14 \cdot 8,314\ 472 \cdot 140}{0,000\ 1} = 2\ 469\ 361,4\ Pa \cong \mathbf{2,469\ 4\ MPa}$$


---

b)  $V_m = 0,000\ 1\ m^3\ mol^{-1}$ ,  $T = 110\ K$ ,  $R = 8,314\ 472\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ,  
 $a = 0,136\ 613\ Pa\ m^6\ mol^{-2}$ ,  $b = 3,857\ 67 \cdot 10^{-5}m^3\ mol^{-1}$

$$B = b - \frac{a}{RT} = 3,857\ 67 \cdot 10^{-5} - \frac{0,136\ 613}{8,314\ 472 \cdot 110}$$

$$\cong -1,107\ 94 \cdot 10^{-5}m^3\ mol^{-1}$$

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-1,107\,94 \cdot 10^{-5}}{0,000\,1} \cong -0,107\,94$$

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{-0,107\,94 \cdot 8,314\,472 \cdot 110}{0,000\,1} = -987\,215,021\,Pa$$

$$\cong -0,987\,2\,MPa$$

### 3.3 Výpočet tlaku helia

Helium je tzv. vzácný plyn. Je bezbarvý, bez chuti a zápachu. Vyznačuje se chemickou netečností. Uplatňuje se jako nosný plyn při plynové chromatografii, náplň balonů, nebo při plnění tlakových lahví pro potápění.<sup>[23]</sup>

Kritická teplota helia je 5,195 K. Výpočty tlaku budu provádět pro dvě hodnoty teplot:

- a) nadkritická,  $T_1 = 6\,K$
- b) podkritická,  $T_2 = 4\,K$ .

#### 3.3.1 Výpočet tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu

Do upraveného vztahu stavové rovnice ideálního plynu

$$p = \frac{RT}{V_m} \tag{3.9}$$

použiji tyto hodnoty

- a)  $V_m = 0,000\,1\,m^3\,mol^{-1}$ ,  $T_1 = 6\,K$ ,  $R = 8,314\,472\,Pa\,m^3\,mol^{-1}\,K^{-1}$

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 6}{0,000\,1} = 498\,868,32\,Pa \cong 0,498\,9\,MPa$$


---

- b)  $V_m = 0,000\,1\,m^3\,mol^{-1}$ ,  $T_2 = 4\,K$ ,  $R = 8,314\,472\,Pa\,m^3\,mol^{-1}\,K^{-1}$

$$p = \frac{8,314\,472 \cdot 4}{0,000\,1} = 332\,578,88\,Pa \cong 0,332\,6\,MPa$$

### 3.3.2 Výpočet tlaku pomocí van der Waalovy rovnice

Opět je uvažován 1 mol helia (He). Do upraveného vztahu van der Waalovy rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3.10)$$

a použijí tyto hodnoty

$$\begin{aligned} \text{a) } V_m &= 0,0001 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T_1 = 6 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ T_c &= 5,195 \text{ K}, p_c = 227500 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Nejprve zjistím hodnoty konstant  $a$  a  $b$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27 \cdot 8,314472^2 \cdot 5,195^2}{64 \cdot 227500} = \mathbf{0,0034597 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}}$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 p_c} = \frac{1}{8} \cdot \frac{8,314472 \cdot 5,195}{227500} = \mathbf{2,373279 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

Nyní mohu přistoupit k samotnému výpočtu tlaku, tedy

$$\begin{aligned} p &= \frac{8,314472 \cdot 6}{0,0001 - 2,373279 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,0034597}{0,0001^2} \cong 308132,4 \text{ Pa} \\ &\cong \mathbf{0,3081 \text{ MPa}} \end{aligned}$$

---

$$\begin{aligned} \text{b) } V_m &= 0,0001 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T_2 = 4 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ a &= 0,0034597 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}, b = 2,373279 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{8,314472 \cdot 4}{0,0001 - 2,373279 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,0034597}{0,0001^2} \cong 90097,1 \text{ Pa} \\ &\cong \mathbf{0,0901 \text{ MPa}} \end{aligned}$$



### 3.3.3 Výpočet tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy rovnice

Pro výpočet tlaku použiju Redlichovu-Kwongovu rovnici ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m - d} - \frac{c}{\sqrt{T}V_m(V_m + d)},$$

Stejně jako v předchozích výpočtech vypočítám hodnoty těchto konstant pomocí kritických veličin.

$$\begin{aligned} \text{a) } V_m &= 0,0001 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T = 140 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ T_c &= 5,195 \text{ K}, p_c = 227500 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Nejprve zjistím hodnoty konstant  $c$  a  $d$

$$\begin{aligned} c &= \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 \sqrt{T_c^5}}{p_c} = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{8,314472^2 \sqrt{5,195^5}}{227500} \\ &= 7,990388 \cdot 10^{-3} \text{ Pa K}^{1/2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d &= \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{p_c} = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \cdot \frac{8,314472 \cdot 5,195}{227500} \\ &= 1,644974 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Nyní mohu přistoupit k samotnému výpočtu tlaku, tedy

$$\begin{aligned} p &= \frac{8,314472 \cdot 6}{0,0001 - 1,644974 \cdot 10^{-5}} - \frac{7,990388 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{6} \cdot 0,0001(0,0001 + 1,644974 \cdot 10^{-5})} \\ &= 316961,495 \text{ Pa} = \mathbf{0,317 \text{ MPa}} \end{aligned}$$

---

$$\begin{aligned} \text{b) } V_m &= 0,0001 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, T_2 = 4 \text{ K}, R = 8,314472 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ c &= 7,990388 \cdot 10^{-3} \text{ Pa K}^{1/2} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}, d = 1,644974 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{8,314472 \cdot 4}{0,0001 - 1,644974 \cdot 10^{-5}} - \frac{7,990388 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{4} \cdot 0,0001(0,0001 + 1,644974 \cdot 10^{-5})} \\ &= 54975,34 \text{ Pa} = \mathbf{0,055 \text{ MPa}} \end{aligned}$$

### 3.3.4 Výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje

Pro výpočet tlaku pomocí viriálního rozvoje budu používat pouze první dva viriální koeficienty.

$$\begin{aligned} \text{a) } V_m &= 0,000\ 1\ \text{m}^3, T = 6\ \text{K}, R = 8,314\ 472\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}, \\ a &= 0,003\ 459\ 7\ \text{Pa m}^6\ \text{mol}^{-2}, \quad b = 2,373\ 279 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Nejprve si vypočtu hodnotu druhého viriálního koeficientu. K výpočtu použiji vztah (2.78)

$$\begin{aligned} B &= b - \frac{a}{RT} = 2,373\ 279 \cdot 10^{-5} - \frac{0,003\ 459\ 7}{8,314\ 472 \cdot 6} \\ &\cong -4,561\ 888 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Poté vypočítám hodnotu kompresibilitního faktoru, tedy

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-4,561\ 888 \cdot 10^{-5}}{0,000\ 1} \cong \mathbf{0,543\ 811}$$

Nyní přejdu k výpočtu tlaku.

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{0,543\ 811 \cdot 8,314\ 472 \cdot 6}{0,000\ 1} = 271\ 290,2\ \text{Pa} \cong \mathbf{0,271\ 3\ \text{MPa}}$$


---

$$\begin{aligned} \text{b) } V_m &= 0,000\ 1\ \text{m}^3, T = 4\ \text{K}, R = 8,314\ 472\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}, \\ a &= 0,003\ 459\ 7\ \text{Pa m}^6\ \text{mol}^{-2}, \quad b = 2,373\ 279 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B &= b - \frac{a}{RT} = 2,373\ 279 \cdot 10^{-5} - \frac{0,003\ 459\ 7}{8,314\ 472 \cdot 4} \\ &\cong -8,029\ 471 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$z = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + \frac{-8,029\ 471 \cdot 10^{-5}}{0,000\ 1} \cong 0,197\ 05$$

$$p = \frac{zRT}{V_m} = \frac{0,197\ 05 \cdot 8,314\ 472 \cdot 4}{0,000\ 1} = 65\ 535,6\ \text{Pa} \cong \mathbf{0,065\ 5\ \text{MPa}}$$

### 3.4 Srovnání vypočtených hodnot tlaku s experimentálními daty

Pro zvolené plyny jsem pomocí vybraných stavových rovnic vypočítal hodnotu tlaku pro nadkritickou a podkritickou teplotu. V tabulce 5 jsou shrnuté vypočtené hodnoty tlaků pro zadaný systém uvedený v kapitole 3.

Tabulka 5 Hodnoty tlaku kyslíku vypočtené dle vybraných stavových rovnic a experimentálně naměřená hodnota pro teplotu  $T_2 = 140$  K

Stavová rovnice	$p$ [MPa]	
	$T_1 = 170$ K	$T_2 = 140$ K
ideálního plynu	14,134 6	11,640 3
van der Waalsova	6,923 6	3,263 1
Redlichova-Kwongova	7,202 7	2,886 4
virialní rozvoj	4,818 1	1,529 1
experimentální hodnota <sup>[24]</sup>		2,787 8

Na první pohled zaujme hodnota vypočítaného tlaku pomocí stavové rovnice ideálního plynu. Oproti dalším výsledkům je tato hodnota výrazně vyšší. Fakt, že je vypočtený tlak tolik rozdílný, je způsoben tím, že reálný plyn je ve skutečnosti z části v kapalném stavu. To stavová rovnice ideálního plynu nedokáže popsat. Hodnoty tlaku vypočítané pomocí van der Waalsovy rovnice, Redlichovy-Kwongovy rovnice a viriálního rozvoje už nejsou ve srovnání tak rozdílné a blíže reálné hodnotě. Experimentálně změřená hodnota tlaku kyslíku při  $T_2 = 140$  K je  $p = 2,787 8$  MPa. V porovnání s vypočítanými hodnotami tlaku je zřejmé, že hodnota tlaku získaná ze stavové rovnice ideálního plynu se ani zdaleka nepřibližuje skutečnému tlaku kyslíku v nádobě. Tlak vypočítaný pomocí van der Waalsovy rovnice je sice bližší skutečné hodnotě, avšak ani tato rovnice neposkytuje zcela přesný výsledek. Naproti tomu Redlichova-Kwongova rovnice, která je modifikací van der Waalsovy, už poskytuje mnohem přesnější hodnotu tlaku pro danou teplotu. Hodnota tlaku vypočítaná pomocí viriálního rozvoje je nižší než skutečná hodnota. To je způsobeno tím, že jsem do výpočtu zahrnul pouze první a druhý viriální koeficient.

V tabulce 6 jsou shrnuté výsledky výpočtů tlaku dusíku. Výpočty jsem provedl pro stejné výchozí podmínky jako pro kyslík, také pro nadkritickou a podkritickou teplotu.

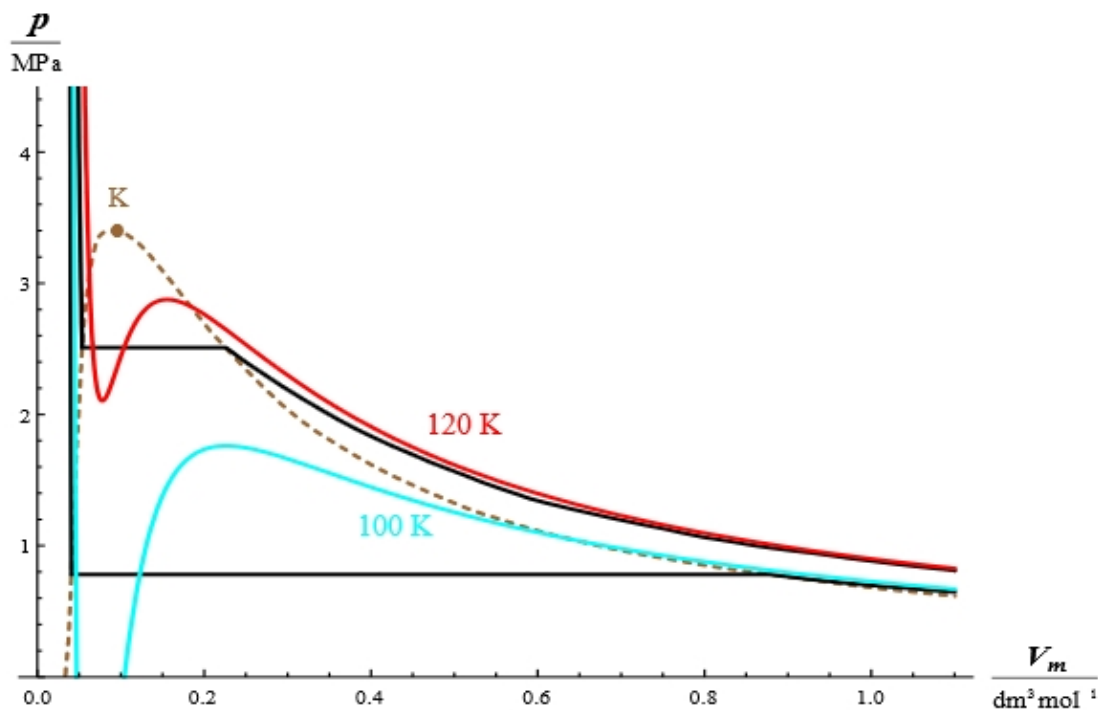
Tabulka 6 **Hodnoty tlaku kyslíku vypočtené dle vybraných stavových rovnic a experimentálně naměřená hodnota pro teplotu  $T_2 = 110$  K**

Stavová rovnice	$p$ [MPa]	
	$T_1 = 140$ K	$T_2 = 110$ K
ideálního plynu	11,640 3	9,145 9
van der Waalsova	5,289 6	1,2287
Redlichova-Kwongova	5,518 5	0,784 9
virialní rozvoj	2,469 4	-0,987 2
experimentální hodnota <sup>[25]</sup>		1,467 3

Zajímavá je hodnota tlaku získaná pomocí stavové rovnice ideálního plynu. Získaná hodnota tlaku kyslíku a dusíku jsou shodné. To je v souladu s vlastnostmi, které jsou postulovány modelem ideálního plynu. Tento model totiž nebere v úvahu druh částic plynu ani žádné působení jeho částic mezi sebou.

Experimentální hodnota tlaku dusíku pro podkritickou teplotu  $T_2 = 110$  K je  $p = 1,467$  3. Stejně jako v prvním případě stavová rovnice ideálního plynu nepodává přesný výsledek. Přestože van der Waalsova rovnice popisuje stavové chování plynu pouze kvalitativně, vypočítaná hodnota je velmi přesná s experimentálně naměřenou hodnotou. Méně přesný výsledek dává Redlichova-Kwongova rovnice.

Při výpočtech tlaku pomocí různých stavových rovnic reálného plynu je možné se setkat s výsledkem, který odporuje skutečnosti. Tato situace nastala při výpočtu tlaku pomocí virialního rozvoje. Hodnota tlaku vyšla záporně. Na obr. 11 je znázorněn průběh izoterem pro podkritické teploty získané pomocí virialního rozvoje. Je zřejmé, že část izotermy se nachází v záporné části grafu. Tím se vysvětluje, proč vypočítaná hodnota tlaku pomocí virialního rozvoje vyšla  $p = -0,987$  2 MPa. Tomuto jevu by se dalo předejít například tím, pokud by se část křivky mezi stavem nasycené páry a stavem nasycené kapaliny nahradila přímkou rovnoběžnou s osou na níž jsou vyneseny hodnoty molárního objemu.



Obr. 11 Graf podkritických izoterem vypočítané pomocí viriálního rozvoje pro dusík<sup>[26]</sup>

Při výpočtech tlaku helia nenastala ani jedna ze zmiňovaných situací. Naopak, v případě stavové rovnice ideálního plynu byla získaná hodnota velmi blízká experimentálně naměřené hodnotě tlaku. Potvrdila se tedy vlastnost uvedená v odstavci 2.6, že stavová rovnice ideálního plynu podává celkem přesné výsledky při nízkých tlacích. V tabulce 7 jsou uvedeny mnou vypočítané hodnoty tlaků a experimentálně naměřená hodnota. Výsledky získané pomocí stavových rovnic reálného plynu jsou velmi přesné a blízké skutečné hodnotě tlaku helia v nádobě.

Tabulka 7 Hodnoty tlaku kyslíku vypočtené dle vybraných stavových rovnic a experimentálně naměřená hodnota pro teplotu  $T_2 = 4 \text{ K}$

Stavová rovnice	$p$ [MPa]	
	$T_1 = 6 \text{ K}$	$T_2 = 4 \text{ K}$
ideálního plynu	0,498 9	0,332 6
van der Waalsova	0,308 1	0,0901
Redlichova-Kwongova	0,317	0,054 98
virialní rozvoj	0,2713	0,065 5
experimentální hodnota <sup>[27]</sup>		0,081 47

## 4 Shrnutí

Při pohledu na získaná data je zřejmé, že není žádná stavová rovnice, která by přesně popisovala stavové chování všech plynů při velkém rozsahu tlaků a teplot. Přestože existuje několik stovek různých stavových rovnic, vybral jsem do mé práce jen několik zástupců, pomocí kterých se dá toto stavové chování plynů popsat. V práci jsem uvedl stavovou rovnici ideálního plynu, van der Waalovu, Redlichovu-Kwongovu, Soaveho modifikaci, Pengovu-Robinsonovu a Benedictovu-Webbovu-Rubinovu stavovou rovnici, viriální rozvoj a teorém korespondujících stavů.

Dále jsem v samostatné kapitole provedl výpočty tlaku pro kyslík, dusík a helium pro nadkritickou a podkritickou teplotu. Pro tyto výpočty jsem použil vztahy uvedené v této bakalářské práci. Výpočty jsem provedl pro stavovou rovnici ideálního plynu, van der Waalovu, Redlichovu-Kwongovu rovnici a viriální rozvoj. Získané hodnoty jsem pak vyhodnotil a srovnal s experimentálními daty.

Domnívám se, že by úlohy uvedené v této práci mohly být použity jako výukový materiál ve výběrových seminářích středních škol, případně při výuce cvičení z fyzikální chemie na FPE ZČU.

## 5 Seznam použité literatury a internetové zdroje

- [1] SVOBODA, Emanuel a Roman BAKULE. Molekulová fyzika. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 275 s. ISBN 80-200-0025-9.
- [2] <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/osobnosti/demokritos.html>  
[cit. 17. 6. 2014]
- [3] <http://www.ucitel.net/fyzika/plyny> [cit 23. 6. 2014]
- [4] BEDNARČÍK, Milan a Miroslava ŠIROKÁ. *Fyzika pro gymnázia: Mechanika*. 5. vyd. Praha: Prometheus, 2009, 288 s. ISBN 978-80-7196-382-0
- [5] TARÁBEK, Pavol a Petra ČERVINKOVÁ. *Odmaturuj! z fyziky: Průvodce středoškolským učivem fyziky*. 2. vyd. Brno: Didaktis, 2006, 224 s. ISBN 80-7358-058-6
- [6] <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/lisa2010.pdf>  
[staženo 16. 6. 2014]
- [7] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie I*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999, 229 s. ISBN 80-708-0360-6.
- [8] HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd. Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X.
- [9] DUFEK, Milan. *Termodynamika látkových soustav: Příklady a úlohy*. 2., přeprac. vyd. Praha: ČVUT, 1993, 129 s. ISBN 80-010-0973-4.
- [10] SIROTEK, Vladimír, Jiří KARLÍČEK. *Chemické výpočty a názvosloví anorganických látek*. Plzeň: Vydavatelství ZČU, 2007, 120 s. ISBN 978-80-7043-399-7
- [11] NOVÁK, Josef. *Termodynamické vlastnosti plynů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2007, 222 s. ISBN 978-80-7080-003-4.
- [12] KOLÁŘOVÁ, Helena, Radek ŠULC a Vít ŠEDIVÝ. *Základy fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2002, 159 s. ISBN 80-010-2634-5.
- [13] HÁLA, Eduard a Arnošt REISER. *Fyzikální chemie 1*. 2. vyd. Praha: Academia, 1971, 428 s.
- [14] FISCHER, Oldřich. *Fyzikální chemie: 1. díl*. 1. vyd. Praha: SPN, 1983, 140 s.
- [15] MÚČKA, Viliam. *Chemická termodynamika*. 1. vyd. Praha: ČVUT, 1981, 192 s.

- [16] NOVÁK, Josef, Jaroslav MATOUŠ a Josef ŠOBR. Chemická termodynamika I: Stavové chování a termodynamické vlastnosti reálných tekutin. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986, 148 s.
- [17] BOUBLÍK, Tomáš. Chemická termodynamika: stavy hmoty, termodynamika a statistická termodynamika. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2006, 189 s. ISBN 80-246- 1256-9.
- [18] <http://my.safaribooksonline.com/book/chemical-engineering/9780132441902/conversion-factors-and-constants/app10lev1sec3> [cit. 17. 6. 2014]
- [19] <http://www.cme.engineering.ualberta.ca/en/NewsEvents/RobinsonSpeakerSeries/RobinsonBiography.aspx> [18. 6. 2014]
- [20] [http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/molekul/7\\_4](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/7_4) [cit. 17. 6. 2014]
- [21] <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Kyslík> [cit. 17. 6. 2014]
- [22] <http://www.zschemie.euweb.cz/dusik/dusik2.html> [cit. 29. 6. 2014]
- [23] <http://www.prvky.com/2.html> [cit. 17. 6. 2014]
- [24] [www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd423.pdf](http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd423.pdf) [staženo 29. 6. 2014]
- [25] [www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd39.pdf](http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd39.pdf) [staženo 17. 6. 2014]
- [26] PRUŠÁK, Jiří.: Srovnání vybraných dějů v reálném plynu - modely, animace. Diplomová práce. Plzeň 2012
- [27] [www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd40.pdf](http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd40.pdf) [staženo 17. 6. 2014]



## 6 Resumé

My bachelor work contains three more main chapters. The first describes the historical development of views on the matter and list several events that were important for the development of studies and describe state behavior of gases. The work includes basic information about the gaseous state, the particular characteristics of the ideal model, the laws which governed the ideal gas, the formulation of the ideal gas, real gas characterization and comparison with the ideal gas and state behavior of gases. Chapter deals with state equations that describe the state behavior of gases, namely the equation of state for real gases. Representatives are given the type of two-parameter cubic equations (van der Waals, Redlich-Kwong and Soaveho modifications Peng-Robinson), multiparameter (Benedict-Webb-Rubin), power form (virial expansion) and the theorem of corresponding states principle. The third chapter includes pressure calculations using selected equations of state and comparing the results with the experimental data.