Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta pedagogická

Diplomová práce

SROVNÁNÍ VYBRANÝCH DĚJŮ V REÁLNÉM PLYNU – MODELY, ANIMACE

COMPARISON OF SELECTED EFFECTS IN REAL GAS - MODELS, ANIMATIONS

Jiří Prušák

Plzeň 2012

Prohlášení

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

V Plzni 6. 4. 2012

…….

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucí mé diplomové práce RNDr. Jitce Prokšové, Ph.D. za zájem, připomínky a čas, který věnovala mé práci.

Zadání práce

Anotační list

Obsah:

Úvod ... 3

1. Základní poznatky a pojmy ... 4

1.1 Vývoj názorů o hmotě ... 4

1.2 Plynné skupenství – plyny ... 5

1.3 Stavové chování plynů ... 6

1.3.1 Termodynamická soustava ... 6

1.3.2 Stavové veličiny ... 8

1.3.2.1 Teplota ... 8

1.3.2.2 Tlak ... 8

1.3.2.3 Objem ... 8

1.3.2.4 Látkové množství ... 8

1.3.3 Obecné stavové rovnice ... 9

1.3.4 Model ideálního plynu ... 10

1.3.4.1 Zákony ideálního plynu ... 10

1.3.4.2 Stavové veličiny při obecném ději ... 13

1.3.4.3 Stavová rovnice ideálního plynu ... 14

2. Model reálného plynu ... 16

2.1 Reálný plyn ... 16

2.1.1 Charakteristika a srovnání s ideálním plynem ... 16

2.1.2 Joulův-Thomsonův jev ... 17

2.1.3 Kritický stav ... 18

2.1.4 Kompresibilitní faktor ... 19

2.2 Experimentální data, výpočty a způsob porovnání ... 20

2.2.1 Experimentální data ... 20

2.2.2 Postup porovnávání vypočtených a experimentálních dat ... 23

2.3 Stavové rovnice reálného plynu ... 24

2.3.1 Podmínky kladené na stavové rovnice ... 25

2.3.2 Van der Waalsova stavová rovnice ... 25

2.3.3 Berthelotova stavová rovnice ... 41

2.3.4 Redlichova-Kwongova stavová rovnice ... 53

2.3.5 Dietericiho stavová rovnice 65
2.3.6 Pengova-Robinsonova stavová rovnice 77
2.3.7 Beattieova-Bridgemanova stavová rovnice 89
2.3.8 Benedictova-Webbova-Rubinova stavová rovnice 102
2.3.9 Wohlova stavová rovnice 115
2.3.10 Viriální stavová rovnice 127
Diskuze 140
Závěr 144
Seznam tabulek 146
Seznam příloh 147
Seznam použité literatury 148
Abstract 151

Úvod

Téma mé diplomové práce navazuje na téma předcházející bakalářské práce. To jsem si vybral na základě svého dlouhodobého zájmu o fenomenologickou oblast termodynamiky. Již na střední škole mě zaujala problematika idealizace a popisu termodynamických soustav. Proto jsem se při volbě tématu bakalářské práce a následně i diplomové práce rozhodl pro studium vybraných dějů ve skutečných plynech. Zajímalo mě, jak vlastnosti reálných plynů ovlivní užití modelu, případně počet parametrů, které v daném matematickém vyjádření vystupují.

V této práci se snažím objasnit stavové chování skutečných plynů pomocí matematických vztahů pro vybrané děje. Zatímco v bakalářské práci jsem se hlavně věnoval srovnáním dvou základních modelů pro popis stavového chování skutečného plynu (tedy modelům ideálnímu a reálnému), v diplomové práci se omezuji hlavně na reálný model.

V první kapitole práce nastiňuji stručné historické poznatky o složení hmoty. V dalším textu pak věnuji pozornost plynnému skupenství a vlastním plynům (vlastnostem, charakteristice a popisu základních zákonů v plynech). Nejobsáhlejší část práce se zabývá reálným modelem. Najdeme zde jeho základní charakteristiku, vybrané matematické rovnice a možnosti jejich použití atd. Tato část také obsahuje výsledky praktických výpočtů pro zvolené děje a plyny a jejich srovnání s experimentálními daty.

Cílem mé práce je porovnání vybraných stavových rovnic, které se v současnosti užívají pro popis skutečných plynů, a určení oblastí jejich použitelnosti, případně jejich výhod či omezení. V bakalářské práci jsem uvedl jen hrubší přiblížení (omezené množstvím dat). V diplomové práci se snažím problém stavového chování reálných plynů detailněji rozvést s použitím daleko většího množství experimentálních dat a teoretických poznatků.

1. Základní poznatky a pojmy

1.1 Vývoj názorů o hmotě

První zprávy o atomové struktuře hmoty pocházejí od řeckého filozofa Leukippa z Milétu a jeho žáka Demokrita z Abdéry, kteří žili v 5. stol. p. n. l. Podle těchto filozofů hmota nevyplňuje prostor spojitě, ale skládá se z drobných nedělitelných částic, které nazvali atomy (z řeckého „atomos“ nedělitelný). Jejich názory, jež byly zřejmé intuitivní a vznikly spíše jako výsledek filosofických spekulací, upadly brzy v zapomenutí, takže až do počátku 19. století převládala představa, že hmota je kontinuum, tj. že každá látka (pevná, kapalná nebo plynná) vyplňuje daný prostor spojitě bez mezer a jakýchkoli přerušení.

Proti této představě postavil roku 1803 Dalton svou atomovou hypotézu, podle níž každá látka je složena z atomů, tj. částic majících velmi malé rozměry a nepatrnou hmotnost. Na rozdíl od spekulativních názorů řeckých filozofů byla Daltonova atomová hypotéza hypotézou vědeckou, podloženou zkušenostmi, získanými z četných pozorování. Dalton k ní dospěl na základě prací Lomonosových a Lavoisierových i na základě svých vlastních poznatků, vyplývajících hlavně z pozorování při chemickém slučování. Je zajímavé, že základní pojmy a mnohé podklady k vytvoření závěrů, týkajících se hmoty a jejího složení, převzala fyzika 19. století z výsledků chemického výzkumu na přelomu 18. a 19. století.

Podle Daltonovy atomové hypotézy má každá hmota atomovou strukturu. Tato hypotéza, jejíž správnost se dnes všeobecně uznává, říká, že každá hmota se skládá z atomů, a že všechny atomy téhož prvku mají vesměs shodné vlastnosti, jimiž se liší od atomů prvků jiných. Pro slučování prvků vyplývá z Daltonovy hypotézy toto pravidlo:

Prvky se slučují ve sloučeninu v pevných (neproměnných) hmotnostních poměrech tak, že při chemickém slučování dochází ke sdružování vždy jen určitého celistvého počtu atomů příslušejících prvkům, z nichž se skládá uvažovaná sloučenina.

(Převzato z [2])

Ačkoli se pojem atomu i jeho název zachoval z tradice až do dnešní doby, není atom dnešní fyziky totožný s atomem podle představ Daltonových. Atomy současné fyziky jsou složité útvary, které se skládají z různých elementárních částic a které se mohou sdružovat ve větší celky a vytvářet tak molekuly, ale dají se také dělit. Kromě toho se atomy i molekuly mohou stát ionty, tj. částicemi elektricky nabitými, které se působením elektrického pole dají uvádět do pohybu a tak zprostředkovat průchod elektrického proudu kapalinami a plyny.

Přestože Daltonovy poznatky získané z pozorování při chemickém slučování vedly k potvrzení správnosti atomové hypotézy a způsobily, že atomistické složení prvků bylo všeobecně uznáváno, ukázalo se, že pro sloučeniny je třeba zavést pojem molekuly. Z poznatků Gay-Lussacových, týkajících se objemových poměrů plynů při jejich slučování vyplynulo, že molekuly je potřeba zavést i u plynů, jež mají sloučeninu vytvořit.

Gay-Lussac zjistil, že slučují-li se dva nebo více plynů, jsou jejich objemy při téže teplotě a tlaku v poměru malých celých čísel.

Uveďme dva příklady slučování plynů:

1 objem vodíku	+	1 objem chloru	=	2 objemy chlorovodíku	(1.1)
2 objemy vodíku	+	1 objem kyslíku	=	2 objemy vodní páry	(1.2)

Tyto příklady, mnohokrát experimentálně prověřené, nelze vyložit na základě atomistického složení plynů. Avogadro ukázal, že tuto nesnáz lze překlenout zavedením pojmu molekuly, a vyslovil předpoklad, že stejné objemy plynů obsahují za stejné teploty a tlaku stejný počet molekul. Tento předpoklad experimentálně ověřený je nyní znám jako Avogadrův zákon.

Z poznatku vyjádřeného rovnicí (1.1), že stejné objemy vodíku a chloru se za stejné teploty a stejného tlaku slučují na dvojnásobný objem chlorovodíku, vyplývá, že nejen chlorovodík, ale i vodík a chlor se skládají ze dvouatomových molekul, neboť platí

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl\,. \tag{1.3}$$

Podobně slučování stejných objemů vodíku a kyslíku vede k chemické rovnici

$$H_2 + O_2 = 2\,H_2O\,. \tag{1.4}$$

Souhlas rovnic (1.3) a (1.4) s rovnicemi (1.1) a (1.2) potvrzuje Avogadrův předpoklad, že o objemových poměrech při slučování plynů rozhodují molekuly nikoli atomy. Jak ukazují poslední dvě rovnice, dvouatomové molekuly vodíku H_2, kyslíku O_2 a chloru Cl_2 jsou tvořené atomy téhož druhu, kdežto molekuly HC1 a H_2O jsou tvořené atomy různých druhů.

(Převzato z [2])

1.2 Plynné skupenství – plyny

Plynný stav je nejjednodušším skupenským stavem hmoty. S tím souvisí skutečnost, že se plyny ve srovnání s látkami jiných skupenství řídí velmi jednoduchými zákony. Plynem rozumíme soubor volně se pohybujících molekul a obecně má tyto vlastnosti:

- vzájemné vzdálenosti mezi molekulami jsou větší než u kapalin a pevných látek,
- pohyblivost molekul je značná,
- pohyb molekul je chaotický, neupořádaný (neustálé srážky molekul)
- hustota plynů je menší než u kapalných a pevných látek (za normálních podmínek o 3-4 řády menší)
- vyplňují vždy celý objem nádoby,
- jsou rozpínavé,
- dají se přelévat (jsou tekuté),
- jejich působení na stěnu nádoby popisujeme tlakem,
- velká schopnost difúze (snadná a rychlá pronikavost různých plynů).

(Zpracováno podle [2] a [21])

1.3 Stavové chování plynů

Důvodů, které nás nutí zabývat se stavovým chováním, je několik:

a) Přímá aplikace

Jsou to především bilanční výpočty požadující stanovení celkové hmotnosti (či látkového množství) plynu ve statických zařízení (např. autokláv[1]) nebo v průtočných systémech (např. transport plynu v potrubí plynovodu).

b) Nepřímá aplikace

Znalost stavového chování je nezbytná pro termodynamické výpočty, konkrétně pro určení entalpie, výparného tepla apod.

c) Teoretické úvahy a výpočty

Využívají přímo či nepřímo poznatků o stavovém chování látek např. ve statistické termodynamice, molekulové fyzice apod.

(Zpracováno podle [17])

1.3.1 Termodynamická soustava

Při zkoumání konkrétního makroskopického objektu zpravidla postupujeme tak, že tento objekt oddělíme (myšlenkově nebo skutečně) od všech okolních těles, určíme potřebné vlastnosti tohoto objektu a udáme podmínky, v nichž se objekt nachází. Vlastnosti zkoumaného objektu a podmínky, v nichž se nachází, charakterizujeme pomocí vhodných makroskopických veličin, např. hustotou, teplotou, tlakem, objemem, energií, nebo chemickým složením.

Skupina makroskopických objektů, která je oddělena od okolí myšleným nebo skutečným rozhraním, se nazývá termodynamická soustava. Oblast mimo termodynamickou soustavu se nazývá okolí.

Souhrn všech vnějších podmínek, v nichž se zkoumaná soustava nachází, a souhrn jejích nezávislých vlastností určují stav soustavy. Parametry, charakterizující vnější podmínky, jsou vnější parametry. Prakticky nejčastěji se v roli vnějšího parametru vyskytuje objem dané soustavy. Vnitřní parametry dané soustavy tvoří takové makroskopické veličiny, které jsou při stejných vnějších parametrech charakteristické pouze pro danou soustavu. Mezi vnitřní parametry patří např. vnitřní energie, tlak, hustota apod.

Z celkového počtu parametrů soustavy (vnějších i vnitřních) můžeme vybrat jen určitý počet parametrů, které jsou navzájem nezávislé. Jejich počet určujeme empiricky. Tyto parametry pak jednoznačně určují stav soustavy. Proto je nazýváme stavové proměnné.

[1] Autokláv je uzavíratelná tlaková nádoba pro reakce probíhající za vysokého tlaku a teploty.

Veličiny, které popisují stav soustavy, nazýváme stavové veličiny. Jsou to např. tlak, teplota, objem. Tyto tři uvedené stavové veličiny charakterizují plyny, a proto jim budeme věnovat největší pozornost.

Při změně vnějších podmínek, v nichž se soustava nachází, nebo při jiném vnějším zásahu, dochází ke změně stavu soustavy. Například změníme objem plynu, zahřejeme kapalinu apod. Po každém takovém zásahu dojde ke změně alespoň některých vlastností soustavy. Změní se např. tlak plynu, zvětší se vnitřní energie kapaliny apod. Ze zkušeností vyplývá, že po určité době se soustava ustálí ve shodě s těmito změněnými podmínkami.

Každá soustava, která je od určitého okamžiku v daných časově neměnných vnějších podmínkách, nevyhnutelně dospěje do stavu zvaného stav termodynamické rovnováhy, stručněji do rovnovážného stavu.

V rovnovážném stavu mají všechny stavové veličiny časově konstantní hodnoty. Po vzniku tohoto stavu je jakákoli další změna stavu soustavy možná pouze následkem nového vnějšího zásahu do soustavy.

Přechody z jednoho stavu termodynamické soustavy do jiného nazýváme termodynamické děje. Termodynamické děje lze rozdělit do různých skupin, pro naše účely uvedeme jen následující:

- izotermické, probíhající za stálé teploty,
- izobarické, probíhající za stálého tlaku,
- izochorické, probíhající za stálého objemu.

Závěrem této kapitoly si ještě definujme některé termodynamické pojmy, se kterými budeme dále v textu pracovat:

- rovnovážný děj,
- uzavřená soustava,
- homogenní soustava,
- jednosložková soustava,
- jednoduchý systém.

Rovnovážný děj je děj, při kterém soustava prochází spojitou řadou rovnovážných stavů, takže v každém okamžiku je ve stavu termodynamické rovnováhy.

O uzavřené soustavě mluvíme tehdy, jestliže dochází k výměně energie s okolím při stálém počtu částic v systému.

Nejjednodušší je termodynamická soustava homogenní, jejíž každá makroskopická část má stejné fyzikální vlastnosti a stejné chemické složení a v níž proto nemohou existovat rozhraní oddělující části, jež se liší fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Homogenní soustavou je např. plyn nebo směs plynů.

Jednosložková soustava je soustava pouze s jednou složkou (látkou) např. roztok chloridu draselného.

Jednoduchý systém je systém, který je chemicky jednosložkový a jednofázový. Jeho stav je určen vnějšími parametry (např. objemem) a jediným parametrem vnitřním (např. teplotou nebo tlakem). Jednoduchým systémem je třeba ideální plyn, u něhož lze konání práce popsat jedinou dvojicí stavových proměnných (tlakem a objemem).

(Zpracováno podle [2], [12] a [24])

1.3.2 Stavové veličiny

1.3.2.1 Teplota

Teplota je základní fyzikální veličina, která charakterizuje stav termodynamické soustavy. Nejčastěji jsou používány dvě teploty, a to termodynamická (absolutní) teplota *T*, která se udává v kelvinech (K), a Celsiova teplota *t*, která se udává ve stupních Celsia (°C).

Kelvin je definován jako 273,16-tá část termodynamické teploty trojného bodu vody (0,01 °C). Celsiův stupeň je definován jako jedna setina rozdílu teploty varu vody (100 °C) a teploty tuhnutí vody (0 °C) při tlaku 101325 Pa. Svou velikostí je Kelvinův stupeň roven Celsiovu.

Ze zákonů ideálního plynu (kapitola 1.3.4.1) je vidět smysl zavedení absolutní teploty *T*, která se váže k Celsiově vztahem:

$$T = t + 273{,}15\,. \tag{1.5}$$

1.3.2.2 Tlak

Působí-li síla kolmo na nějakou plochu, nazýváme ji tlaková síla. K vyjádření účinků tlakové síly zavádíme fyzikální veličinu tlak *p*.

Jednotkou tlaku je newton na metr čtverečný ($\mathrm{N\cdot m^2}$). Tato jednotka má název pascal (Pa). Používané jsou i násobky jako kilopascal (kPa) nebo megapascal (MPa).

1.3.2.3 Objem

Objem *V* systému je část prostoru, ohraničená skutečnými nebo pomyslnými stěnami, kterou systém zaujímá za daných podmínek.

Jednotkou objemu je metr krychlový ($\mathrm{m^3}$), používají se též jeho díly jako decimetr krychlový ($\mathrm{dm^3}$) nebo centimetr krychlový ($\mathrm{cm^3}$).

Vydělíme-li objem *V* látkovým množstvím *n* (viz dále), dostaneme také často používanou veličinu molární objem V_m, definovanou vztahem

$$V_m = \frac{V}{n}\,. \tag{1.6}$$

1.3.2.4 Látkové množství

Látkové množství *n* je stavová veličina udávající hodnotu úměrnou počtu atomů či molekul obsažených ve sledované látce. Jednotkou je mol (mol). Jeden mol je takové látkové množství, které obsahuje právě tolik elementárních částic (entit), jako je atomů ve 0,012 kg izotopu uhlíku C_6^{12}. Elementárními jedinci mohou být např. atomy, molekuly, ionty apod.

Měřením bylo zjištěno, že jeden mol představuje $6,022 \cdot 10^{23}$ částic (Avogadrova konstanta). Látkové množství obyčejně přímo neměříme, ale můžeme ho snadno určit z hmotnosti *m* dle vztahu

$$n = \frac{m}{M}, \tag{1.7}$$

kde *M* je molární hmotnost látky. Podle rovnice (1.7) má jeden mol látky takovou hmotnost, kolik činí její relativní molekulová hmotnost M_r. Vyjádříme-li ji v gramech, potom platí

$$M = M_r \, [\mathrm{g \cdot mol^{-1}}]. \tag{1.8}$$

V souladu s tím je např. hmotnost jednoho molu vodíku (H_2) přibližně 2 g, kyslíku (O_2) 32 g atd.

Objem jednoho molu plynu za určité teploty a tlaku se nazývá molární objem. Z rovnice (1.7), v níž položíme $n = 1$ a hmotnost plynu vyjádříme výrazem

$$m = V_m \cdot \varsigma \, , \tag{1.9}$$

dostáváme vztah

$$V_m = \frac{M}{\varsigma}, \tag{1.10}$$

v němž *M* značí molární hmotnost plynu a ς jeho hustotu za určitého tlaku a teploty. Tak např. pro kyslík je $M(\mathrm{O_2}) = 32 \, g$, hustota při teplotě 0° C a tlaku 101,325 kPa je $\varsigma = 1,4289 \, \mathrm{kg \cdot m^3}$ a odtud $V_m = 22,4 \ \mathrm{dm^3}$.

(Zpracováno podle [2], [21] a [23])

1.3.3 Obecné stavové rovnice

Ze zkušenosti je známo, že stavové proměnné termodynamické soustavy – teplota, tlak, objem a počet molů jednotlivých složek – jsou závisle proměnné. Uvažujme jako příklad jeden mol plynu v uzavřené nádobě. Jsou-li objem, který plyn zaujímá, a teplota dané, nemůžeme měnit jeho tlak. Podobně, jsou-li teplota a tlak plynu stálé, má i objem zcela určitou hodnotu.

Objem plynu při daných podmínkách je možno určit experimentálně nebo výpočtem. Matematicky řečeno, ze tří stavových proměnných jednoduchého systému jsou jen dvě nezávisle proměnné. Existuje mezi nimi funkční vztah, který je nazýván stavová rovnice:

$$\mathrm{f}\ (T, V, p, n) = 0 \, . \tag{1.11}$$

Výpočet je pro známé množství daného plynu při známých stavových veličinách prováděn tedy dle stavových rovnic. Tyto rovnice umožňují řešit i úlohy obrácené, výpočet tlaku, teploty či množství plynu při znalosti ostatních parametrů.

Existuje řada stavových rovnic. Konkrétní stavovou rovnici pro daný plyn či plynnou směs je třeba vhodně volit dle doporučení literatury nebo zkušeností. O některých z nich se dozvíte v dalších kapitolách.

Základní zákonitosti stavového chování plynů budeme definovat nejprve na zjednodušeném modelu ideálního plynu. Později navážeme na model reálný.

(Zpracováno podle [9] a [11])

1.3.4 Model ideálního plynu

Ideální plyn je fyzikální model plynu, pro který předpokládáme tyto vlastnosti:

1. Molekuly určitého ideálního plynu mají všechny stejnou hmotnost.
2. Molekuly daného ideálního plynu mají kulový tvar.
3. Objem molekul ideálního plynu je zanedbatelný proti objemu, který plyn zaujímá.
4. Povrch molekul je dokonale hladký, takže tření při srážkách je nulové.
5. Při všech srážkách mezi sebou i se stěnami nádoby se molekuly chovají jako dokonale pružné, tj. splňují princip zachování energie a princip zachování hybnosti.
6. Molekuly ideálního plynu mimo okamžiky srážek na sebe navzájem silově nepůsobí.
7. V době mezi vzájemnými srážkami a nárazy na stěnu se molekuly pohybují rovnoměrným přímočarým pohybem.

(Zpracováno podle [24])

1.3.4.1 Zákony ideálního plynu

Všechny zákony ideálního plynu jsou odvozeny pro $n = 1$ mol, a tedy platí rovnost $V = V_m$.

a) Boylův-Mariottův zákon (izotermický děj)

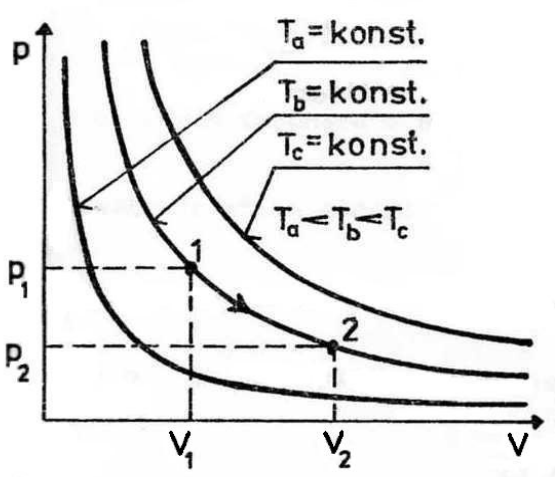
Anglický fyzik a chemik Robert Boyle (1627–1691) a francouzský fyzik Edme Mariotte (1620–1684) sledovali (prvý v roce 1662 a druhý v roce 1672) chování plynů při izotermických změnách ($T = \text{konst}, \mathrm{d}T = 0$) a došli k následujícímu závěru:

Součin tlaku a objemu daného množství plynu je při téže teplotě konstantní.

Uvedená formulace se označuje jako Boylův-Mariottův zákon, matematicky to lze vyjádřit vztahem

$$p \cdot V = \text{konst.} \tag{1.12}$$

Tato rovnice charakterizuje křivky konstantní teploty – izotermy v souřadném systému p – V. Jedná se o hyperboly (obr. 1.1).



Obr. 1.1: Izotermy v diagramu $p - V$
Převzato z: HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd. Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X

b) Gay-Lussacův zákon (izobarický děj)

Chováním plynů při izobarických změnách ($p = \text{konst}, \mathrm{d}p = 0$) se zabýval Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850), francouzský chemik a fyzik. Došel k následujícímu závěru:

Objem daného množství plynu za konstantního tlaku vzrůstá lineárně s teplotou. Hodnota teplotní objemové roztažnosti je pro všechny plyny stejná a nezávislá na tlaku.

Tento Gay-Lussacův zákon můžeme vyjádřit rovnicí

$$V = V_0 \left(1 + \gamma_p t\right) , \tag{1.13}$$

kde V_0 je objem plynu při teplotě $t_0 = 0\ ^\circ\mathrm{C}$, γ_p je izobarický koeficient teplotní roztažnosti. Z měření závislosti *V(t)* pro plyny za nízkých tlaků byla stanovena hodnota

$$\gamma_p = 0,0036609\ ^\circ\mathrm{C}^{-1} = \frac{1}{273,15}\ ^\circ\mathrm{C}^{-1} . \tag{1.14}$$

Dosazením této hodnoty do rovnice (1.13) dostáváme:

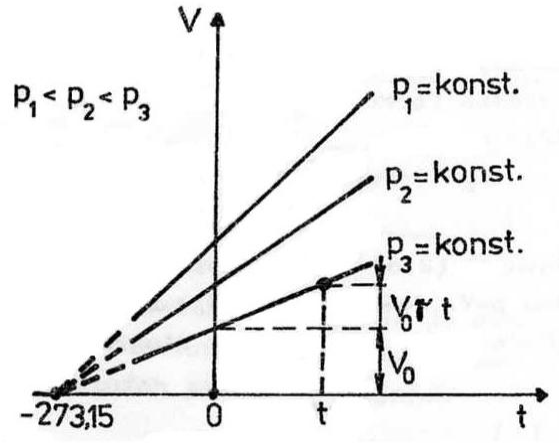
$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right) = V_0 \left(\frac{273,15 + t}{273,15}\right) \tag{1.15}$$

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

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} = \text{konst.} \tag{1.16}$$

Jelikož pro izobarické děje platí, že $p = \text{konst}$ nebo $\mathrm{d}p = 0$, lze izobaru v diagramu $p - V$ kreslit jako přímku rovnoběžnou s osou *V*.

Z diagramu $V - t$ je zřejmé, že sklon jednotlivých izobar závisí na počátečních podmínkách daného plynu. Průsečík izobary s teplotní osou určíme ze vztahu (1.15) a z podmínky $V = 0$.



Obr. 1.2: Izobary v digramu $V - t$
Převzato z: HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd. Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X

Teplotní souřadnice průsečíku potom činí

$$t = -\frac{1}{\gamma} = -273{,}15\ ^{\circ}\mathrm{C}\,. \tag{1.17}$$

Tato souřadnice nezávisí na původním objemu plynu, izobary různých objemů protnou teplotní osu vždy ve stejném bodě (viz obr. 1.2).

Vzhledem k tomu, že objem plynu nemůže být v žádném případě nulový nebo záporný, můžeme tento teplotní průsečík považovat za absolutní nulu a definovat absolutní teplotu T jako

$$T = 273{,}15 + t\,. \tag{1.18}$$

Tímto způsobem byla zavedena absolutní (termodynamická) teplotní stupnice. Teplota T v ní měřená se nazývá absolutní a udává se v kelvinech (K).

c) Charlesův zákon (izochorický děj)

Sledováním stavových veličin při izochorických změnách plynů $(V = \mathrm{konst},\ \mathrm{d}V = 0)$ se zabýval francouzský fyzik Jacques Alexandre Charles (1746–1823). Dospěl k následujícím závěrům:

Tlak plynu je při stálém objemu lineární funkcí teploty. Hodnota rozpínavosti je pro všechny plyny stejná.

Danou formulaci, označovanou jako Charlesův zákon, lze vyjádřit také vztahem

$$p = p_0\ (1 + \gamma_V t)\ , \tag{1.19}$$

kde p_0 je tlak plynu při teplotě $t_0 = 0\ ^{\circ}\mathrm{C}$, γ_V je izochorický koeficient teplotní rozpínavosti. Z měření vychází, že hodnota rozpínavosti je rovna

$$\gamma_V = 0{,}0036609\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1} = \frac{1}{273{,}15}\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}. \tag{1.20}$$

Postupem jako v předchozí kapitole dostáváme

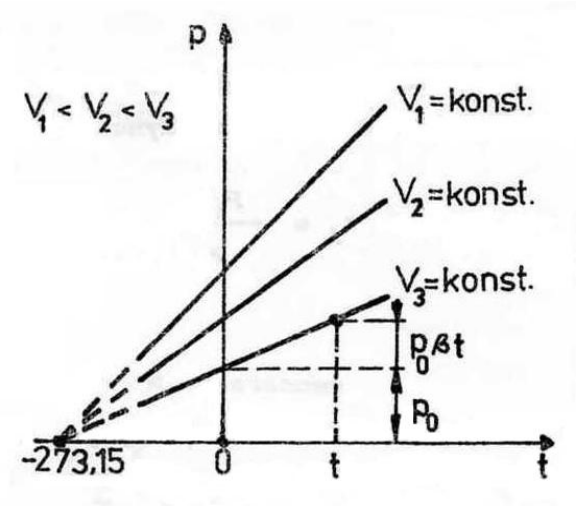
$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p}{T} = \text{konst.} \tag{1.21}$$

Je zřejmé, že křivku konstantního objemu lze v diagramu $p - V$ vykreslit jako přímku rovnoběžnou s osou p.

Pro ideální plyny je tedy také γ_V konstantní a lze psát

$$\gamma_p = \gamma_V = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273{,}15}\,. \tag{1.22}$$

Z výše uvedených skutečností můžeme znázornit izochory v diagramu $p - t$ jako přímky (obr. 1.3).

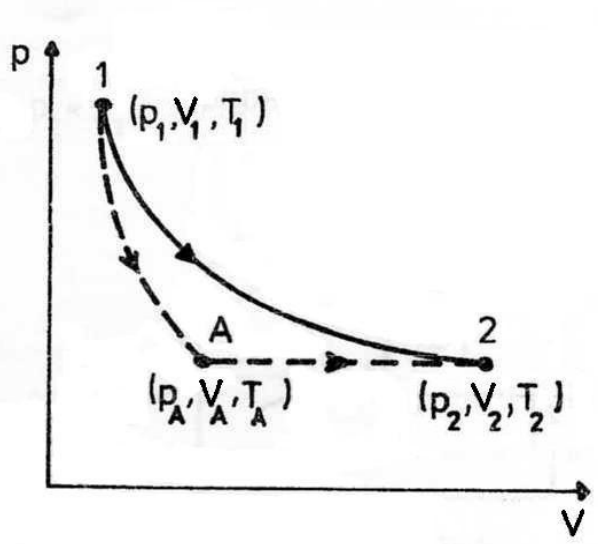


Obr. 1.3: Izochory v diagramu $p - t$
Převzato z: HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd. Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X

1.3.4.2 Stavové veličiny při obecném ději

Na základě poznatků o chování stavových veličin při izotermickém, izobarickém a izochorickém ději můžeme odvodit vztah mezi stavovými veličinami obecného děje. Při odvozování můžeme vycházet ze kterékoliv dvojice dosud sledovaných dějů, zde si zvolíme děj izotermický a izobarický a odvození provedeme pro jeden mol plynu. Uvedený postup jako prvý provedl v roce 1834 francouzský fyzik Paul Clapeyron (1799–1864).

Na obr. 1.6 je znázorněn obecný děj ze stavu 1 do stavu 2, který je možné pro odvození závislosti stavových veličin v počátečním a konečném stavu nahradit izotermickým dějem (1-A) a izobarickým dějem (A-2). Vzhledem k izotermickému ději 1-A je $T_1 = T_A$, přičemž bod A je zvolen tak, aby druhý děj byl izobarický, a pak platí $p_A = p_2$.



Obr. 1.4: Obecný děj v diagramu $p - V$
Převzato z: HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd.
Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X

Z Boylova-Mariottova zákona pro změnu 1-A dostaneme

$$p_1 V_1 = p_A V_A \quad \Rightarrow \quad V_A = \frac{p_1 V_1}{p_A} = \frac{p_1 V_1}{p_2} \tag{1.23}$$

Z Gay-Lussacova zákona pro změnu A-2 obdržíme

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad V_A = \frac{T_A V_2}{T_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2} \tag{1.24}$$

Je zřejmé, že můžeme dát do rovnosti pravé strany rovnic (1.23) a (1.24), a proto platí

$$\frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \tag{1.25}$$

Obecně tedy platí

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.} \tag{1.26}$$

(Kapitola 1.3.4.1 a 1.3.4.2 zpracována podle [10], [11] a [23])

1.3.4.3 Stavová rovnice ideálního plynu

Závislost tří stavových proměnných (p, V, T), kterou jsme v předchozí kapitole odvodili, se nazývá stavová rovnice ideálního plynu. Obvykle ji zapisujeme ve tvaru

$$pV = nRT\ , \tag{1.27}$$

kde n je látkové množství a konstanta R se nazývá univerzální plynová konstanta. Její hodnotu určíme ze vztahu:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = 8{,}3143 \ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}, \tag{1.28}$$

kde T_0, p_0, V_0 jsou teplota, tlak a objem plynu za normálních podmínek ($p_0 = 101325$ Pa, $T_0 = 273{,}15$ K a $V_0 = 0{,}02241$ m^3).

Často používaný je i tvar stavové rovnice pro jeden mol ideálního plynu

$$pV_m = RT, \tag{1.29}$$

kde V_m je molární objem plynu.

Model ideálního plynu je třeba z hlediska praktického použití chápat jako určitou aproximaci. Reálné (skutečné) plyny vykazují od tohoto modelu větší či menší odchylky. Nejjednodušeji lze ideální plyn definovat jako takový plyn, který se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu. Tu používáme k přibližnému výpočtu kterékoliv z proměnných *T, V, p* a *n* silně zředěných reálných plynů, pohybuje-li se hodnota jejich tlaku řádově v desítkách kPa.

(Zpracováno podle [9] a [11])

2. Model reálného plynu

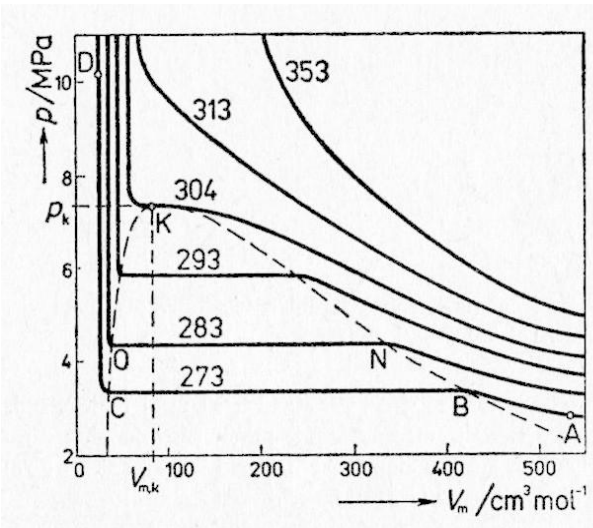
2.1 Reálný plyn

2.1.1 Charakteristika a srovnání s ideálním plynem

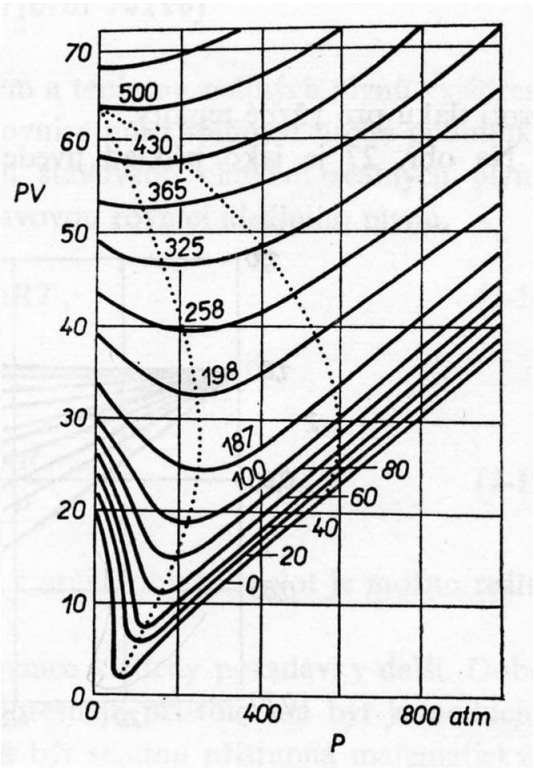
Reálný plyn, je takový plyn, u kterého neuvažujeme žádné zjednodušující předpoklady uvedené v kapitole 1.3.4 a který se neřídí stavovou rovnicí ideálního plynu. Jako příklad reálného plynu uzavřeného v nádobě si představme třeba acetylenové a kyslíkové láhve používané ke svařování.

Při podrobném experimentálním vyšetřování nejrůznějších plynů v širokém rozmezí tlaků a teplot se ukázalo, že stavová rovnice ideálního plynu nevystihuje chování skutečných plynů. Odchylky od stavové rovnice ideálního plynu jsou s rostoucím tlakem a se snižující se teplotou plynu výraznější.

Skutečnost, že mezi molekulami reálného plynu existují nenulové silové interakce a že molekuly mají nenulový objem, lze demonstrovat různými experimentálně změřenými závislostmi. Jednou z nich je například závislost součinu tlaku a objemu na tlaku



Obr. 2.1: Izotermy oxidu uhličitého v $p - V$ diagramu
Převzato z: FISCHER, Oldřich. *Fyzikální chemie: 1. díl*. 1. vyd. Praha: SPN, 1983, 140 s.



Obr. 2.2: Izotermy oxidu uhličitého v $pV - p$ diagramu
Převzato z: HÁLA, Eduard a Anošt REISER. *Fysikální chemie 1*. 2. vyd. Praha: Academia, 1971, 428 s.

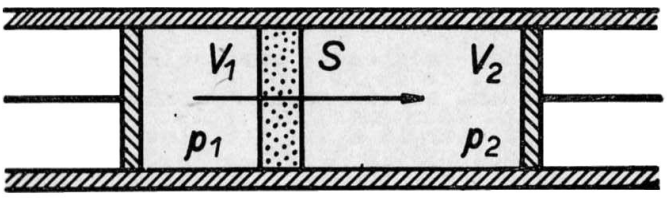
plynu při různých teplotách (obr. 2.2). Na tomto obrázku jsou znázorněné izotermy oxidu uhličitého při vyšších tlacích. U modelu ideálního plynu by tyto izotermy byly zakresleny pro každou teplotu jako polopřímky rovnoběžné s osou *p*. U reálného plynu tomu však tak není. Jak vidíme, součin *pV* na začátku s tlakem klesá, přechází přes určité minimum a potom znovu stoupá. Znatelné minimum se s klesající teplotou posouvá k počátku soustavy souřadnic. Tyto odchylky od Boyleova zákona (1.12) se se vzrůstající teplotou zmenšují. I u ostatních reálných plynů je průběh izoterm v $pV - p$ diagramu podobný.

Výraznou odlišnost stavového chování reálných plynů od ideálních lze dokumentovat též závislostí tlaku plynu na jeho objemu při konstantní teplotě (obr. 2.1). V případě ideálního plynu by znázorněné izotermy měly tvořit rovnoosé hyperboly (vyplývá ze vztahu 1.12). Detailnější rozbor a vysvětlení odchylek stavového chování při této závislosti přinese kapitola 2.1.3.

(Zpracováno podle [3] a [12])

2.1.2 Joulův-Thomsonův jev

Jednou z možností jak přímo prokázat existenci mezimolekulárních sil je Joulův-Thomsonův jev. Je modifikací Gay-Lussacova pokusu. Z Gay-Lussacova pokusu vyplynulo, že plyn, který zvětší svůj objem tím, že se rozepne do vakua, nezmění svou teplotu. Ukázalo se však, když se pokus provedl důkladněji, že při něm dochází k pozorovatelným změnám teploty. Joule a Thomson (1852) opakovali tento pokus tak, že protlačovali plyn trubicí přes pórovitou stěnu S (obr. 2.3).



Obr. 2.3: Schéma Joulova-Thomsonova pokusu
Převzato z: BAKULE, Roman a Jaromír BROŽ. *Molekulová fyzika*. 2. vyd. Praha: UK, 1989, 216 s.

Pórovitou stěnou je ustálený proud plynu škrcen. Výsledkem toho je, že tlak plynu při pronikání stěnou klesá, plyn se rozpíná a současně mění svou teplotu. Má-li před stěnou teplotu T_1, tlak p_1 a objem V_1, je za stěnou jeho teplota T_2, která se obecně nerovná T_1, tlak $p_2 < p_1$ a objem $V_2 > V_1$. Přitom oba tlaky p_1 i p_2 se při proudění plynu udržují konstantní. Celé pokusné zařízení je dokonale tepelně izolováno od okolí, takže proudění plynu lze považovat za adiabatické. Toto ustálené proudění tepelně izolovaného plynu, postupující malou rychlostí z vyššího tlaku na nižší, nazýváme Joulovým-Thomsonovým dějem. Skutečnost, že při tomto ději plyn expandující škrtící pórovitou stěnou nemá po obou stranách této stěny obecně stejnou teplotu, označujeme jako Joulův-Thomsonův jev.

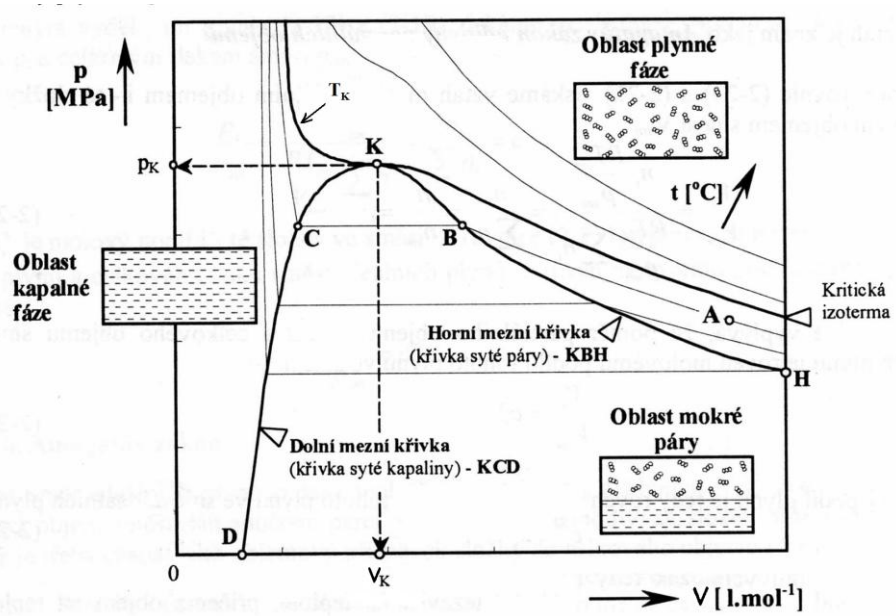
(Zpracováno podle [2])

2.1.3 Kritický stav

Podrobnější představu o stavovém chování skutečných (reálných) plynů si lze vytvořit také na základě Andrewsova diagramu, což je $p - V$ diagram s křivkami konstantní teploty (obr. 2.4).

Sledujme plyn ve stavu A. Při snižování objemu (uvažujeme jeden mol plynu a tedy platí $V = V_m$) izotermickou kompresí se zvyšuje tlak plynu až do bodu B, kdy se objeví první kapka kapaliny. Pro plyn v tomto stavu se používá pojem sytá pára.

Dalším snižováním objemu dochází ke zkapalnění (kondenzaci) zbytku plynu. Pro směs kapaliny a plynu v této fázi se užívá pojem mokrá pára. Během kondenzace tlak neroste a zůstává konstantní, dokud nezkondenzuje poslední část plynu – bod C. V tomto okamžiku je veškerý plyn zkapalněn. Kapalinu v tomto stavu označujeme pojmem sytá kapalina.



Obr. 2.4: Andrewsův diagram pro oxid uhličitý
Převzato z: KOLÁŘOVÁ, Helena, Radek ŠULC a Vít ŠEDIVÝ. *Základy fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2002, 159 s. ISBN 80-010-2634-5.

Dalším snížením objemu, nyní již kapaliny, dochází k prudkému růstu tlaku. Strmost této části izotermy ukazuje, že stlačitelnost kapalné fáze je velmi malá.

Izotermy za vyšší teploty mají podobný průběh jako izoterma procházející bodem A, až na to, že pomyslné body B a C se k sobě více přibližují.

Křivka HBKCD spojuje body, které ohraničují oblast současného výskytu plynné a kapalné fáze. Z jejího průběhu je vidět, že za vyšších teplot se body, ohraničující dvoufázovou oblast, k sobě přibližují a při teplotě T_k splynou v jediný bod K. Bod K znázorňuje tzv. kritický stav plynu. Odpovídá mu určitá kritická teplota, kritický objem a kritický tlak.

Teplota T_k je nejvyšší teplota, při které lze plyn ještě zvýšením tlaku zkapalnit. Nad touto teplotou již nelze plyn sebevětším tlakem zkapalnit. Pro kapalinu je to nejvyšší

teplota, při které může ještě existovat jako kapalina, pro plyn je to nejnižší teplota, při které existuje vždy jen jako plyn. Tlak, při kterém dojde ke zkapalnění při kritické teplotě, se nazývá kritický tlak p_k. Objem plynu při kritické teplotě a tlaku se nazývá kritický objem V_k. Kritické veličiny T_k, p_k, V_k jsou velmi důležitými látkovými konstantami. Užívají se při výpočtu řady termodynamických veličin (tab. 2.1).

Látka	T_k	p_k	V_k
Butan	425,16	3,7960	0,2550
Amoniak	405,30	11,3500	0,0725
Vodík	32,94	1,2838	0,0650
Propan	369,85	4,2477	0,2030
Oxid uhličitý	304,14	7,3848	0,0940
Dusík	126,20	3,4000	0,0901
Oxid uhelnatý	132,85	3,4935	0,0931
Helium	5,20	0,2275	0,0578
Argon	150,95	4,9288	0,0753
Kyslík	154,58	5,0427	0,0764

Tab. 2.1: Kritické veličiny vybraných plynů
(Zpracováno podle [4])

Kritická izoterma T_k rozděluje diagram na obr. 2.4 na dvě části. V první, nad kritickou teplotou, může existovat plyn jedině v plynném stavu. Druhá část, pod kritickou teplotou, je rozdělena na tři další oblasti. Vpravo od křivky HBK je oblast plynné fáze, která je někdy nazývána oblastí nenasycené páry. Křivka HBKCD ohraničuje oblast, v níž jsou v rovnováze kapalná a plynná fáze (oblast mokré páry), a konečně vlevo od křivky KCD je oblast kapalného plynu.

Řada pozdějších experimentálních prací ukázala, že diagramy znázorňující chování všech plynů jsou podobné svým tvarem diagramu jako na obr. 2.4. Pro každý plyn existuje určitá kritická teplota, pod níž je možno plyn zvýšením tlaku zkapalnit. V následující tabulce najdete kritické hodnoty vybraných plynů.

(Zpracováno podle [9] a [11])

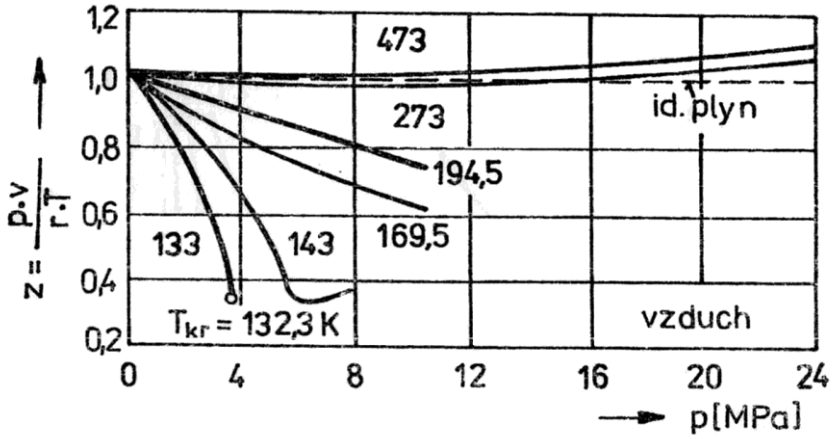
2.1.4 Kompresibilitní faktor

Kompresibilitní faktor *z* představuje jeden ze způsobů, jak charakterizovat reálný plyn, a je definován vztahem

$$z = \frac{pV}{nRT} \quad \text{nebo} \quad z_k = \frac{p_k V_k}{nRT_k}, \tag{2.1}$$

kde *p*, je tlak, *V* objem a *T* teplota, *n* látkové množství plynu a *R* plynová konstanta. Druhý vztah platí pro kritický stav.

Kompresibilitní faktor může být větší či menší než jedna. Srovnáním se vztahem (1.27) je zřejmé, že z ideálního plynu je roven jedné. Číselná hodnota kompresibilitního faktoru určuje, jak dalece se chování reálných plynů za daných podmínek odlišuje od ideálního. Jak je patrno z obr. 2.5, odchylky od chování ideálního plynu jsou tím větší, čím je vyšší tlak a nižší teplota.



Obr. 2.5: Závislost kompresibilitního faktoru na tlaku pro vzduch
Převzato z: HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd. Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X.

Kompresibilitní faktor není konstantní, je závislý na stavových proměnných (teplotě a tlaku). Jeho hodnotu můžeme vyjádřit z experimentálních údajů pomocí výše uvedeného vztahu nebo graficky.

(Zpracováno podle [10] a [12])

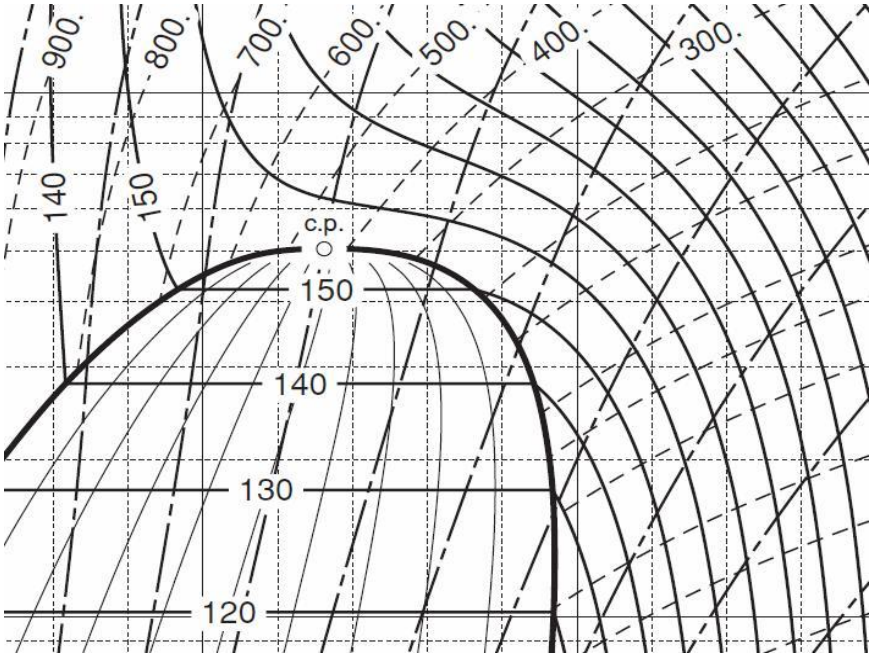
2.2 Experimentální data, výpočty a způsob porovnání

2.2.1 Experimentální data

Primárním zdrojem dat o stavovém chování jsou přímá experimentální data, ovšem jen zřídka se publikují. Mnohem častěji se uvádí objemy pro zaokrouhlené hodnoty teplot a tlaků. Obvykle se také u plynů uvádí kompresibilitní faktor *z*, neboť tabelární hodnoty $z\,(T, p)$ lze snadněji interpolovat a získané hodnoty $V_m\,(T, p)$ jsou přesnější.

Já jsem jako zdroj experimentálních dat použil tzv. tepelné diagramy plynů. Jedná se hlavně o $I - p$ diagramy (závislost entalpie na tlaku) a $T - S$ diagramy (závislost entropie na teplotě). V těchto diagramech jsou vyneseny konstantní křivky různých stavových veličin, např. tlak, hustota, teplota, entalpie, mezní křivka s kritickým bodem apod. Na obr. 2.6 je ukázka části tepelného digramu kyslíku. Svislými tečkovanými čarami je vyznačena entalpie, vodorovnými tlak v logaritmickém měřítku. Čárkované čáry vykreslují konstantní křivky hustoty plynu a plné tlusté čáry jsou konstantní křivky teploty.

Obrázek obsahuje ještě další údaje, jako jsou hodnoty entropie (čerchovaná čára) nebo procentuální stav nasycení plynu (plné tenké čáry). Tyto veličiny jsou pro mou práci nepodstatné, protože se budu zabývat jen závislostí mezi objemem, teplotou a tlakem.



Obr. 2.6: Část tepelného diagramu kyslíku ($I - p$ diagram)
Převzato z: POLING, Bruce a George THOMSON. *Perry's chemical engineers' handbook* [online]. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008 [cit. 2012-01-15]. ISBN 0-07-154209-4. Dostupné z: http://liakatas.org/chemblog/wp-content/uploads/2011/02/02-physical-and-chemical-data.pdf

Ve své práci zkoumám popis stavového chování jen u určitých plynů (jednosložkových). Z celé řady plynů jsem vybral deset následujících (jejich tepelné diagramy lze najít v příloze č. 1 – 10):

1. **Butan** (C_4H_{10})
   - Je uhlovodík, který má vysokou kritickou teplotu a objem.
   - Nezapáchá, velmi dobře hoří, je bezbarvý a můžeme ho snadno stlačit.
   - Využívá se hlavně jako palivo, popř. chladivo.

2. **Amoniak** (NH_3)
   - Je zásaditý plyn, který má vysoký kritický tlak i teplotu.
   - Je bezbarvý, štiplavý, toxický plyn, dobře rozpustný ve vodě a je lehčí než vzduch.
   - Využívá se např. jako hnojivo nebo v čisticích prostředcích.

3. **Vodík** (H_2)
   - Má velmi nízkou kritickou teplotu (řádově desítky kelvinů).
   - Je nejlehčí a nejjednodušší plynný prvek a tvoří základní kámen vesmírné hmoty.
   - Nezapáchá, hoří, je bezbarvý a bez chuti.
   - Má velmi široké využití ve vědě a technice.

4. **Propan** (C_3H_8)
   - Je uhlovodík, který má vyšší kritickou teplotu než ostatních devět zkoumaných plynů.
   - Je hořlavý bezbarvý plyn, bez zápachu a je výrazně těžší než vzduch.
   - Lze snadno zkapalnit a se vzduchem v určitě koncentraci vybuchuje.
   - Používá se hlavně jako palivo.

5. **Oxid uhličitý** (CO_2)
   - Je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu a je těžší než vzduch.
   - Z velké části způsobuje skleníkový efekt.
   - Ve větší koncentraci je toxický.
   - Využívá se ve velmi široké oblasti průmyslu.

6. **Dusík** (N_2)
   - Má nižší kritickou teplotu.
   - Je plyn bez barvy, chuti i zápachu.
   - Tvoří největší část zemské atmosféry.
   - Je inertní a málo reaktivní plyn.
   - Využívá se např. v lékařství nebo jako ochranná atmosféra v průmyslu.

7. **Oxid uhelnatý** (CO)
   - Je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu a je lehčí než vzduch.
   - Vzniká nedokonalým hořením a jeho páry jsou jedovaté.

8. **Helium** (He)
   - Má ze všech prvků nejnižší kritickou teplotu a tlak.
   - Je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, chemicky zcela inertní.
   - Patří do skupiny vzácných plynů.
   - Po vodíku tvoří druhou složku hmoty ve vesmíru.
   - Využívá se v různých oborech vědy a techniky, např. při výzkumu supravodivosti, nebo v průmyslu (např. osvětlovací technika).

9. **Argon** (Ar)
   - Je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní, úplně inertní.
   - Je součástí zemské atmosféry.
   - Můžeme ho využít např. v osvětlovací technice nebo v průmyslu jako ochrannou atmosféru.

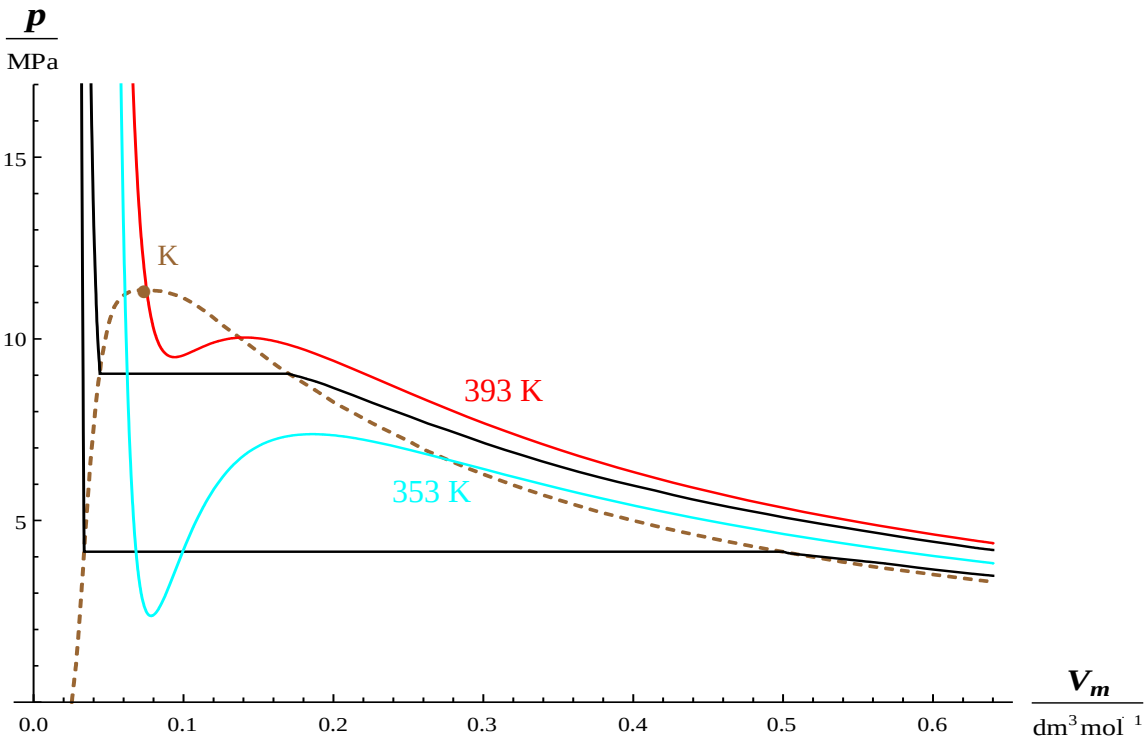
10. **Kyslík** (O_2)
    - Tvoří druhou a nejdůležitější složku zemské atmosféry.
    - Velmi dobře reaguje s jinými prvky a způsobuje hoření.
    - Je biogenní prvek a pokládá se za základní kámen života na Zemi.
    - Využití nalezneme v lékařství, v technice i v průmyslu.

(Zpracováno podle [2], [22] a [28])

2.2.2 Postup porovnávání vypočtených a experimentálních dat

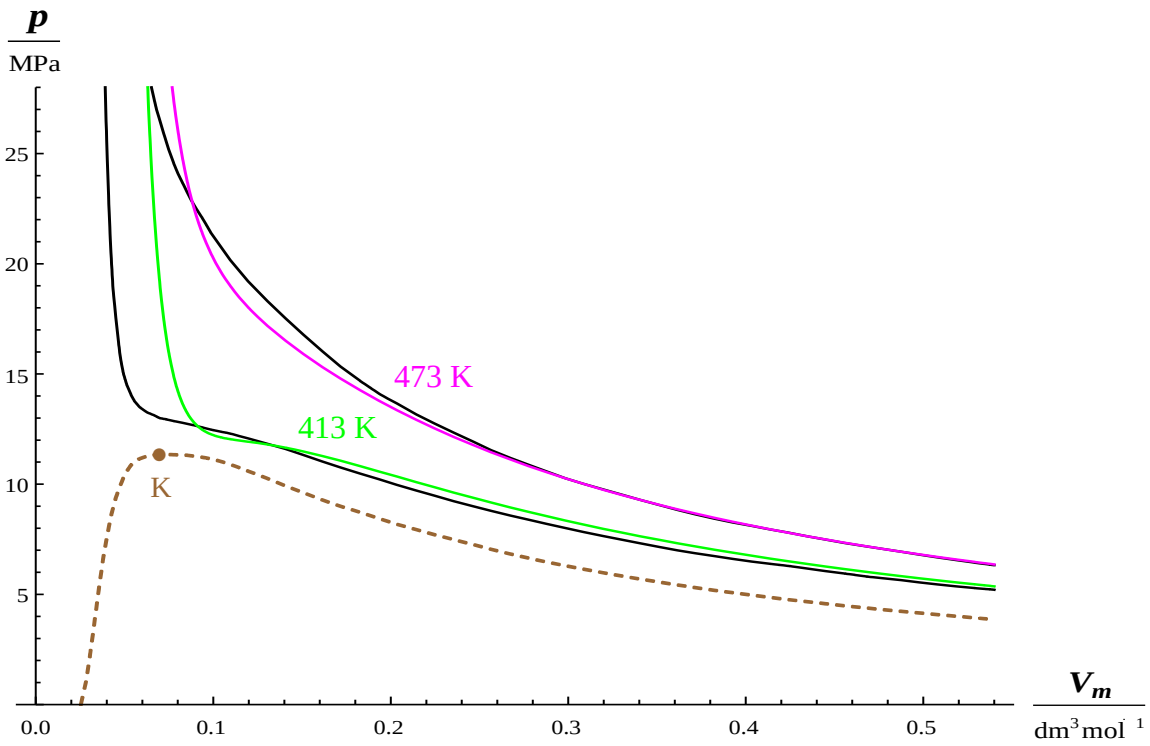
Porovnávání vypočtených a experimentálně zjištěných dat jsem prováděl graficky v $p - V$ diagramu. Z tepelných diagramů plynů jsem vždy pro čtyři vybrané teploty (dvě podkritické izotermy a dvě nadkritické izotermy) odečetl v potřebném intervalu tlak a molární objem (hustotu).[2] Stejným způsobem jsem postupoval i u výpočtů ze stavových rovnic. Pro tentýž interval molárního objemu jsem vypočetl pro zvolené teploty hodnoty tlaku. Veškerá data jsem vynesl do grafů. Pro každý plyn a každou rovnici jsem vytvořil dva grafy – první pro podkritické izotermy (obr. 2.7) a druhý pro nadkritické izotermy (obr. 2.8). V obrázcích jsem také pro přehled vykreslil mezní křivku a kritický bod, který jsem označil písmenem K.

V obou obrázcích jsem vynesl černou čarou experimentálně zjištěné křivky, barevně k nim pak křivky vypočtené dle dané stavové rovnice pro dané teploty. Mezní křivku jsem vyznačil čárkovanou čarou.



Obr. 2.7: Ukázka vypočtených a experimentálních izoterm pro podkritické teploty

[2] Ve všech mnou vybraných tepelných digramech byla vynesena místo křivek konstantního objemu hustota plynu. Vztahy k přepočtu na molární objem naleznete v kapitole 1.3.2.4



Obr. 2.8: Ukázka vypočtených a experimentálních izoterm pro nadkritické teploty

V následující rozsáhlé kapitole jsou popsány vybrané stavové rovnice pro reálný plyn. U každé z nich nalezneme grafy pro srovnání experimentálních dat s vypočtenými dle dané stavové rovnice pro zvolené teploty. U jednotlivých rovnic jsou vždy grafy všech vybraných plynů. Na konci každé kapitoly popisované rovnice je uveden částečný rozbor, jak daná rovnice popisuje stavové chování vybraných plynů. Detailnější a propracovanější srovnání rovnic (srovnání rovnic mezi sebou, srovnání podle komplexní použitelnosti, podle přesnosti, použitelnosti dle tlaků, teplot popř. objemů, podle počtu parametrů a dalších) lze nalézt v diskuzi a v závěru.

2.3 Stavové rovnice reálného plynu

Již od poloviny 19. století se datuje snaha vyjádřit závislost mezi objemem, tlakem a teplotou ($p - V - T$ chování) analytickou rovnicí. Přesto, že bylo již navrženo několik stovek takových rovnic, vynaložené úsilí nebylo dosud korunováno plným úspěchem. Zatím nebyla nalezena stavová rovnice univerzálně použitelná.

Na začátku 20. století byly známy různé stavové rovnice reálného plynu navržené významnými přírodovědci, jako byl Lorentz, Clausius, Smoluchowski, Van Laar, Boltzmann aj. Sám van der Waals navrhl celkem 7 různých variant, z nichž zůstala v učebnicích fyzikální chemie jen ta první.

Ve 30. letech minulého století došlo k určité stagnaci, protože se v praxi začal prosazovat teorém korespondujících stavů a použití generalizovaného diagramu kompresibilitního faktoru bylo nepoměrně jednodušší, než práce se stavovou rovnicí.

S nástupem nové výpočetní techniky se v poslední době situace opět obrátila a aplikace stavových rovnic reálného plynu v technické praxi je nyní běžnější než využívání grafických metod používaných dříve.

(Zpracováno podle [17])

2.3.1 Podmínky kladené na stavové rovnice

Nejčastěji jsou vztahy mezi tlakem, objemem a teplotou reálných plynů vyjádřeny pomocí algebraické rovnice. Každá taková rovnice musí splňovat určité podmínky, které vyplývají z experimentálních výsledků stavového chování reálných plynů. Tlak v limitě $p \to 0$ musí přecházet na stavovou rovnici ideálního plynu

$$\lim_{p \to 0} pV = nRT \,. \tag{2.2}$$

Za stálého tlaku musí vyhovovat vztahu

$$\lim_{(1/T) \to 0} \frac{V}{T} = \frac{nR}{p} \,. \tag{2.3}$$

Dále má být stavová rovnice schopna vyjádřit skutečnost, že v určité oblasti teplot je možné reálné plyny zkapalnit.

Z praktického hlediska jsou na stavové rovnice kladeny další požadavky. Dobrá rovnice má vystihnout chování plynu co nejpřesněji, přitom má být jednoduchá, tj. mít co nejmenší počet konstant a má být snadno přístupná matematickým operacím.

Vidíme, že požadavky na dobrou stavovou rovnici reálných plynů jsou značné a také žádná z dosavadních rovnic je všechny nesplňuje.

Stavových rovnic reálných plynů bylo navrženo velmi mnoho. Některé jsou čistě empirické, jiné byly odvozeny pomocí představ o chování atomů a molekul plynů.

(Zpracováno podle [9])

2.3.2 Van der Waalsova stavová rovnice

Jako jeden z prvních se otázkou zpřesnění stavové rovnice zabýval Johannes Diderik van der Waals (1837–1923). Jeho úvaha vycházela z představy, že v rovnici ideálního plynu (1.29) je nutno molární objem V_m zmenšit minimálně o vlastní objem molekul a tlak p plynu korigovat o kohezní tlak p_i, který je vyvolán přitažlivými silami molekul.

Představme si nádobu s plynem. Uvnitř nádoby je výslednice přitažlivých sil okolních molekul působících na vybranou molekulu nulová. V mezní vrstvě u stěny nádoby však převládají síly směřující dovnitř nádoby. Odhaduje se, že kohezní tlak je jednak úměrný počtu molekul v mezní vrstvě, jednak počtu molekul v podpovrchové vrstvě plynu sousedící s mezní vrstvou. Počty molekul v obou vrstvách pokládáme za stejné a nepřímo úměrné molárnímu objemu plynu V_m. Kohezní tlak bude úměrný součinu počtu molekul v obou vrstvách, tzn. $p_i \approx \frac{1}{V_m^2}$.

Dostaneme tak van der Waalsovu rovnici odvozenou roku 1873, kterou zapíšeme pro jeden mol plynu ve tvaru

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot V_m - b = RT \,. \tag{2.4}$$

Veličiny *a, b* vystupující v rovnicích jsou charakteristickými konstantami pro jednotlivé plyny (tab. 2.2). Veličina *a* souvisí s přitažlivými silami, veličina *b* s odpudivými silami. Tyto konstanty se určují z experimentálně naměřených hodnot, nebo je lze určit z kritických veličin.

Látka	a (dm^6 MPa mol^{-2})	b (dm^3 mol^{-1})
Butan	1,38880	0,116410
Amoniak	0,43044	0,037847
Vodík	0,024646	0,026665
Propan	0,93919	0,090494
Oxid uhličitý	0,36551	0,042816
Dusík	0,13661	0,038577
Oxid uhelnatý	0,14734	0,039523
Helium	0,0034598	0,023733
Argon	0,13483	0,031830
Kyslík	0,13820	0,031860

Tab. 2.2: Van der Walsovy experimentálně určené konstanty pro vybrané plyny (Zpracováno podle [4])

Upravíme-li rovnici (2.4) na tvar

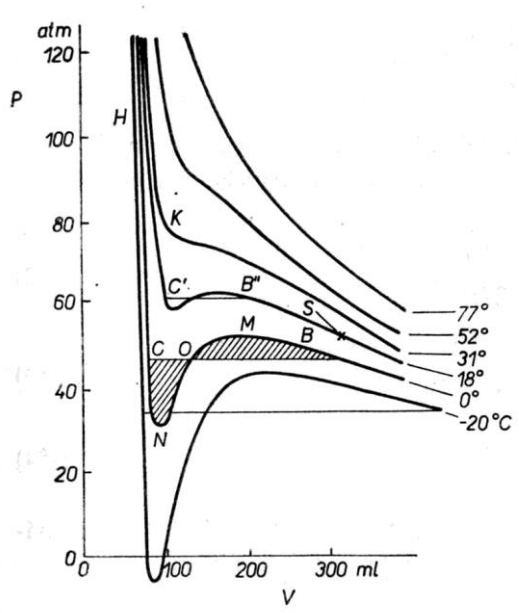
$$V_m^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0 \,, \tag{2.5}$$

vidíme, že van der Waalsova rovnice je pro objem rovnicí třetího stupně. Proto každé hodnotě *p* obecně odpovídají tři hodnoty *V*. Tyto kořeny mohou být všechny reálné, nebo jeden reálný a dva imaginární.

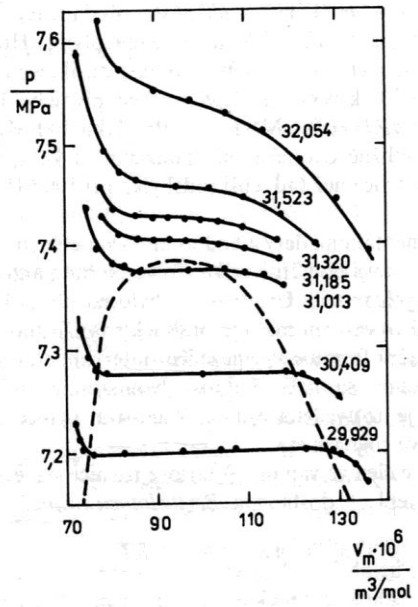
Na obr. 2.9 je znázorněno několik van der Waalsových izoterem. Za vyšších teplot nejsou na těchto křivkách extrémy. Za nižších teplot (v heterogenní oblasti) mají však izotermy tvar písmene S. Tím se liší od izoterem experimentálně zjištěných, znázorněných na obr. 2.10.

Esovitá část křivek v heterogenní oblasti má svůj fyzikální význam, znázorňuje chování látky v metastabilním stavu. Část CN odpovídá přehřáté kapalině, část BM přesycené páře.

Bod B na obr. 2.9 značí nasycenou páru látky za dané teploty, bod C kapalinu, která je s párou v rovnováze. Termodynamickým postupem lze dokázat, že spojnice bodů BC dělí izotermu tak, že plochy OBM a OCN jsou stejné (na základě Maxwellova pravidla).



Obr. 2.9: Van der Waalsovy izotermy
Převzato z: HÁLA, Eduard a Anošt REISER. *Fysikální chemie 1*. 2. vid. Praha: Academia, 1971, 428 s.



Obr. 2.10: Experimentálně zjištěné izotermy oxidu uhličitého naměřené Michelsem
Převzato z: SVOBODA, Emanuel a Roman BAKULE. *Molekulová fyzika*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 275 s. ISBN 80-200-0025-9.

Se stoupající teplotou se stávají maxima a minima na izotermách méně výraznými, až při kritické teplotě splynou v jediný bod, který je zároveň inflexním bodem příslušné izotermy. Tento bod nazýváme kritický, první dvě derivace tlaku podle objemu (při konstantní teplotě) jsou v něm nulové. Nejnižší nenulová derivace je záporná, tlak v soustavě musí růst se zmenšujícím se objemem. Proto matematicky zapíšeme podmínku pro kritický bod výrazy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \ \dots \ = \left(\frac{\partial^{n-1} p}{\partial V^{n-1}}\right)_T = 0\,; \left(\frac{\partial^n p}{\partial V^n}\right)_T < 0\,. \tag{2.6}$$

Podmínku pro existenci kritického bodu (existence nulové hodnoty alespoň prvých dvou derivací tlaku podle objemu) lze splnit, má-li stavová rovnice nejméně dva nastavitelné parametry, což van der Waalsova rovnice splňuje. Nyní tedy můžeme ukázat, jak přesně pomocí této rovnice lze popsat chování plynu o jednotkovém látkovém množství v okolí kritického bodu.

V kritickém bodě musí být tedy současně splněny následující rovnice

1. Z rovnice (2.4) plyne, že kritický tlak p_k lze vyjádřit pomocí kritické teploty T_k a molárního kritického objemu V_k vztahem

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}\,, \tag{2.7}$$

2. V kritickém bodě musí být první dvě derivace tlaku podle objemu rovny nule, viz (2.6). Z této podmínky získáme vztahy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_k}{V_k - b^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0\,, \tag{2.8a}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_k}{V_k - b^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0\,. \tag{2.8b}$$

Získali jsme soustavu tří lineárně nezávislých rovnic, ze kterých však máme určit pouze dva volitelné parametry. To svědčí o tom, že van der Waalsova rovnice nepopisuje chování reálného plynu přesně, a proto nemůžeme jednoznačně určit hodnoty parametrů *a, b*.

Nejsnadněji se parametry *a, b* vyjádří z rovnic (2.8a) a (2.8b). Po úpravách dostaneme vztahy

$$a = \frac{9}{8} RT_k V_k\,, \quad b = \frac{V_k}{3}\,. \tag{2.9}$$

Dosadíme-li dále do rovnice (2.7) ze vztahů (2.9), dostáváme vztah pro kompresibilitní faktor v kritickém bodě. Platí

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8}\,. \tag{2.10}$$

Podle van der Waalsovy rovnice by měl být tento faktor pro všechny plyny stejný a roven hodnotě 0,375. Snadno se přesvědčíme, že tato hodnota nemá univerzální platnost. Dosaďme do vztahu (2.10) hodnoty stavových veličin v kritickém bodě např. pro oxid uhličitý (tab. 2.1). Pro kompresibilitní faktor v kritickém bodě dostaneme $z_k = 0,275$, tj. o 30 % nižší. Obdobně bychom získali menší hodnoty i pro jiné plyny. Nesplnění vztahu (2.10) je pak příčinou, že získáme různé hodnoty pro koeficienty *a, b* van der Waalsovy rovnice – podle toho, ze kterých stavových veličin je určujeme.

Nejčastěji se uvádí vyjádření parametrů *a, b* pomocí hodnot teploty T_k a tlaku p_k v kritickém bodě. Obě tyto veličiny jsou přímo měřitelné. Příslušné výrazy dostaneme, dosadíme-li do vztahů (2.9) za V_k hodnotu vyjádřenou podle (2.10). Platí

$$a = \frac{27 R^2 T_k^2}{64\, p_k}\,, \quad b = \frac{RT_k}{8\, p_k}\,. \tag{2.11}$$

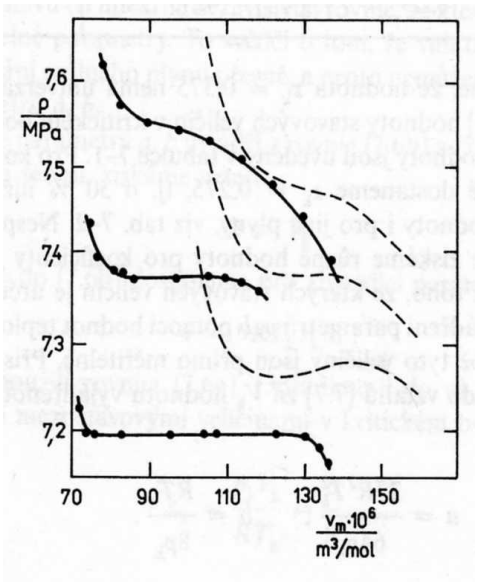
Hodnoty konstant *a, b* vypočtené z kritických dat jsou méně přesné než hodnoty určené z experimentálních dat.

Obdobným postupem je možno vyjádřit parametry i pro jiné dvouparametrové stavové rovnice jako např. pro Redlichovu-Kwongovu, Berthelotovu, Dietericiho stavovou rovnici.

Vraťme se k otázce souhlasu van der Waalsových a experimentálně zjištěných izoterm. Na obr. 2.9 jsou znázorněny tři izotermy z obr. 2.8: nadkritická, měřená při teplotě 32,051 °C, podkritická, změřená při teplotě 29,929 °C a izoterma, kterou lze pokládat za kritickou ($t_k = 31,013\,°\mathrm{C}$). Čárkovaně je zakreslena soustava tří van der Waalsových izoterm pro stejné teploty. Průběh izoterm byl počítán s van der Waalsovými konstantami pro oxid uhličitý.

Soustava van der Waalsových izoterm je výrazně posunuta doprava, k vyšším hodnotám molárního objemu V_m. Je to způsobeno tím, že parametry *a, b* jsme určovali z rovnic (2.11) a naměřený kritický objem není roven 3*b*, jak by mělo být podle rov-

nice (2.9). Kritická van der Waalsova izoterma má pak inflexní bod až při molárním objemu $V_m = 3b = 1,28 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$, a nikoliv při hodnotě $V_m = 9,4 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$. Kdybychom parametry *a, b* stanovili podle vztahů (2.9), pak by inflexnímu bodu odpovídal nesprávný kritický tlak.



Obr. 2.11: Skutečné a van der Waalsovy izotermy oxidu uhličitého
Převzato z: SVOBODA, Emanuel a Roman BAKULE. *Molekulová fyzika*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 275 s. ISBN 80-200-0025-9.

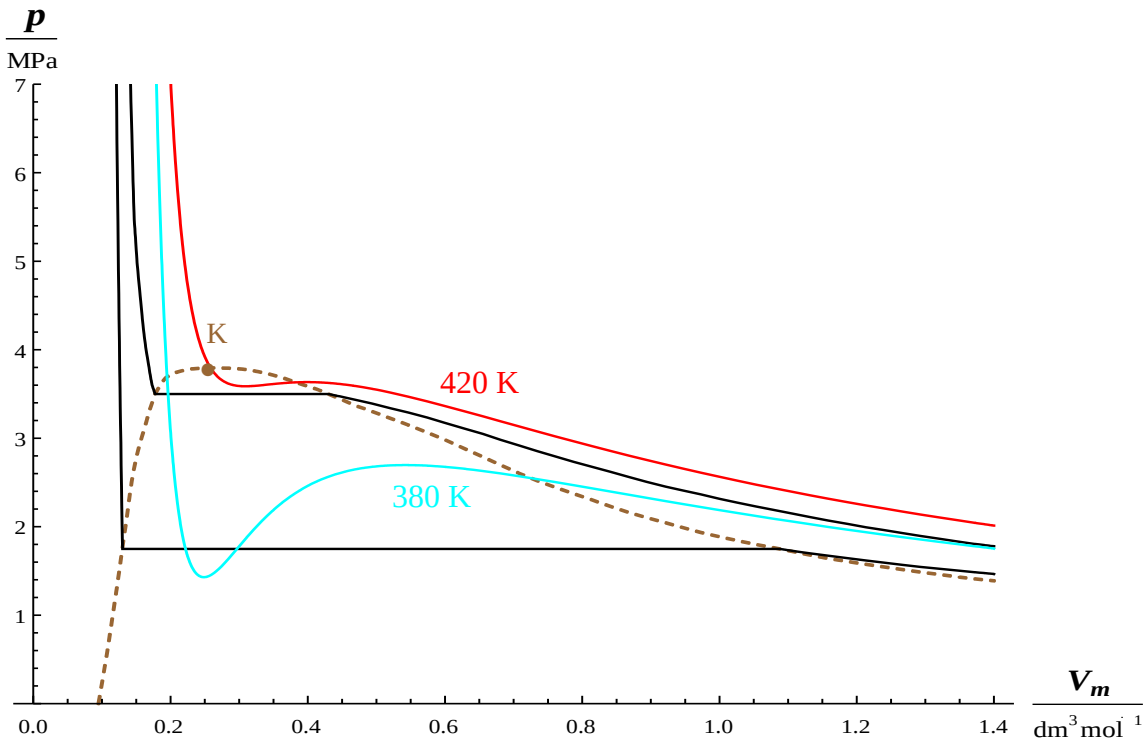
Podkritické van der Waalsovy izotermy vykazují lokální maxima a minima. Jsou patrná na podkritické izotermě na obr. 2.11 vypočítané pro teplotu 29,929 °C. Se snižující se teplotou je minimum stále výraznější. Aby se zlepšil formální souhlas van der Waalsových a naměřených izoterm, nahrazuje se teoretická izoterma v oblasti nemonotonního průběhu vodorovnou úsečkou. Poloha úsečky se volí tak, aby obě plochy mezi ní a izotermou měly stejné obsahy (Maxwellovo pravidlo). I když provedeme tyto úpravy, musíme být skeptičtí k obrázkům v řadě učebnic, na nichž van der Waalsova izoterma, upravená podle Maxwellova pravidla, přesně souhlasí s naměřenými izotermami. Vodorovný úsek na upravené izotermě je vždy kratší, než oblast konstantního tlaku na skutečné izotermě. Kromě toho se tyto vodorovné úseky posunují se snižující se teplotou výrazně pomaleji k nižším tlakům, než ve skutečnosti.

Van der Waalsova rovnice je tedy jednoduchou aproximací, velmi vhodnou ke kvalitativnímu pohledu na chování reálných plynů, ne však k přesným výpočtům.

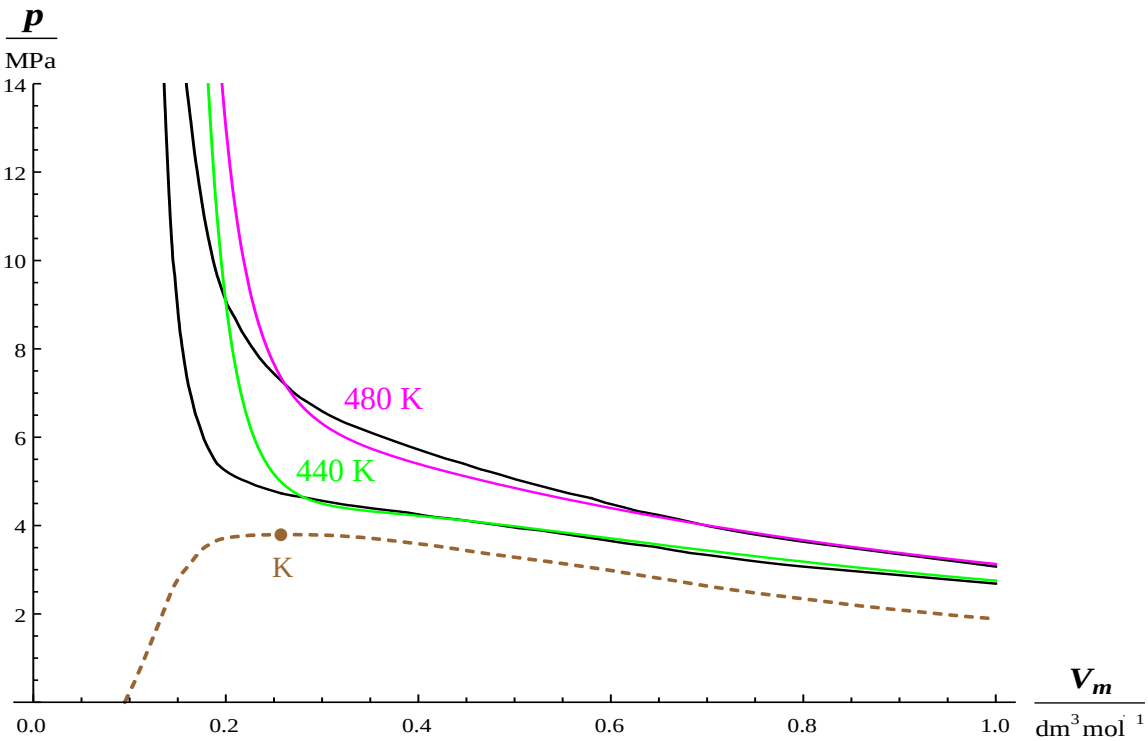
(Zpracováno podle [9], [10] a [24])

Další část této kapitoly ukazuje výsledky praktického výpočtu podle vztahu (2.4).

Butan

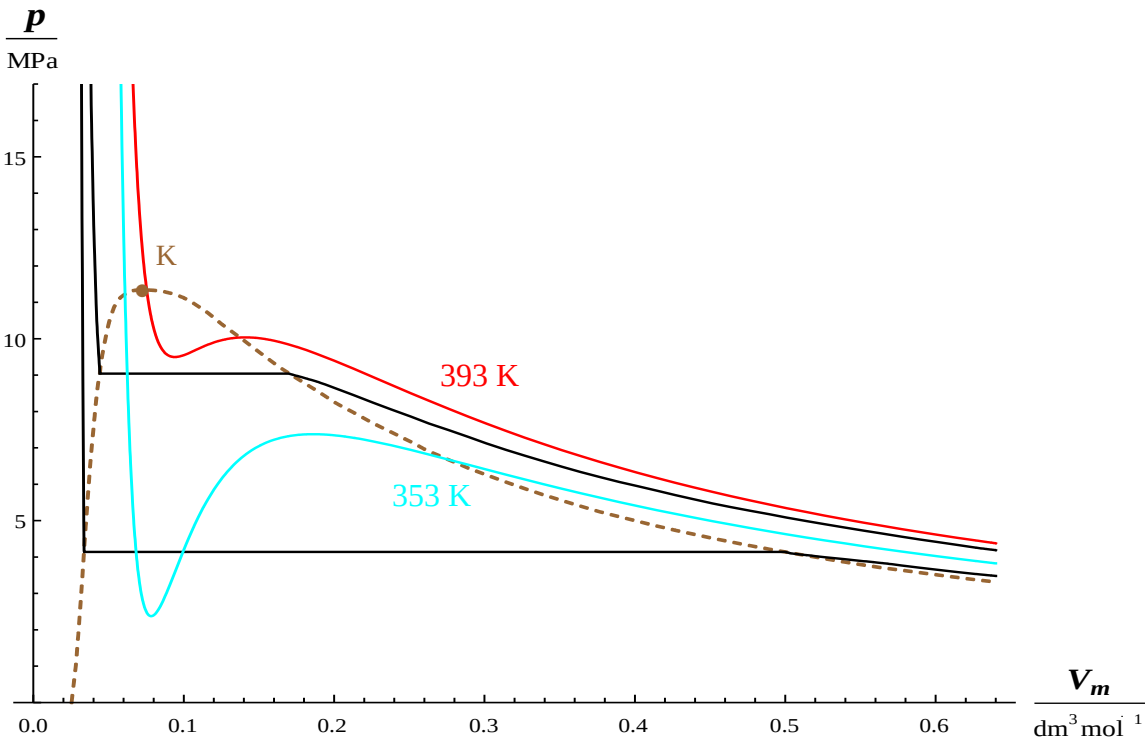


Obr. 2.12: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

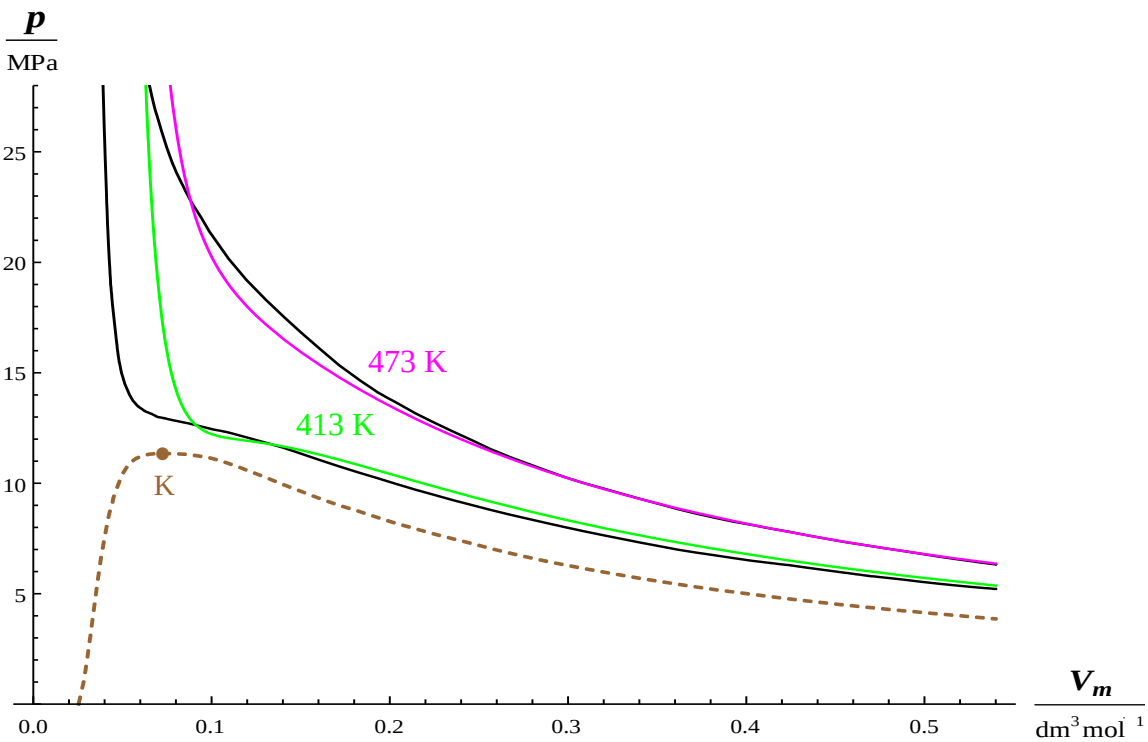


Obr. 2.13: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

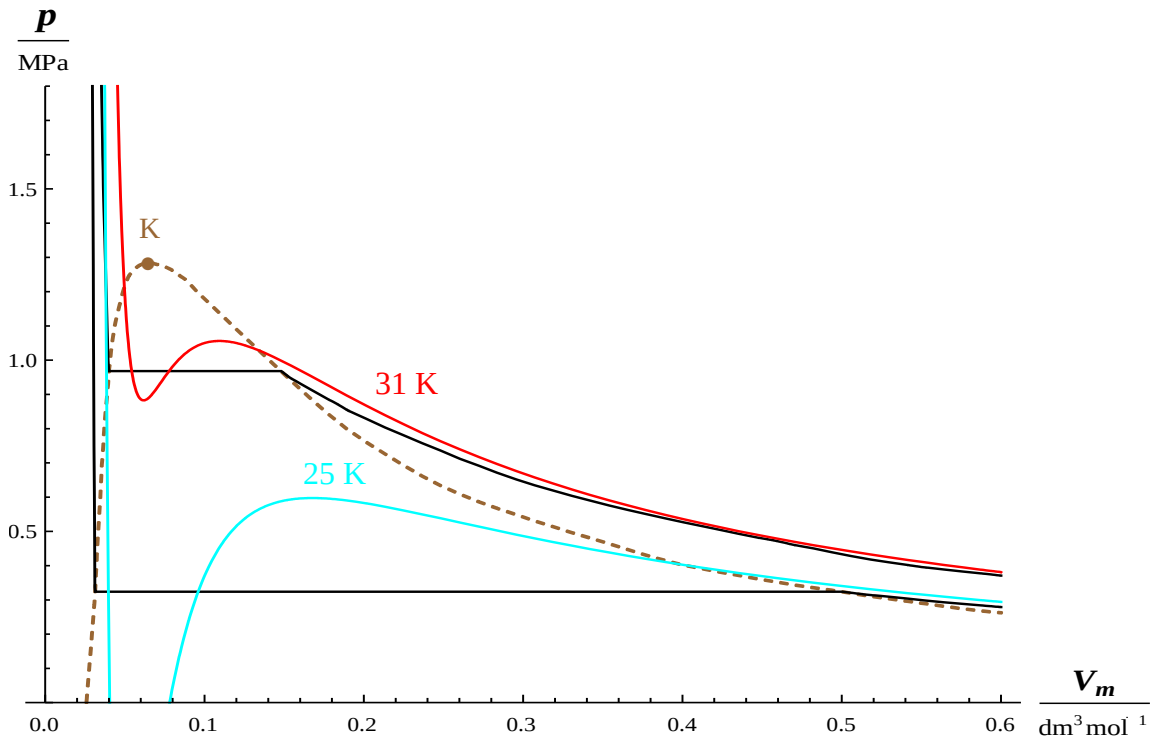


Obr. 2.14: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

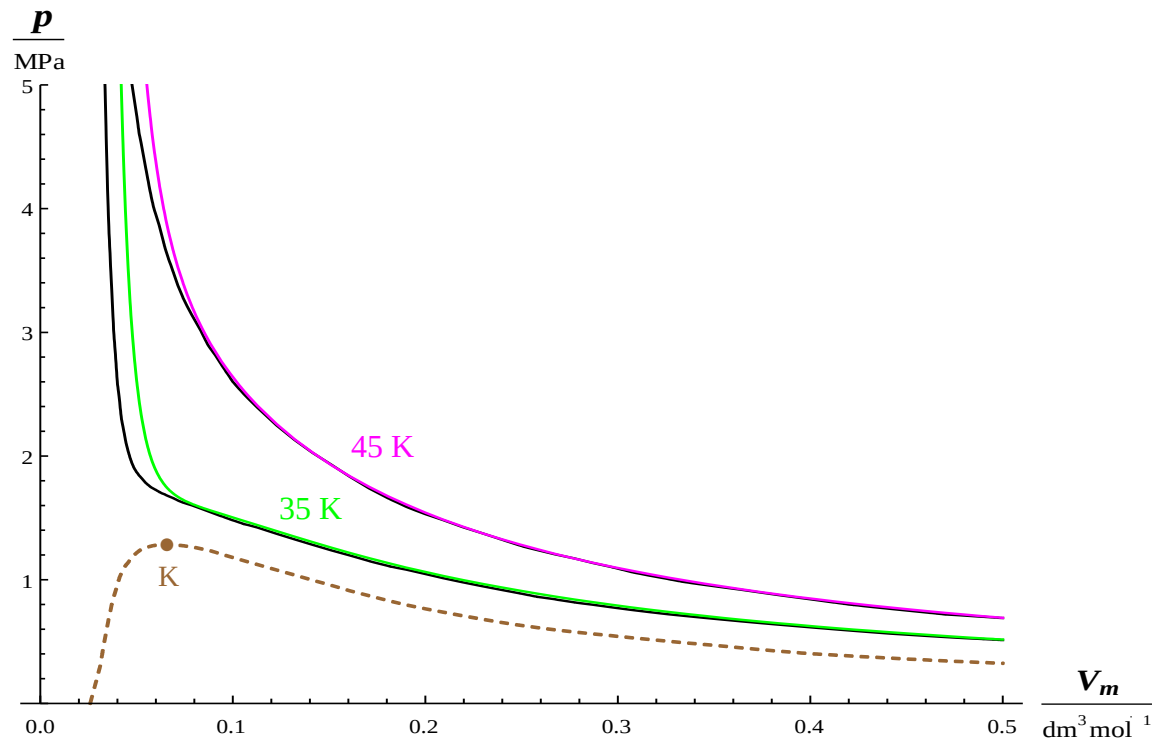


Obr. 2.15: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

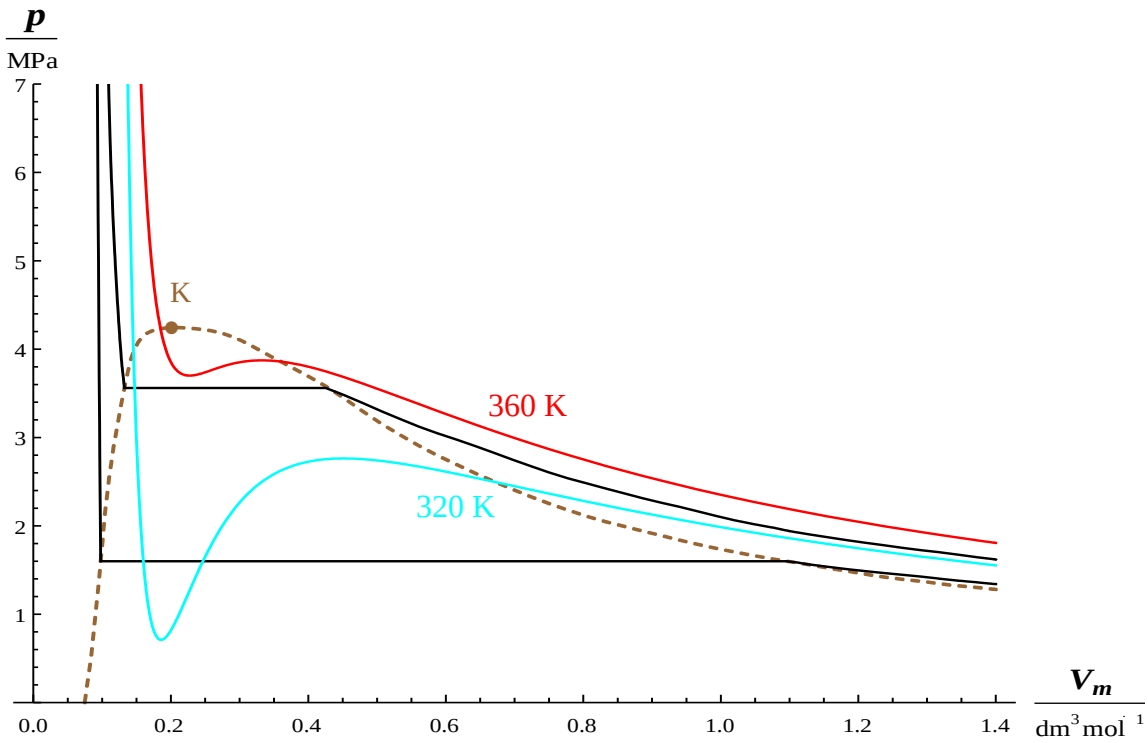


Obr. 2.16: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

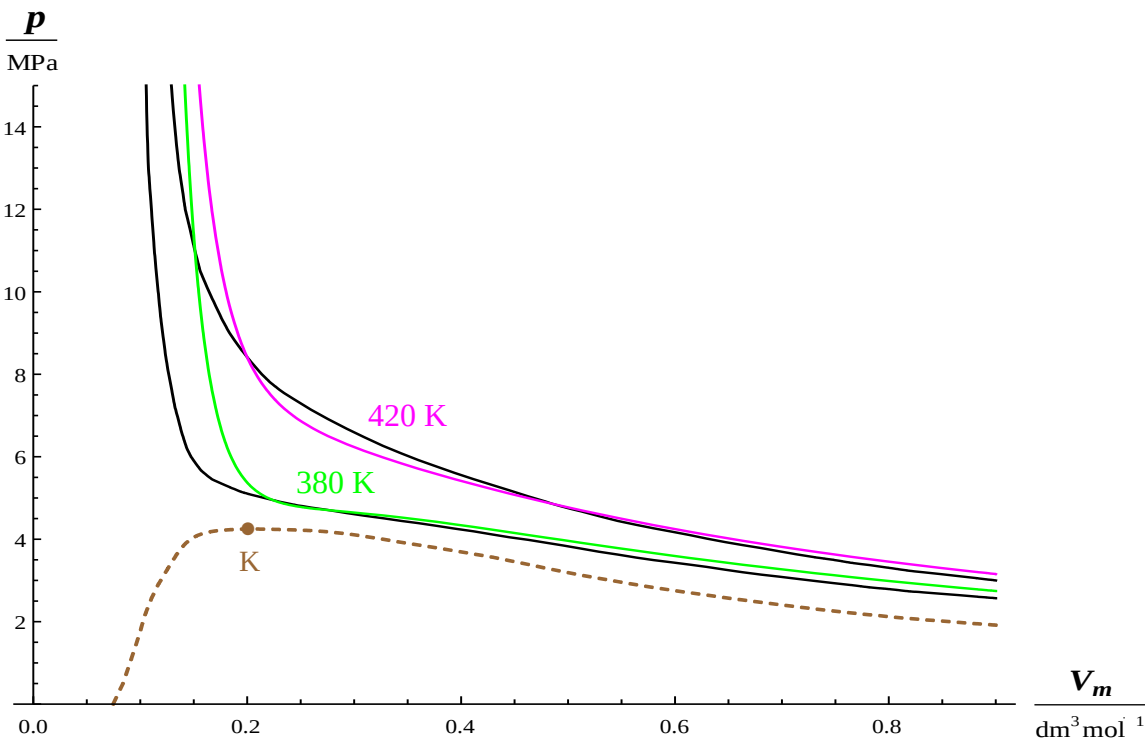


Obr. 2.17: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

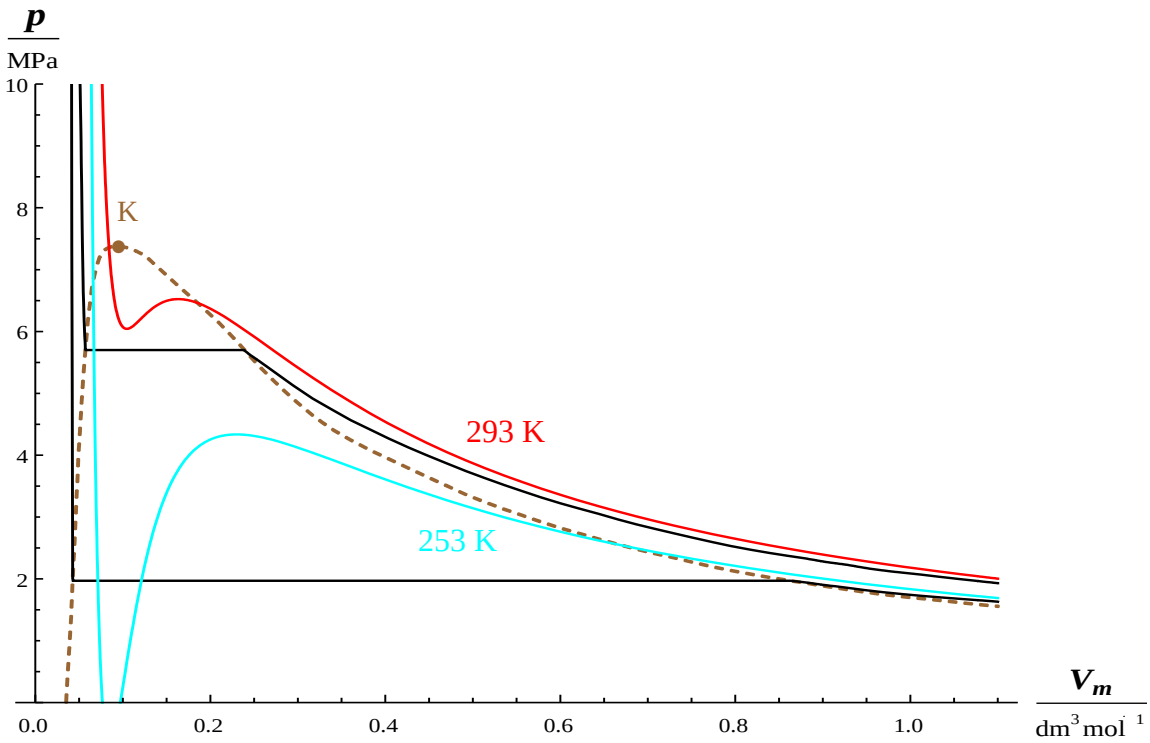


Obr. 2.18: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

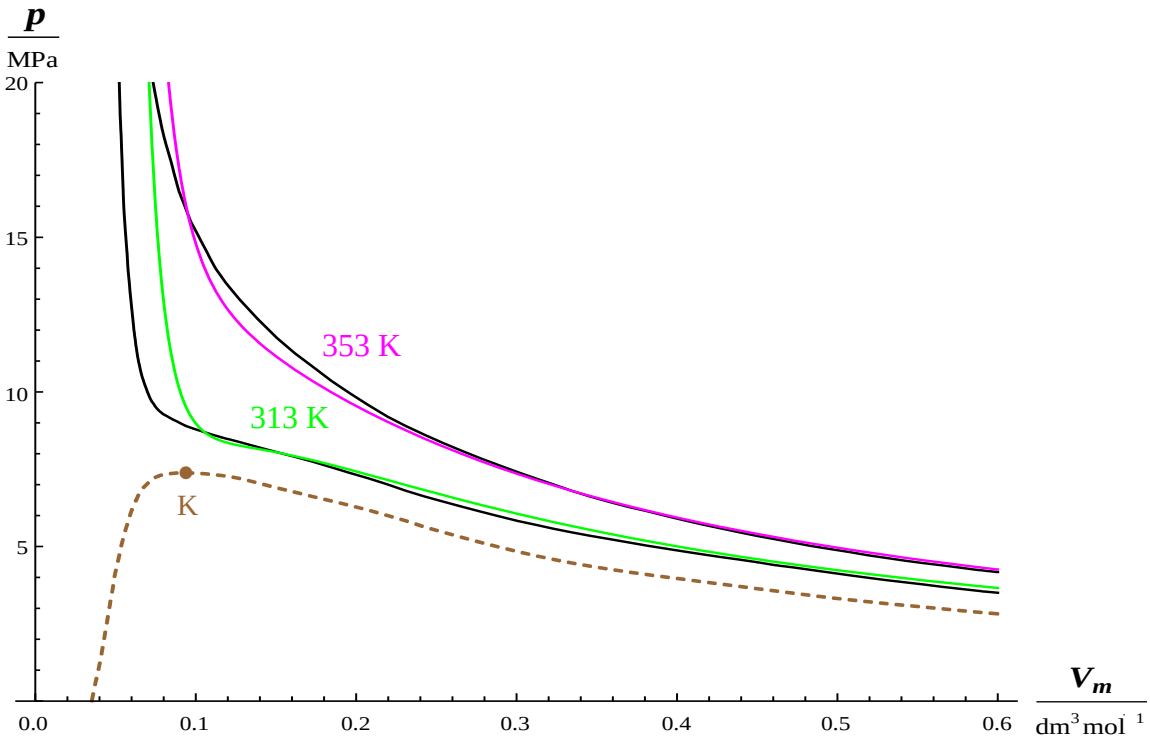


Obr. 2.19: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

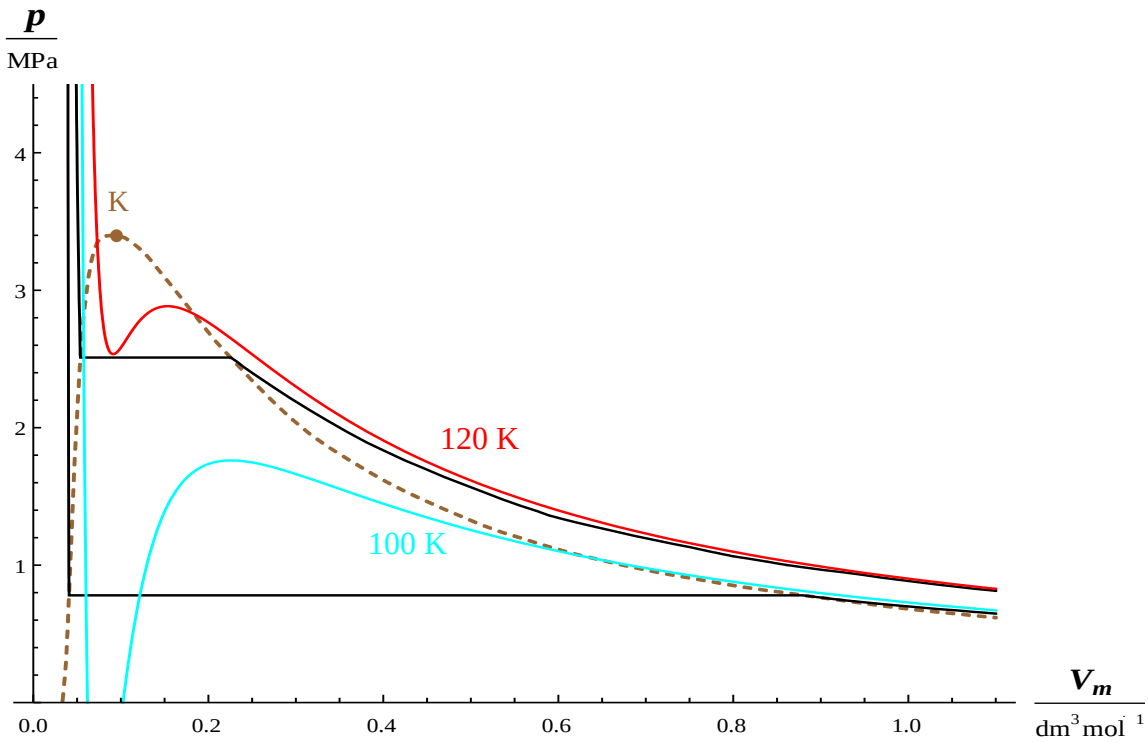


Obr. 2.20: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

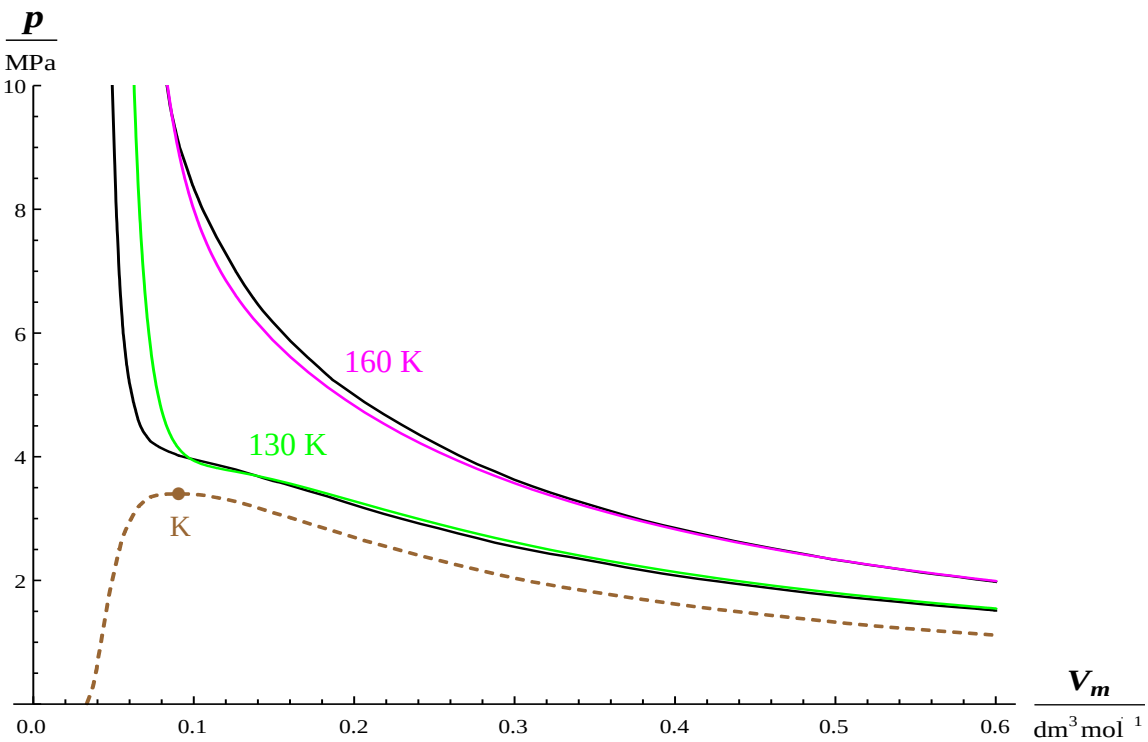


Obr. 2.21: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

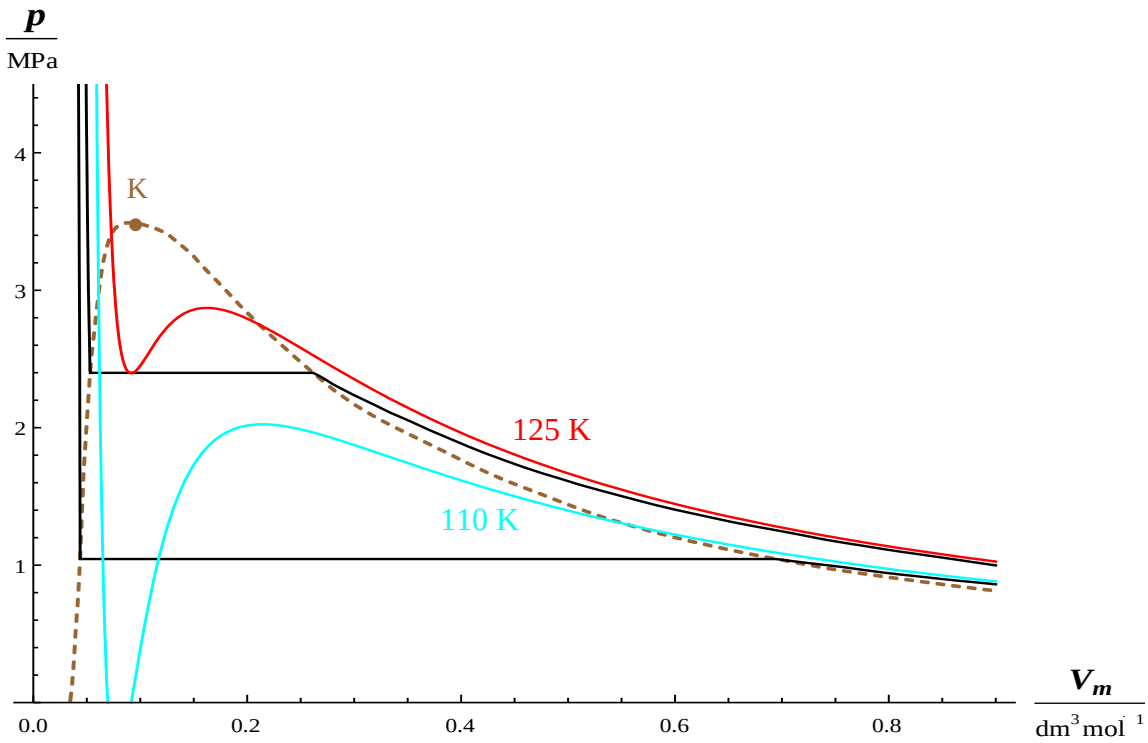


Obr. 2.22: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

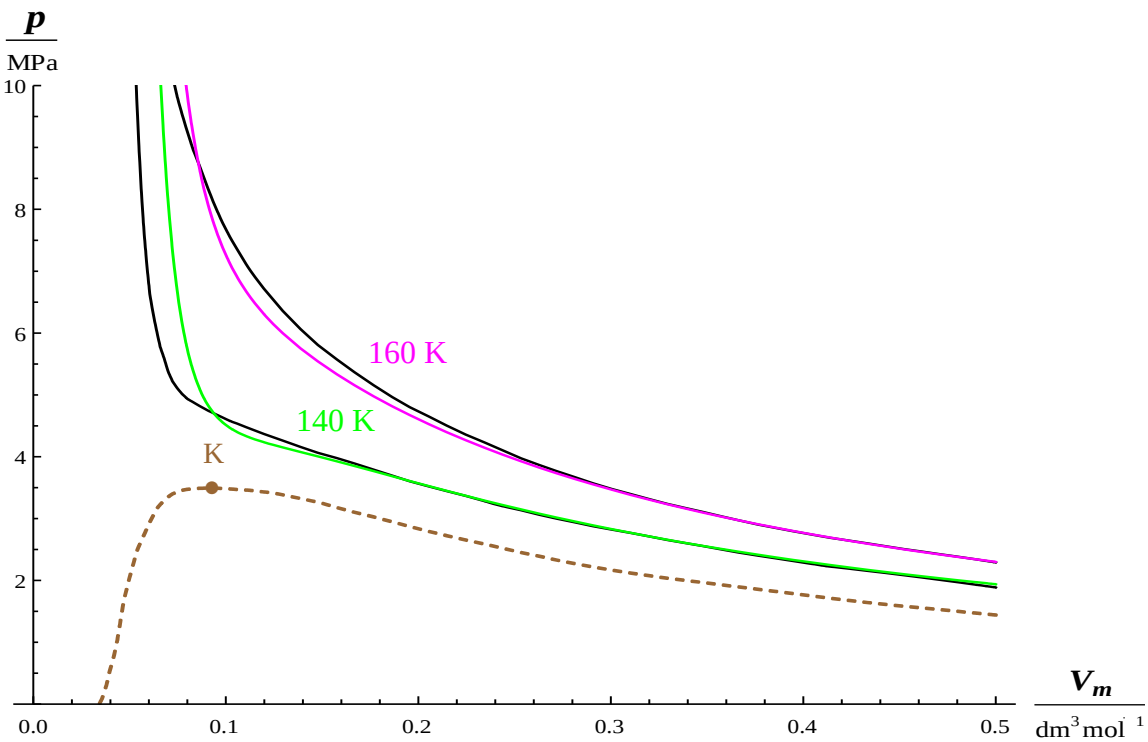


Obr. 2.23: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

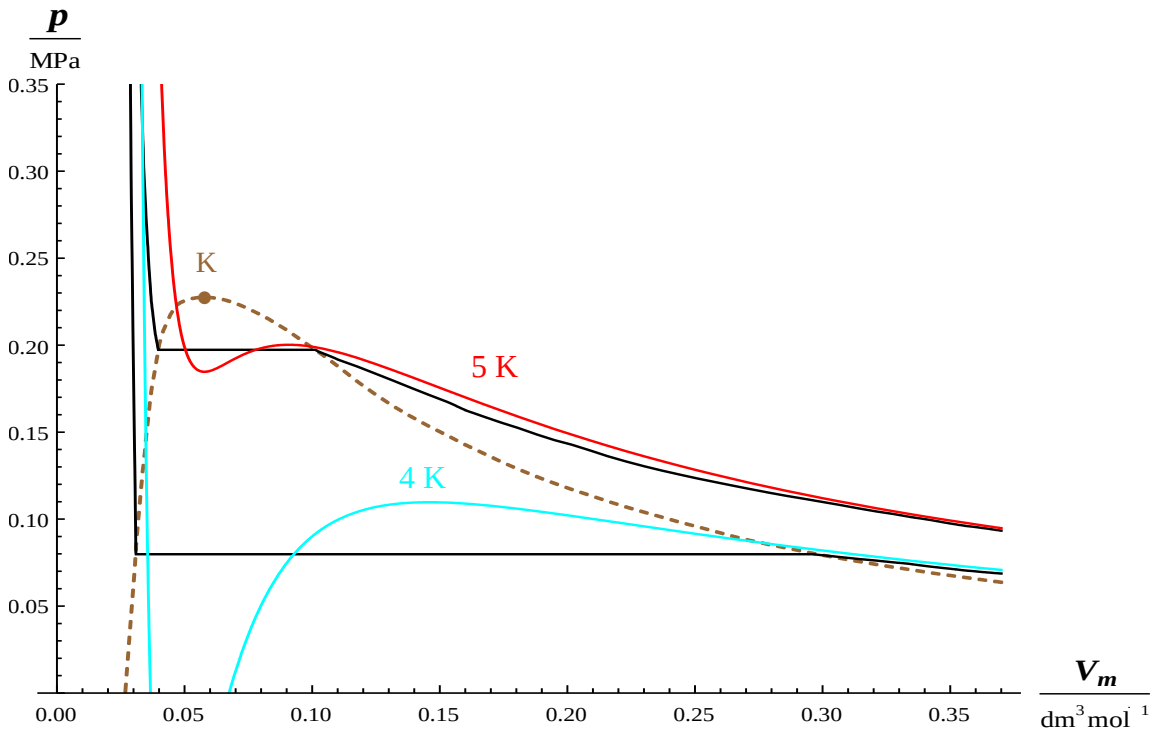


Obr. 2.24: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

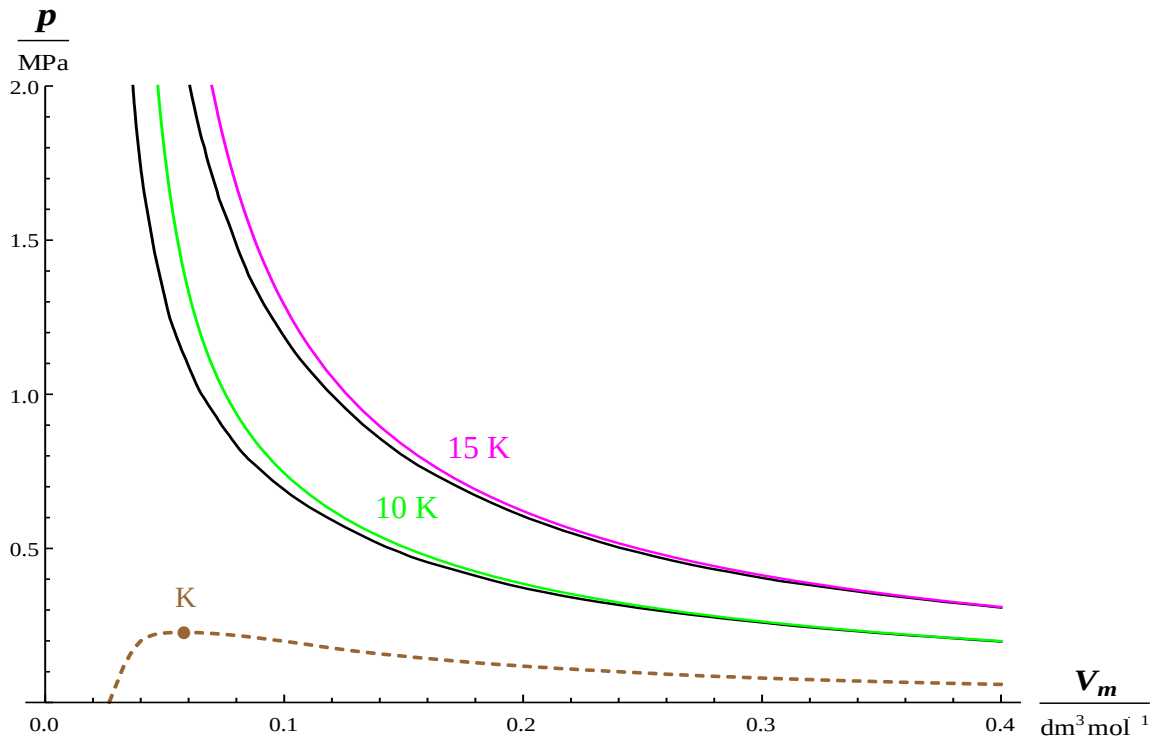


Obr. 2.25: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

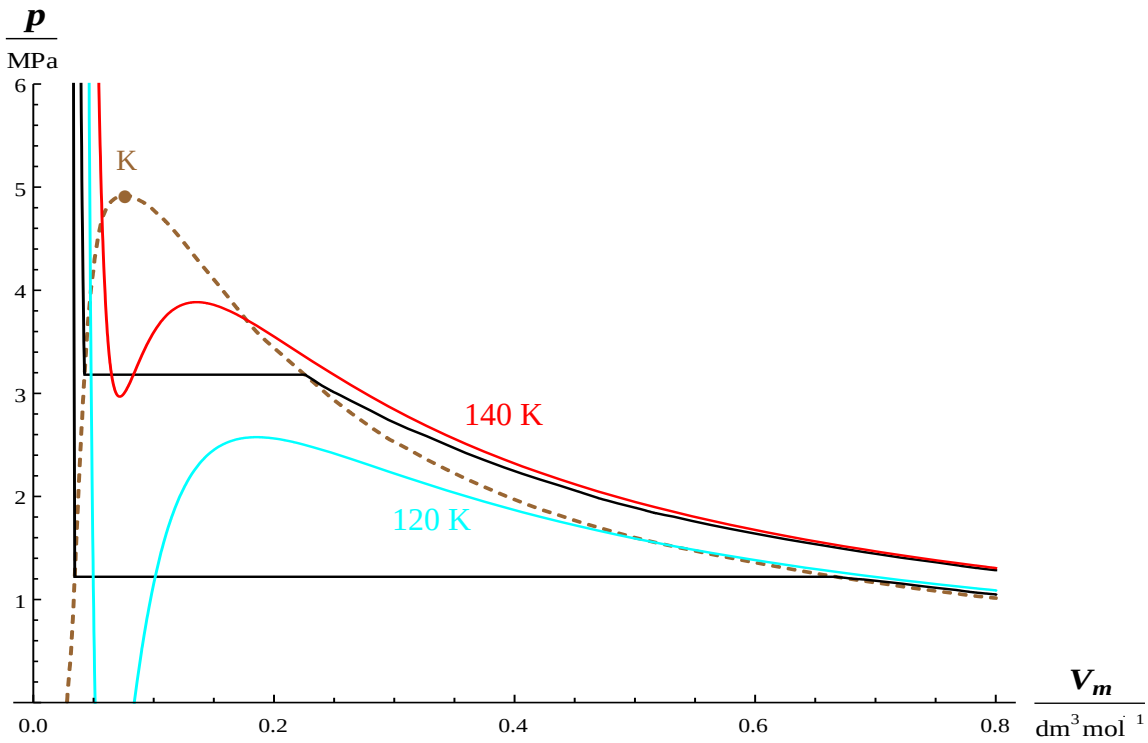


Obr. 2.26: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

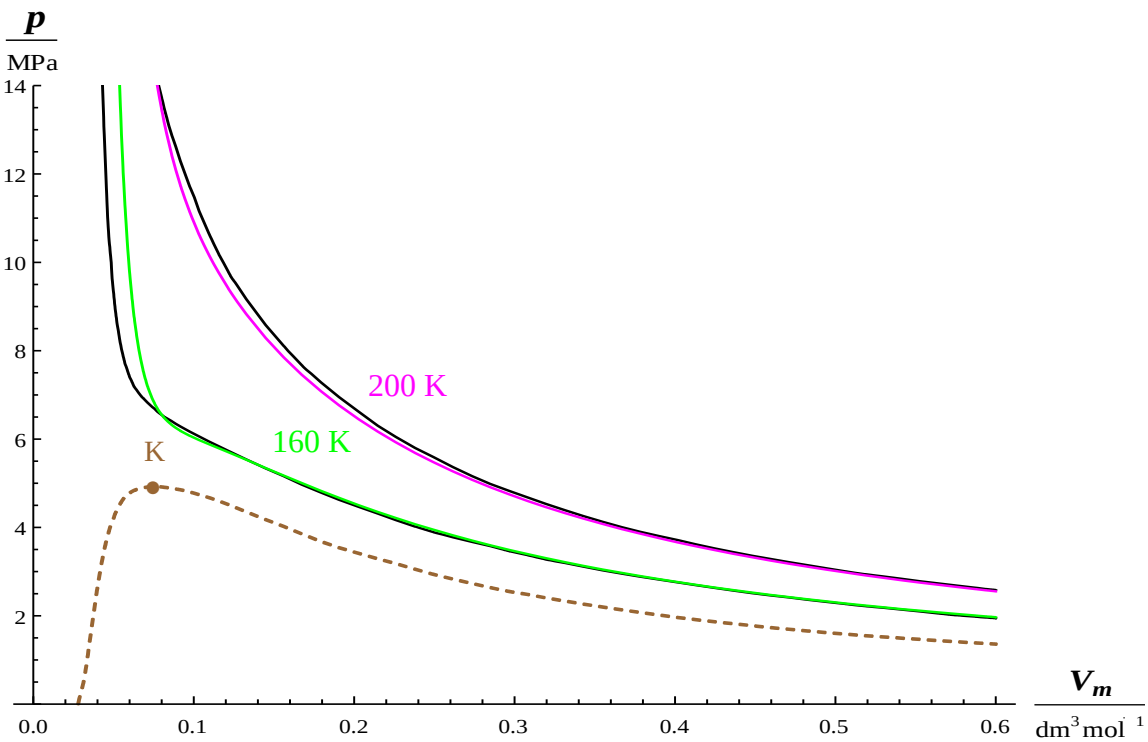


Obr. 2.27: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

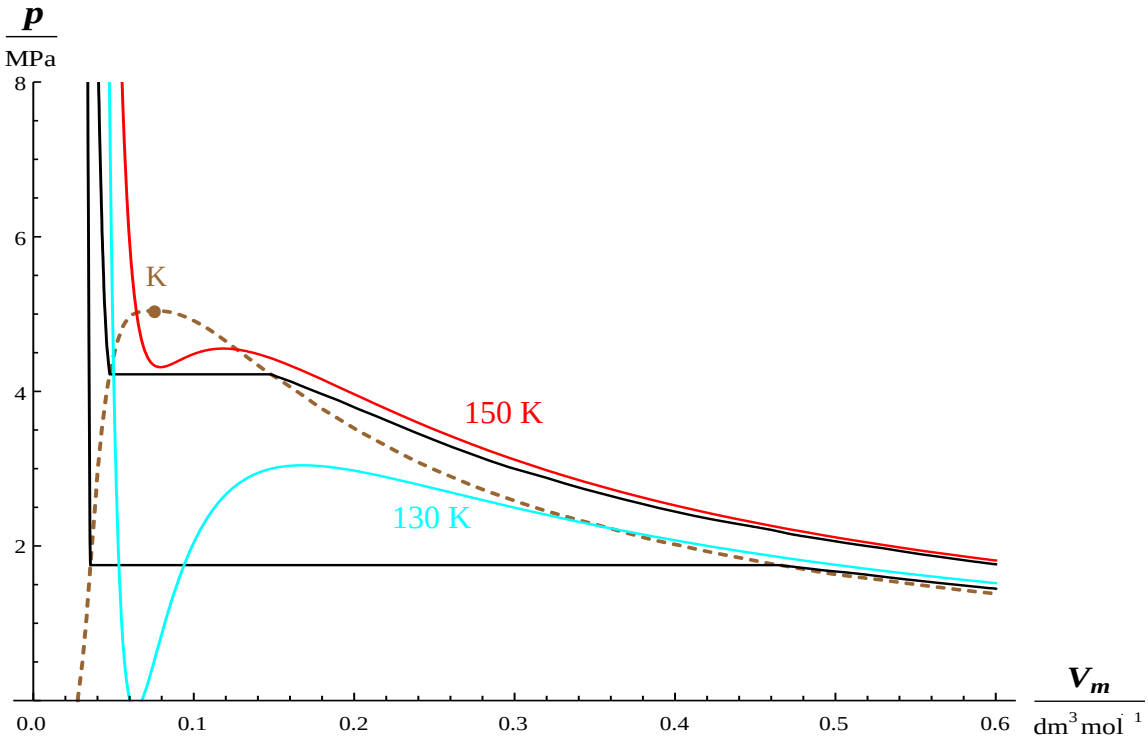


Obr. 2.28: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

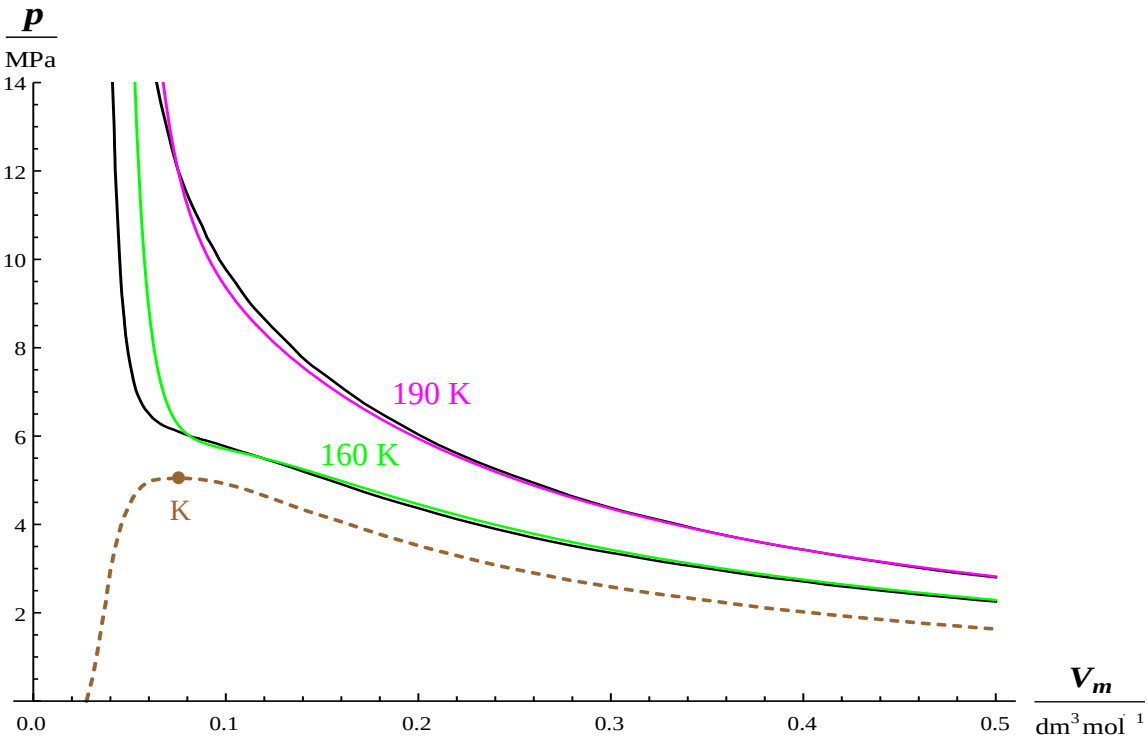


Obr. 2.29: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.30: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.31: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Z grafů pro podkritické teploty je patrné, že van der Waalsova rovnice nejlépe popisuje stavové chování plynů jen v oblasti nenasycené páry. V oblasti mokré páry vykazují izotermy viditelná minima a maxima, která můžeme vidět i u ostatních stavových rovnic. Pomyslná úsečka v této oblasti, rozdělující plochu nad a pod křivkou na dvě stejně velké části, je více posunuta k větším hodnotám tlaku a objemu. Výjimku tvoří helium, u kterého je sice také posunuta k vyšším hodnotám objemu, ale naopak k nižším hodnotám tlaku. V kapalné fázi plynu jeví van der Waalsova rovnice největší odchylky.

Van der Waalsova rovnice se podle provedených výpočtů více přibližuje reálným plynům při vyšších teplotách. Z grafů pro nadkritické teploty je zřejmé, že shoda experimentálních izoterm s van der Walsovými nastává zhruba od hodnoty kritického objemu. Rovnice začíná vykazovat odchylky už při tlacích větších, než je tlak kritický. Pro objemy menší, než je objem kritický, je rovnice dosti nepřesná.

Z podrobného rozboru předchozích grafů tedy vyplývá, že van der Waalsova rovnice dává poměrně dobré výsledky jen v oboru nižších tlaků. S rostoucí teplotou se interval tlaků zvětšuje. Největší odchylky od experimentálních dat lze pozorovat u butanu (obr. 2.12 a 2.13), u amoniaku (obr. 2.14 a 2.15) a u propanu (obr. 2.18 a 2.19), naopak nejmenší u vodíku (obr. 2.16 a 2.17).

Rovnici lze použít i v oblasti vyšších tlaků, je to ovšem na úkor přesnosti. Pro vysoké tlaky (řádově desítky MPa) nevyhovuje.

2.3.3 Berthelotova stavová rovnice

Pro relativní jednoduchost se dává přednost dvouparametrovým stavovým rovnicím. Jednou z nich je již uvedená van der Waalsova rovnice. Další dvouparametrovou stavovou rovnicí je rovnice Berthelotova:

$$\left(p + \frac{c}{TV_m^2} \right) \cdot V_m - d = RT \,, \tag{2.12}$$

kde c a d jsou konstanty (číselně jiné než konstanty van der Waalsovy). Jejich hodnotu lze určit buď z přímých experimentálních údajů, nebo z kritických dat uvažovaného plynu (tab. 2.3).

Látka	c (dm^6 MPa K mol^{-2})	d (dm^3 mol^{-1})
Butan	590,4270	0,065476
Amoniak	174,4500	0,021288
Vodík	0,811763	0,014999
Propan	347,3430	0,050901
Oxid uhličitý	111,1010	0,024077
Dusík	17,2399	0,021699
Oxid uhelnatý	19,5731	0,022231
Helium	0,0179726	0,013349
Argon	20,3514	0,017904
Kyslík	21,3615	0,017920

Tab 2.3: Konstanty pro Berthelotovu rovnici vypočtené dle vztahů (2.13) pro vybrané plyny (Zpracována podle [24])

Vztahy pro výpočet koeficientů c a d jsou definovány pomocí kritických veličin obdobným způsobem, jak je popsáno v kapitole 2.3.2. Aby se dosáhlo lepší shody s experimentálními daty, upravuje se empiricky číselný faktor ve výrazu pro d. Výsledné vztahy jsou následující

$$c = \frac{27 R^2 T_k^3}{64 p_k}, \quad d = \frac{9 R T_k}{128 p_k}. \tag{2.13}$$

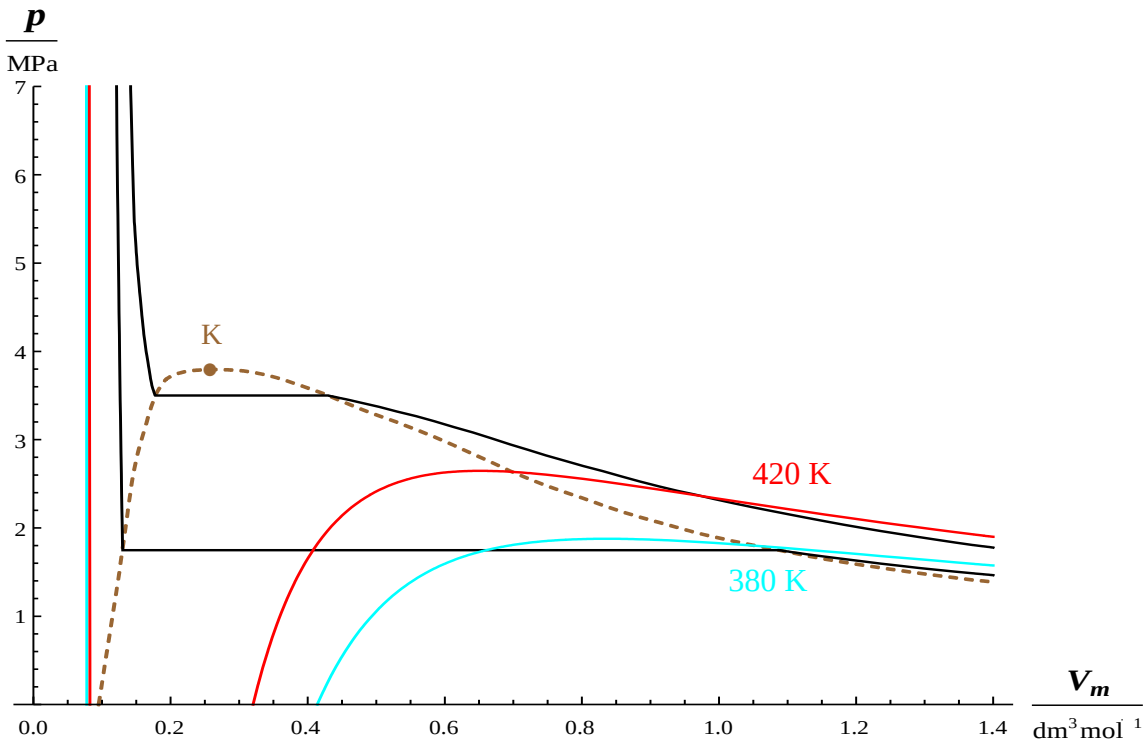
V Berthelotově rovnici předpokládáme, že člen van der Waalsovy rovnice vyjadřující kohezní tlak je nepřímo úměrný teplotě.

Rovnice pochází z roku 1900 a vystihuje ve většině případů lépe stavové chování reálných plynů než rovnice van der Waalsova. Zvláště v oblasti nižších tlaků (řádově stovky kPa) dává velmi dobré výsledky. Za vyšších tlaků však nevyhovuje.

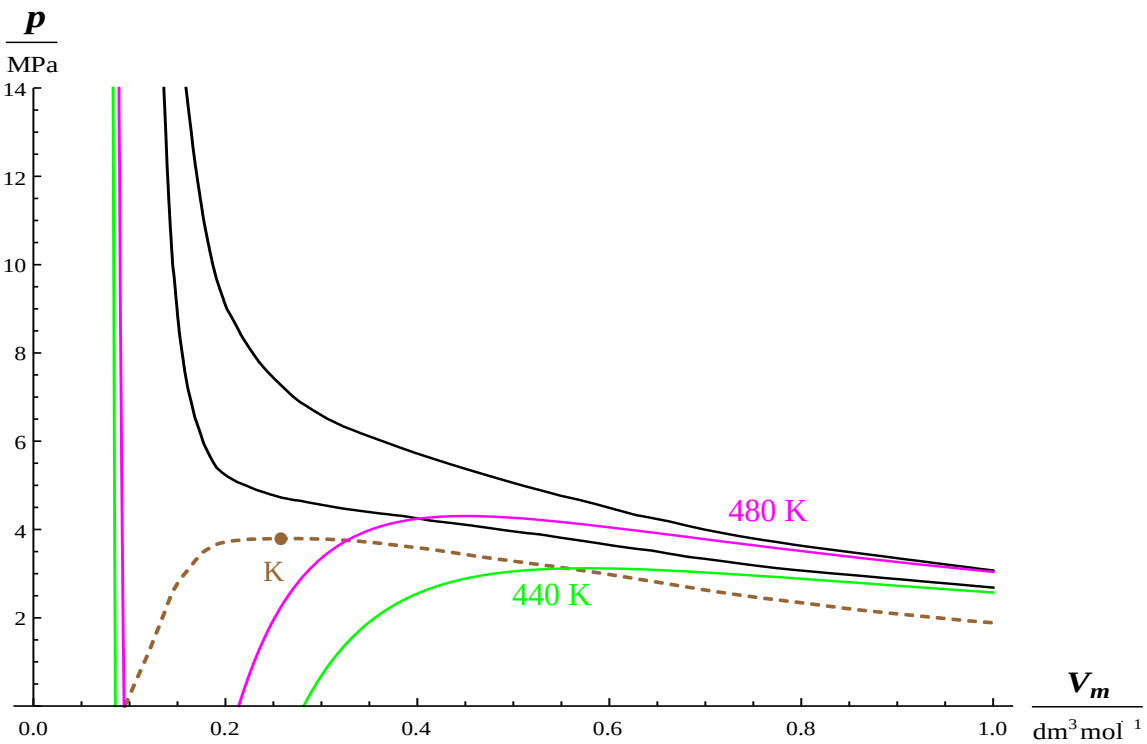
(Zpracováno podle [9] a [24])

V následujících grafech jsou opět porovnány výsledky konkrétního výpočtu podle vztahu (2.12) pro tuto rovnici s experimentálními údaji:

Butan

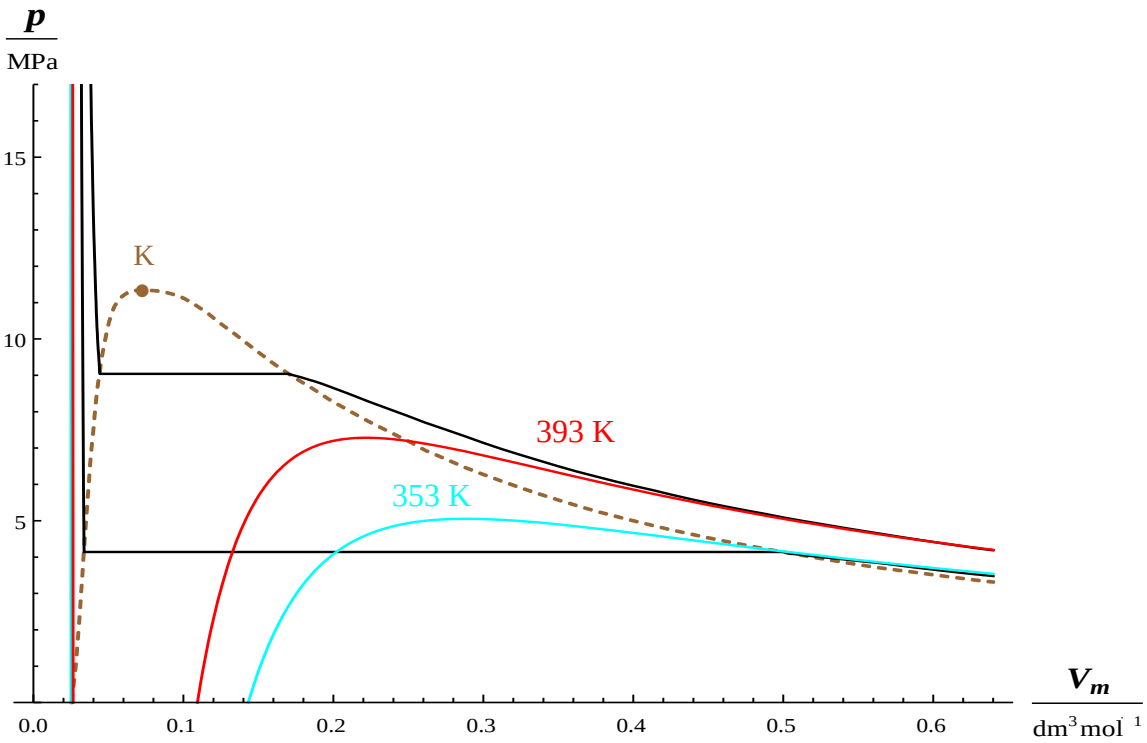


Obr. 2.32: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

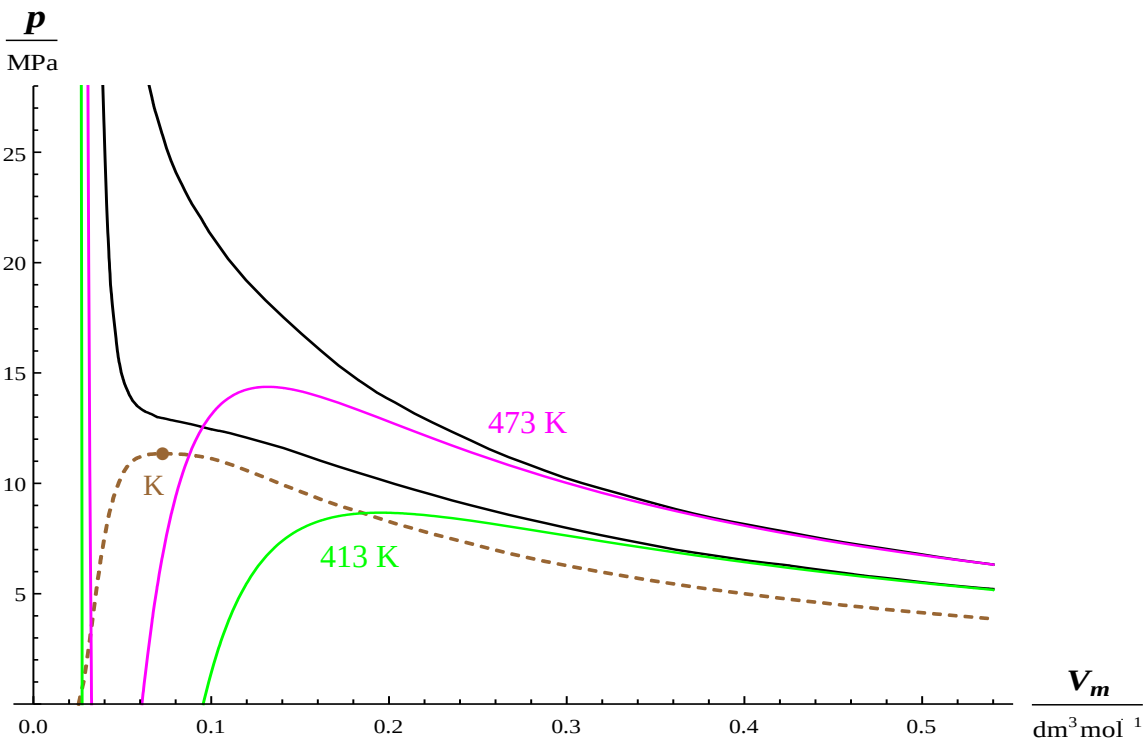


Obr. 2.33: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

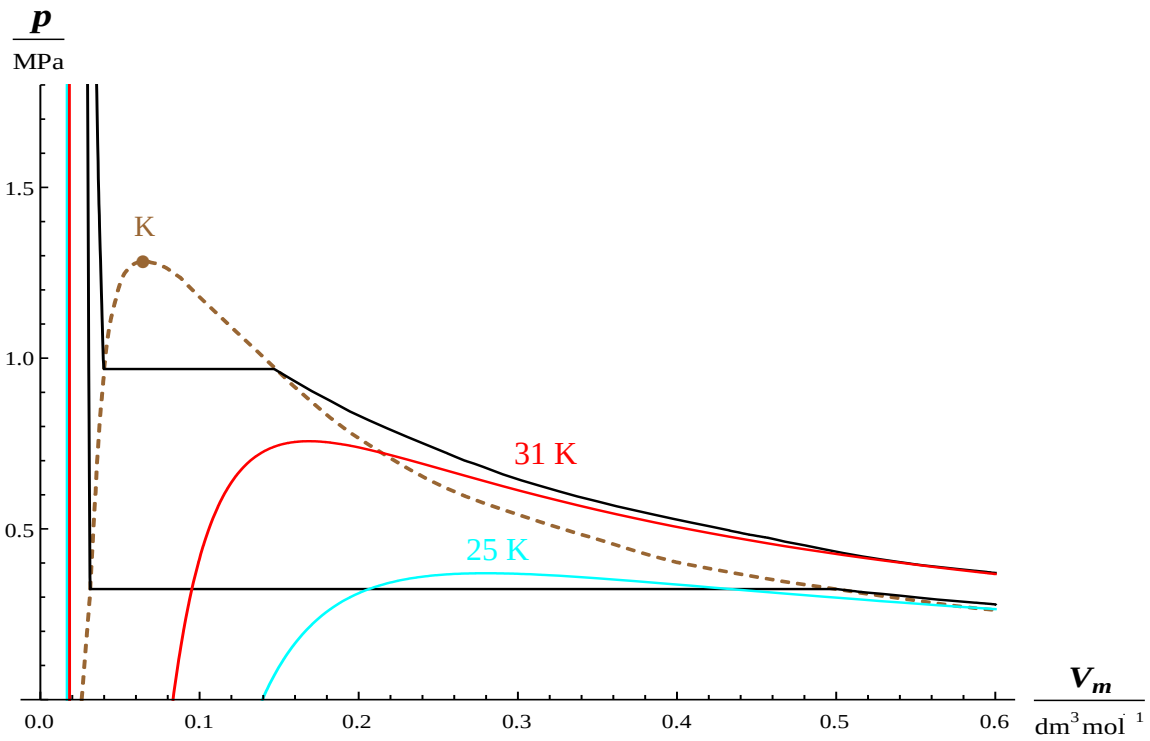


Obr. 2.34: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

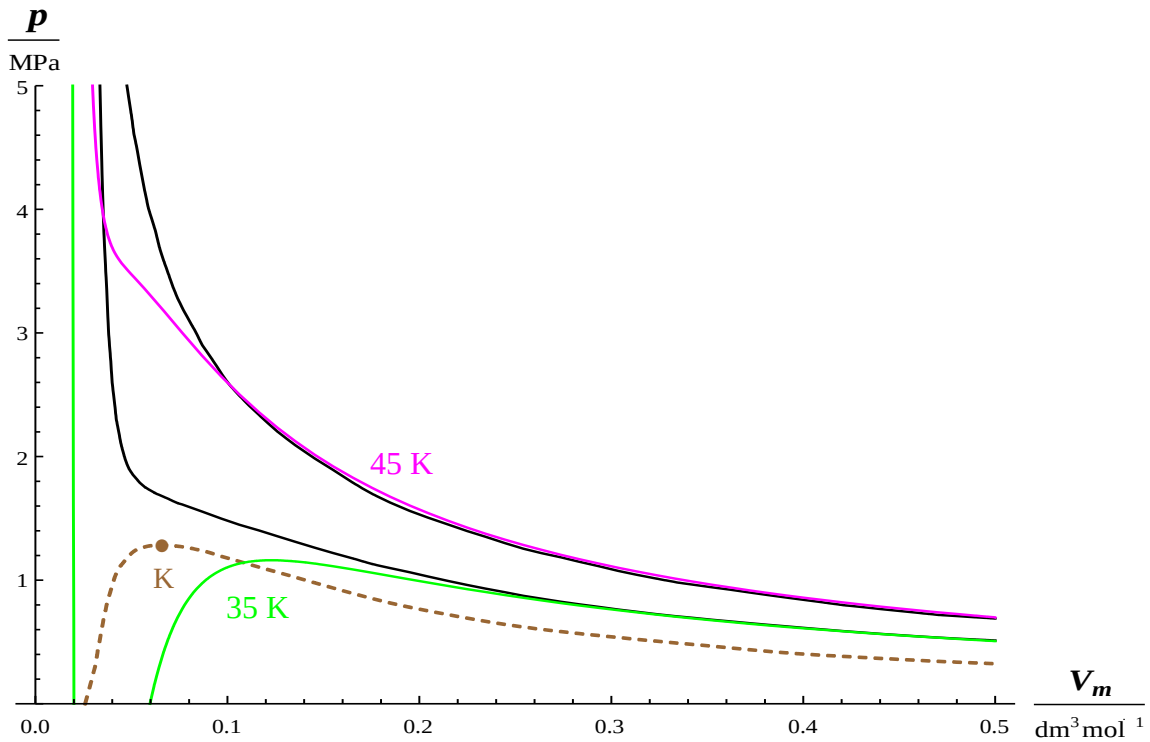


Obr. 2.35: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

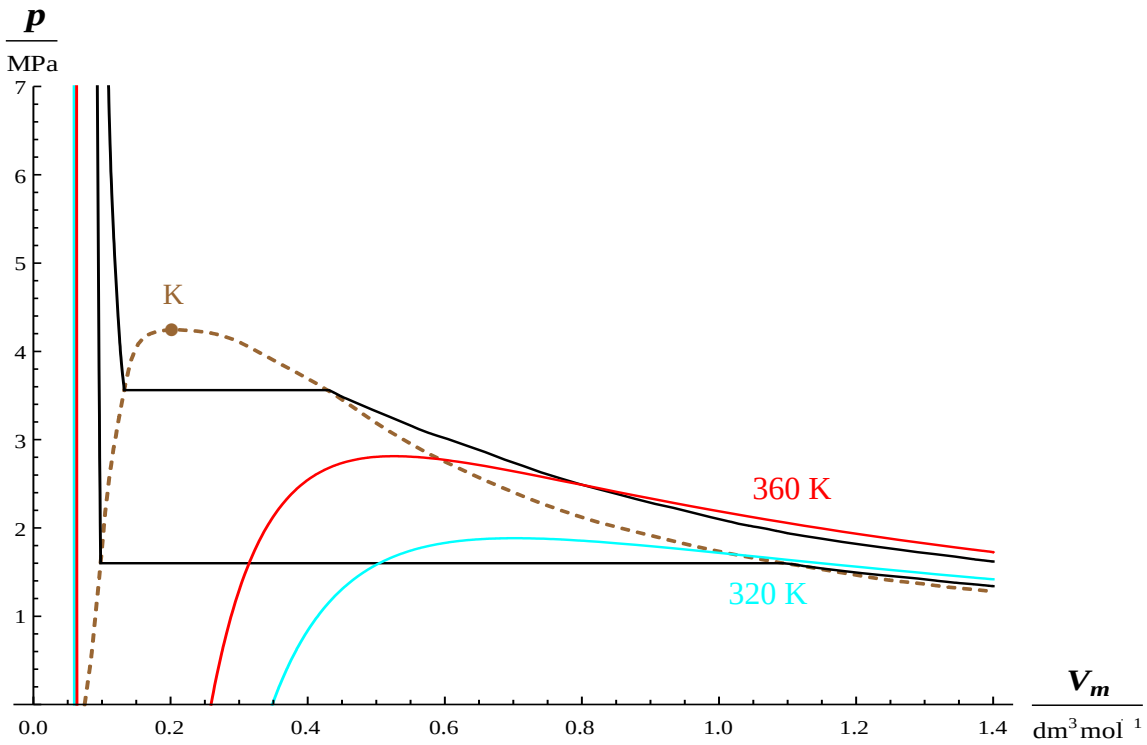


Obr. 2.36: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

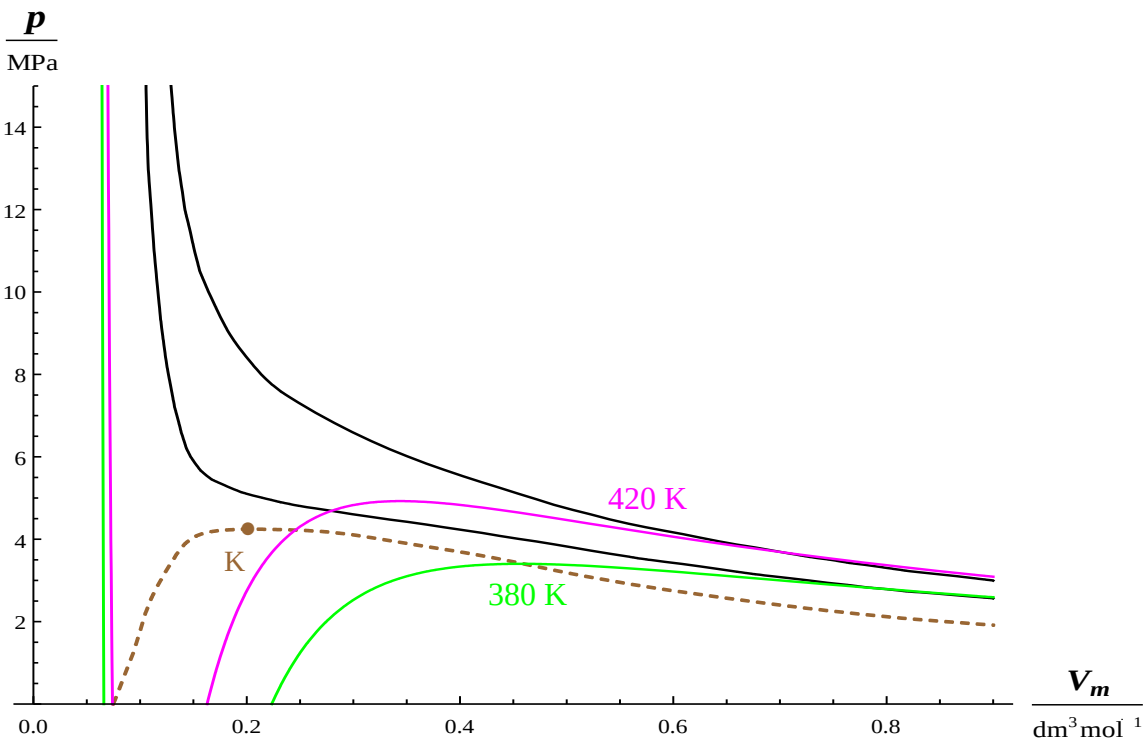


Obr. 2.37: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

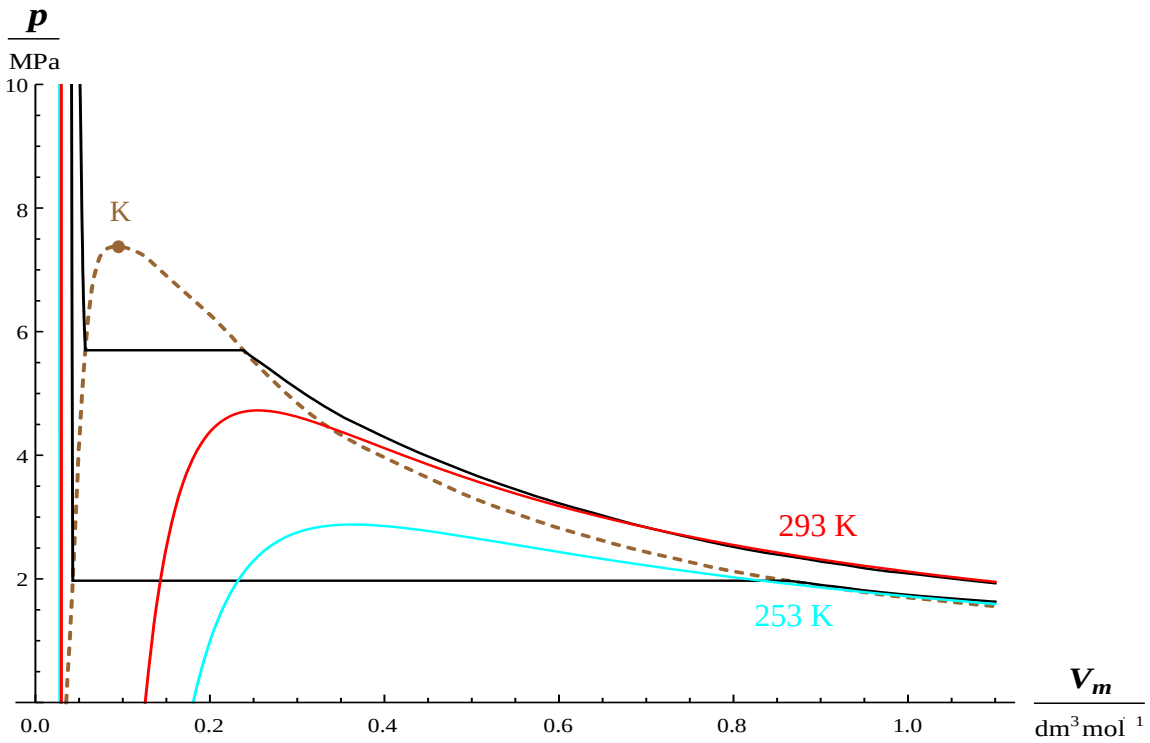


Obr. 2.38: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

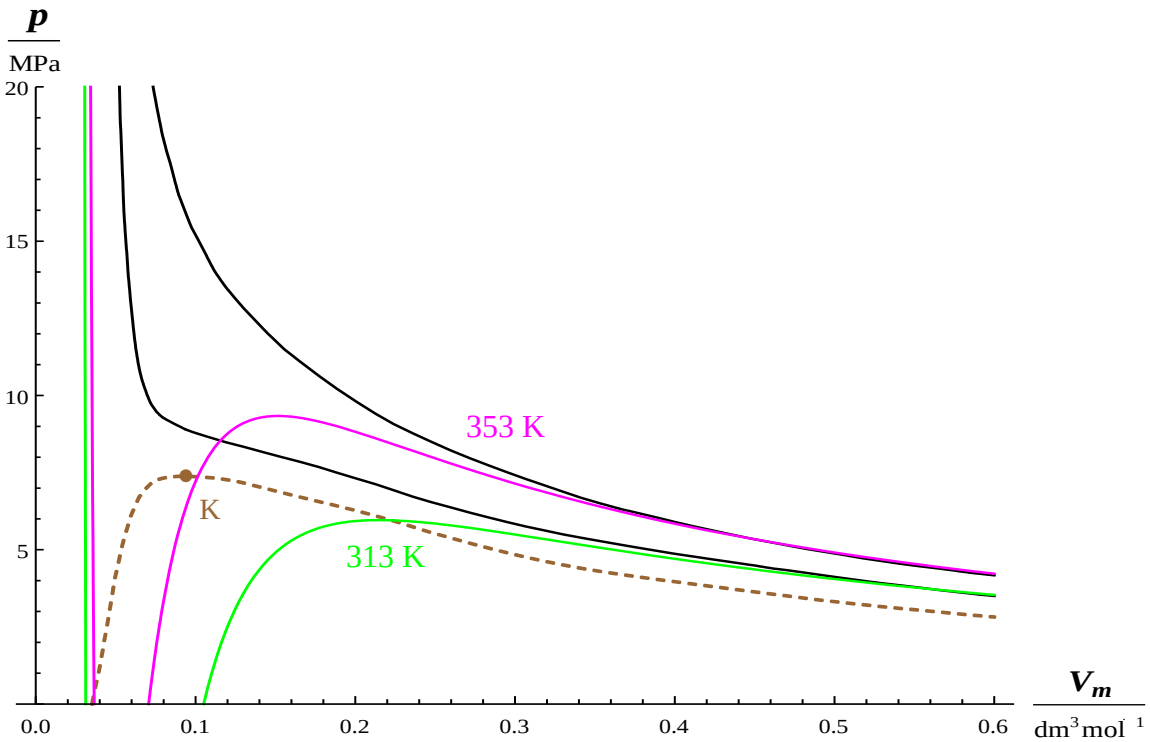


Obr. 2.39: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

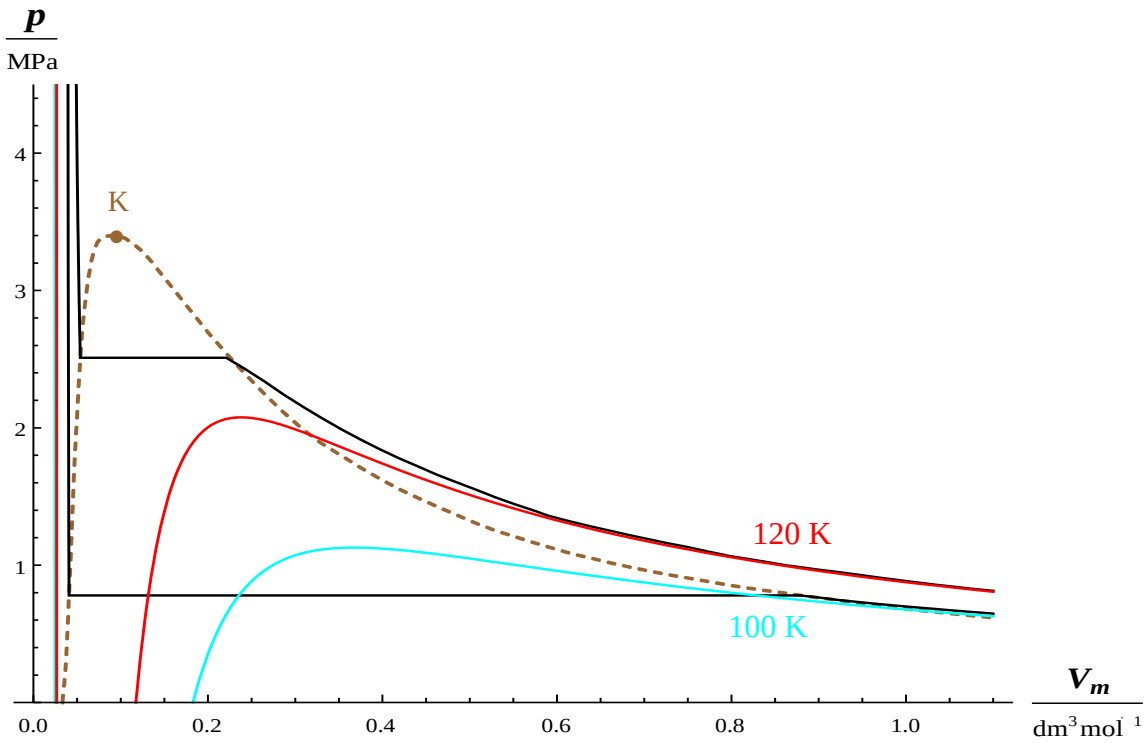


Obr. 2.40: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

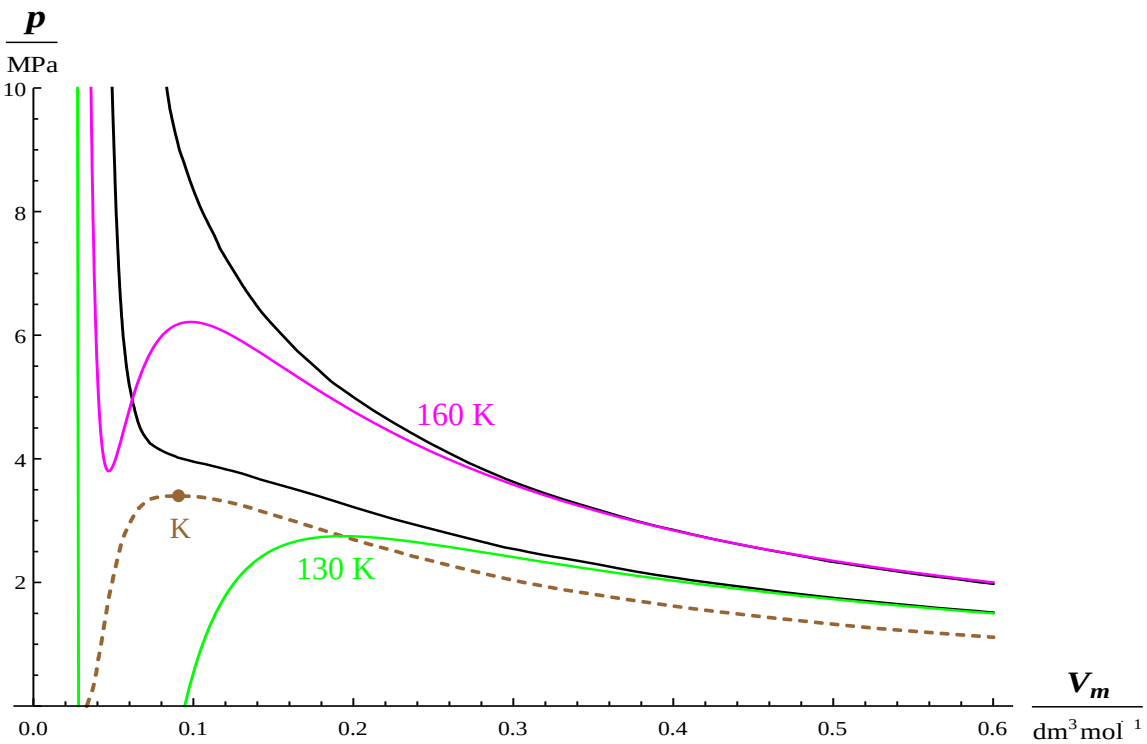


Obr. 2.41: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

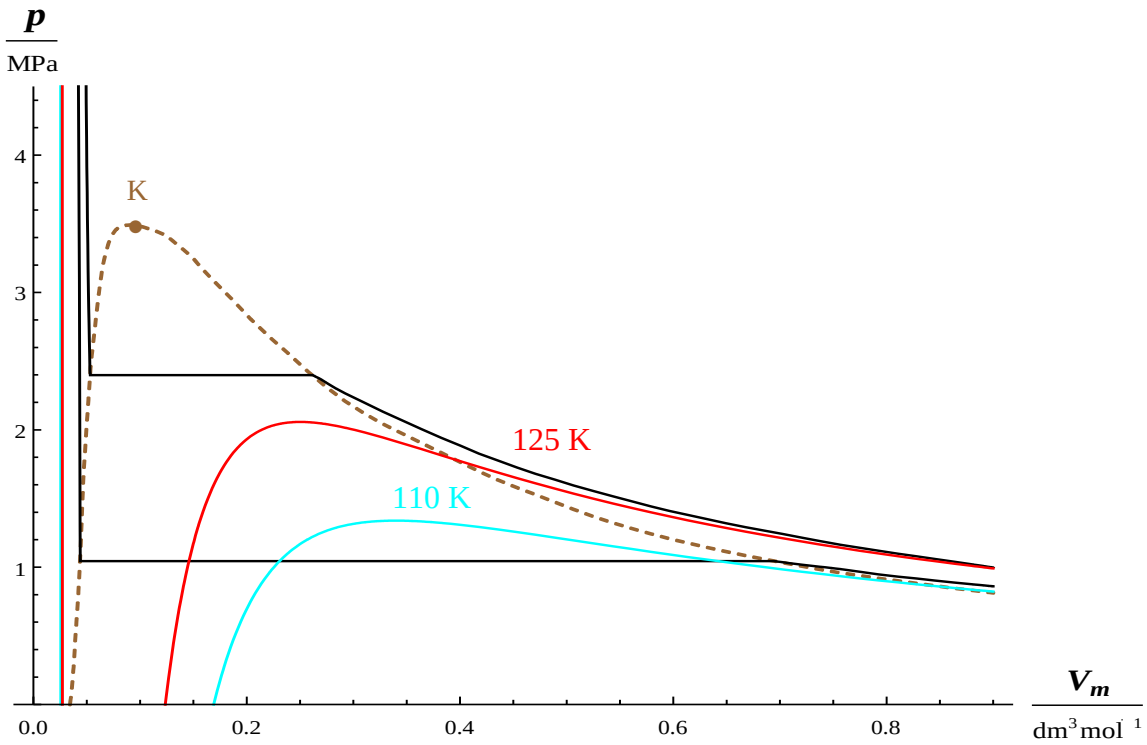


Obr. 2.42: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

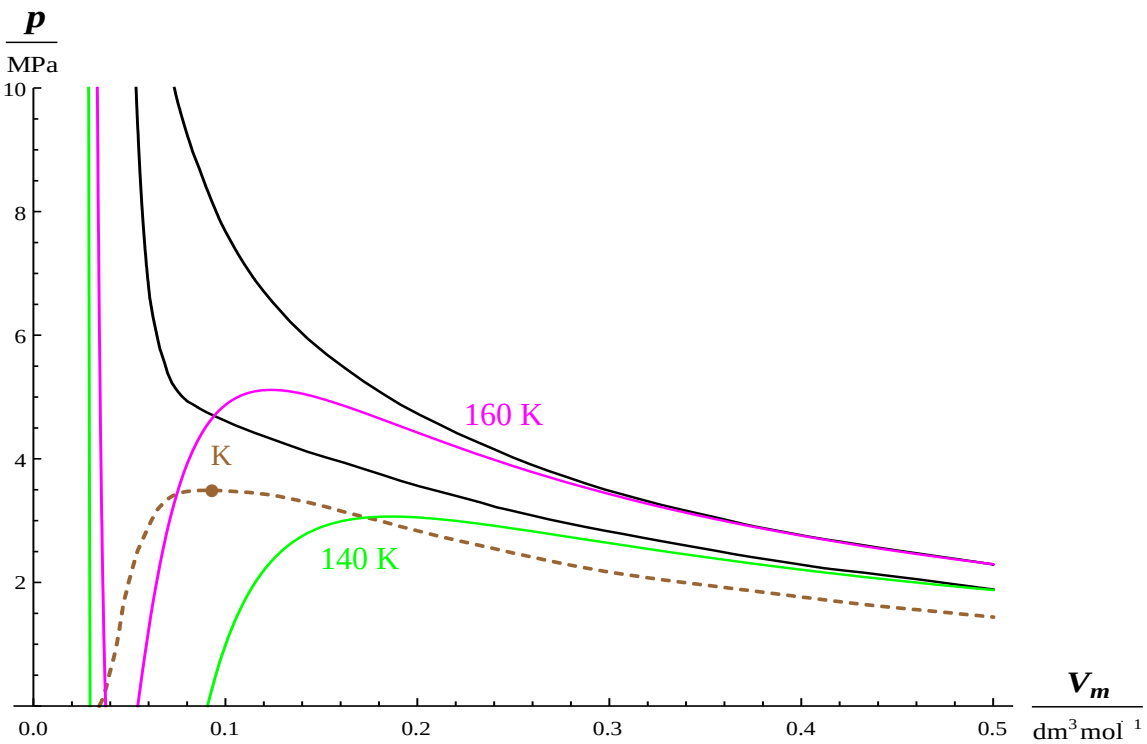


Obr. 2.43: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

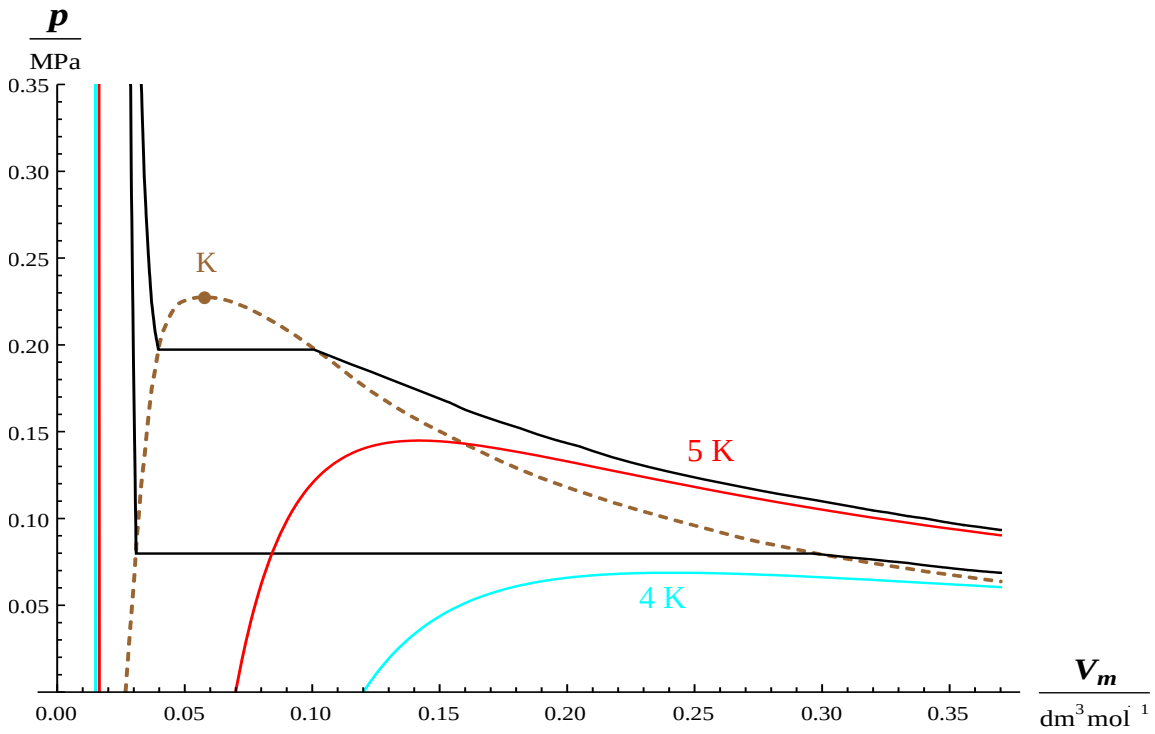


Obr. 2.44: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

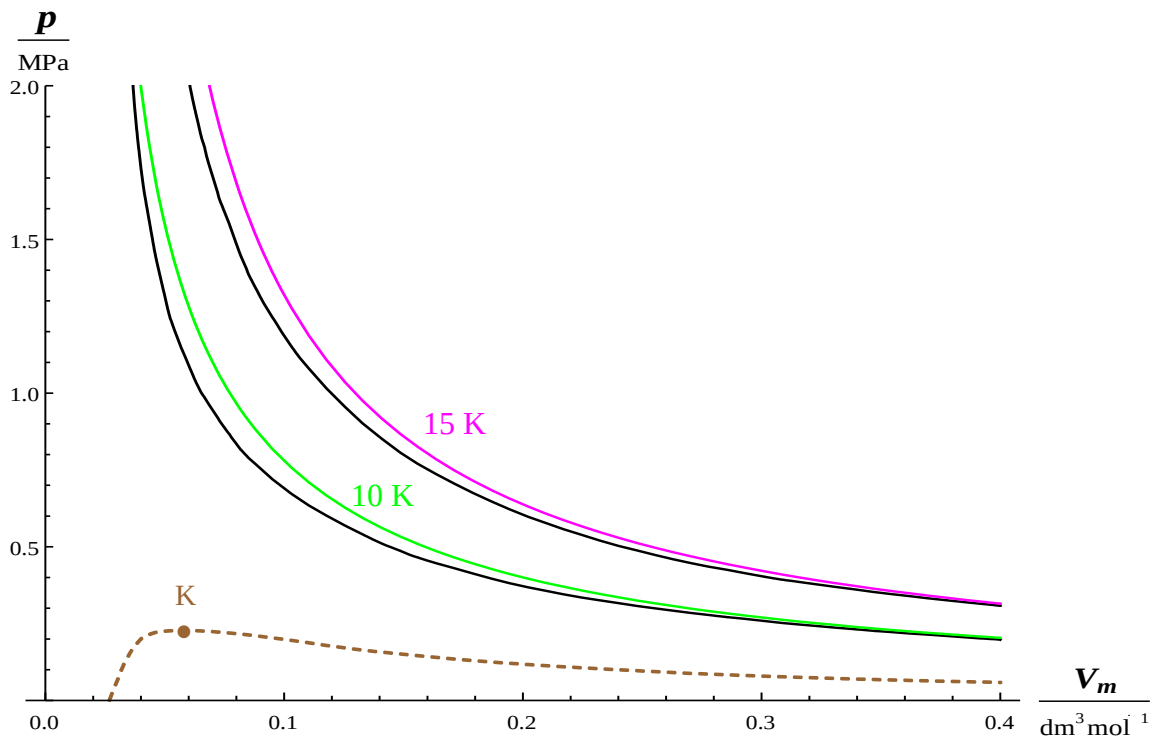


Obr. 2.45: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

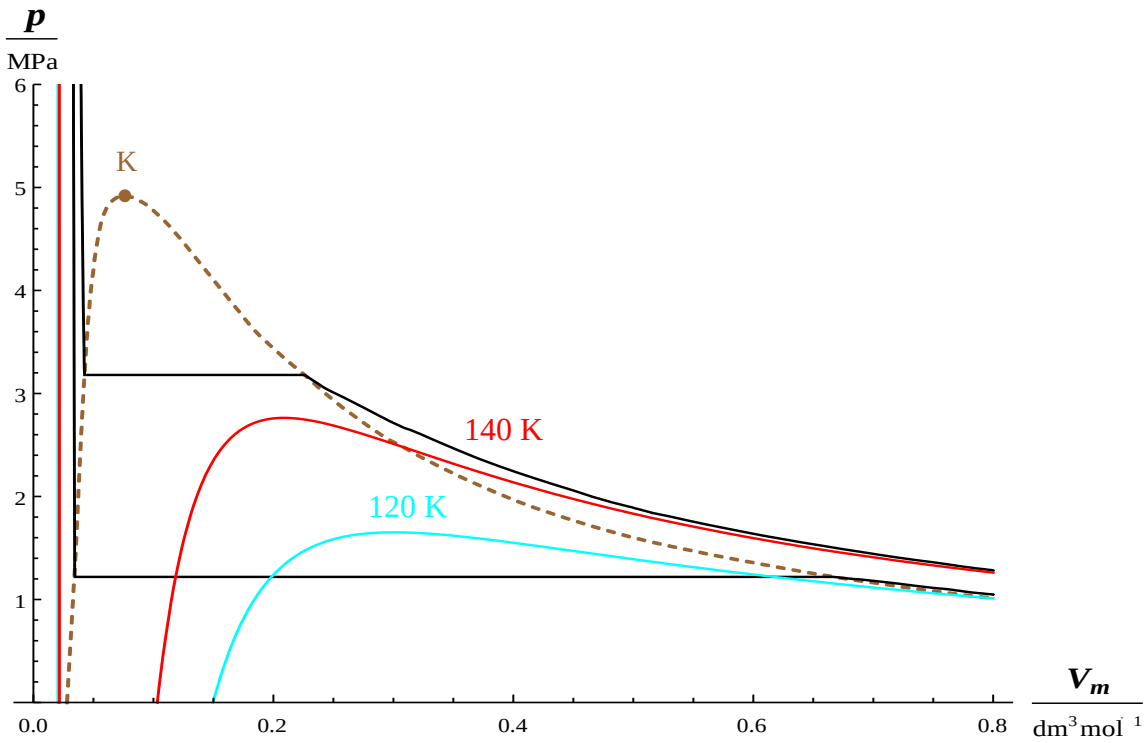


Obr. 2.46: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

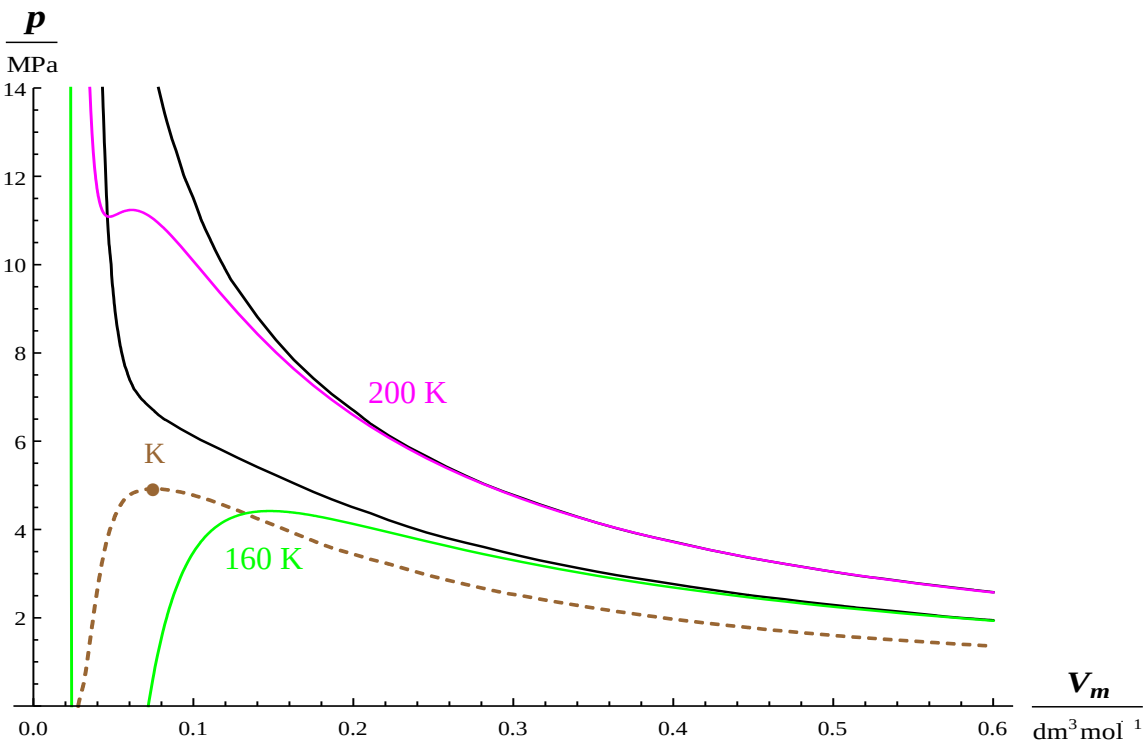


Obr. 2.47: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

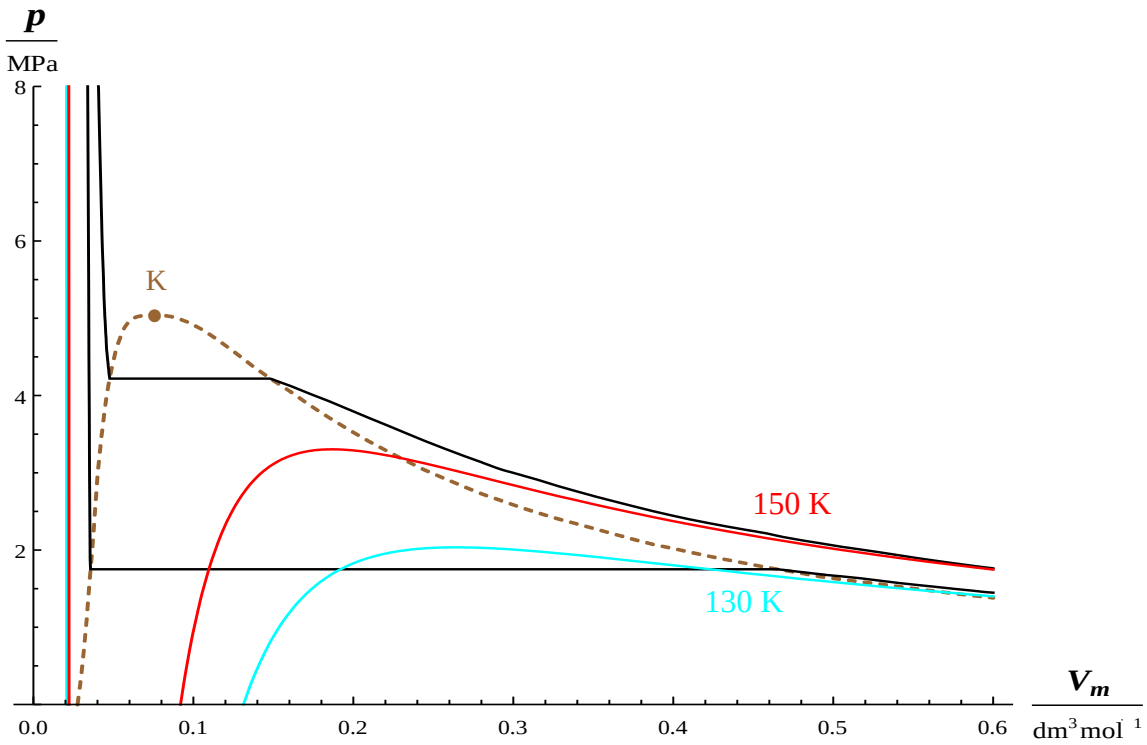


Obr. 2.48: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

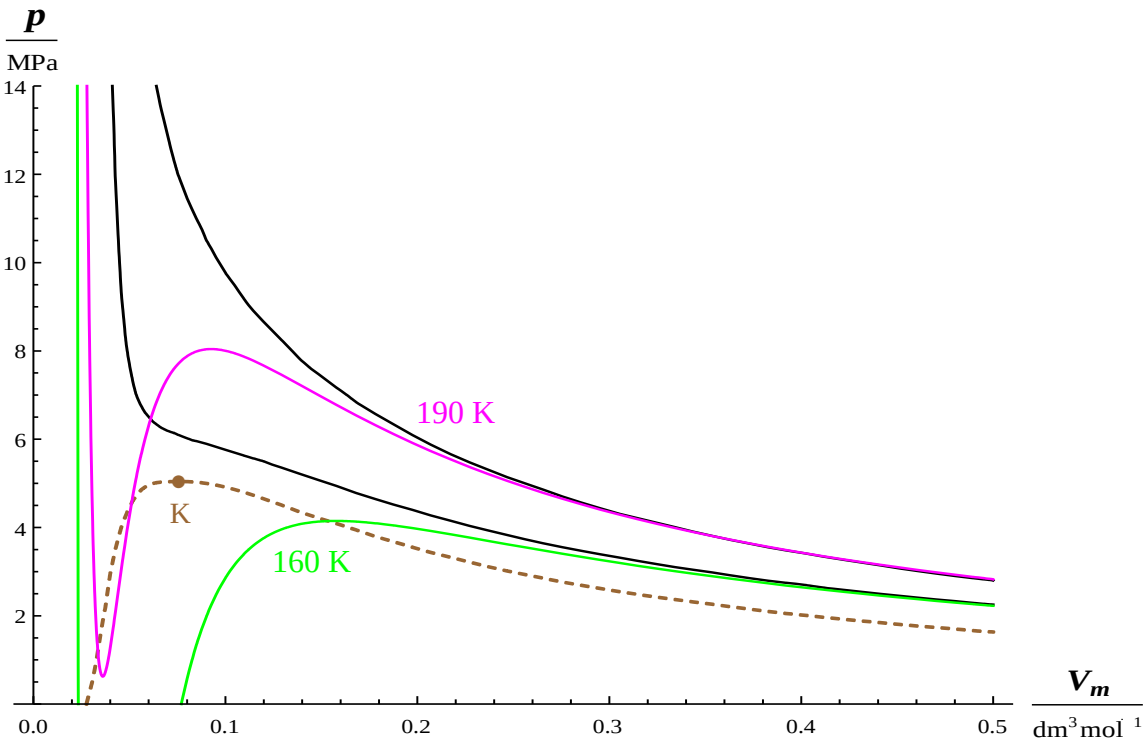


Obr. 2.49: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.50: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.51: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Je zřejmé, že Berthelotova rovnice je použitelná jen v omezeném oboru hodnot objemů a tlaků. Pro zvolené plyny dává v podkritické oblasti dobré výsledky jen pro tlak menší než dvě třetiny kritické hodnoty. Pro nadkritické teploty vyhovuje jen pro tlaky menší, než je kritická hodnota. S rostoucí teplotou se oblast použití Berthelotovy rovnice zvyšuje.

Největší odchylky vypočtených izoterm od skutečných jsou u butanu (obr. 2.32 a 2.33), u propanu (obr. 2.38 a 2.39) a u helia (obr. 2.46 a 2.47).

2.3.4 Redlichova-Kwongova stavová rovnice

Za nejpřesnější dvouparametrovou stavovou rovnici považujeme rovnici navrženou v roce 1948 Redlichem a Kwongem, kde kromě závislosti příspěvku přitažlivých sil na teplotě je mírně upravena i závislost na objemu:

$$\left(p + \frac{k}{\sqrt{T}\, V_m \left(V_m + l \right)} \right) \cdot \left(V_m - l \right) = RT \ . \tag{2.14}$$

Uvádí se, že tato rovnice vystihuje skutečný vztah mezi stavovými veličinami lépe, než řada víceparametrových stavových rovnic, a považuje se za nejpřesnější stavovou rovnici se dvěma konstantami. Konstanty k a l se určují postupnými aproximacemi z naměřených dat (tab. 2.4).

Látka	k (dm^6 MPa K$^{1/2}$ mol^{-2})	l (dm^3 mol^{-1})
Butan	29,0160	0,080680
Amoniak	8,7808	0,026232
Vodík	0,14333	0,018482
Propan	18,3020	0,062723
Oxid uhličitý	6,4597	0,029677
Dusík	1,5551	0,026738
Oxid uhelnatý	1,7208	0,027394
Helium	0,0079905	0,016450
Argon	1,6786	0,022062
Kyslík	1,7411	0,022082

Tab. 2.4: Experimentálně určené konstanty pro Redlichovu-Kwongovu rovnici pro vybrané plyny
(Zpracována podle [4])

Tyto konstanty je také možno určit z podmínek platných v kritickém bodě. Vztahy pro tyto konstanty jsou

$$k = \frac{1}{9 \cdot \sqrt[3]{2} - 1} \cdot \frac{R^2 \sqrt{T_k^5}}{p_k} = 0,4278 \, \frac{R^2 \sqrt{T_k^5}}{p_k} \tag{2.15a}$$

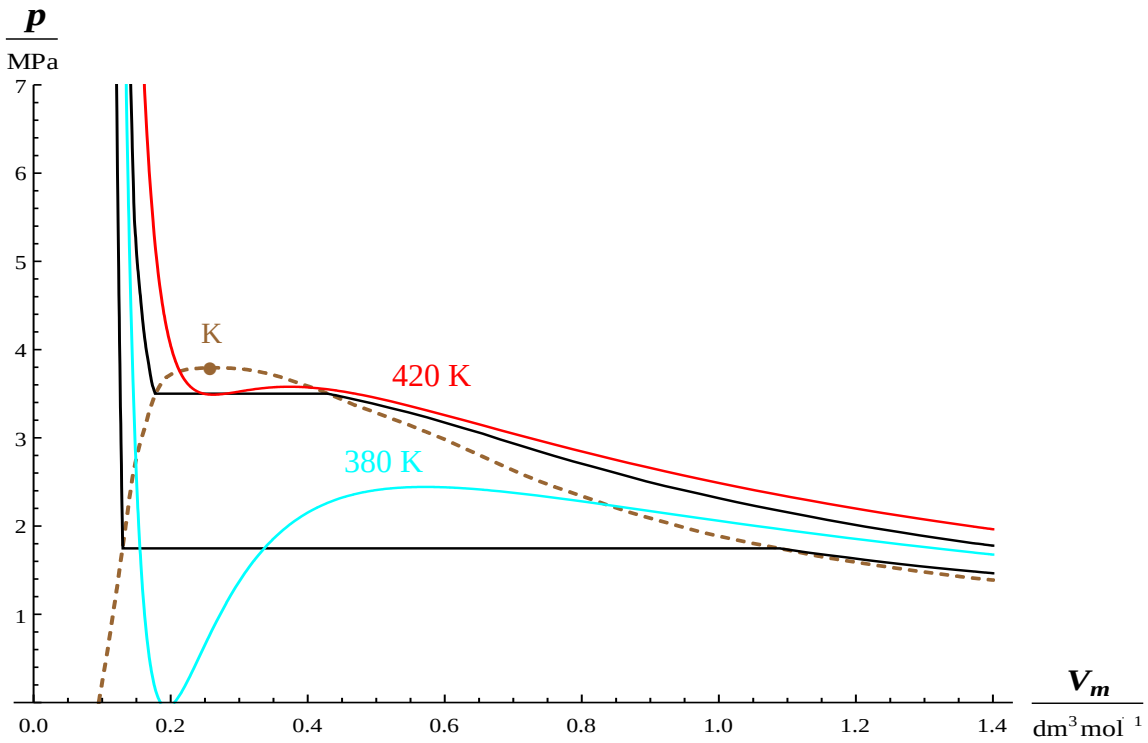
$$l = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \cdot \frac{RT_k}{p_k} = 0,0867 \, \frac{RT_k}{p_k} \tag{2.15b}$$

Pro Redlichovu-Kwongovu rovnici vychází hodnota kompresibilitního faktoru $z_k = \frac{1}{3}$. Tato hodnota je blíže skutečnosti než u van der Waalsovy rovnice.

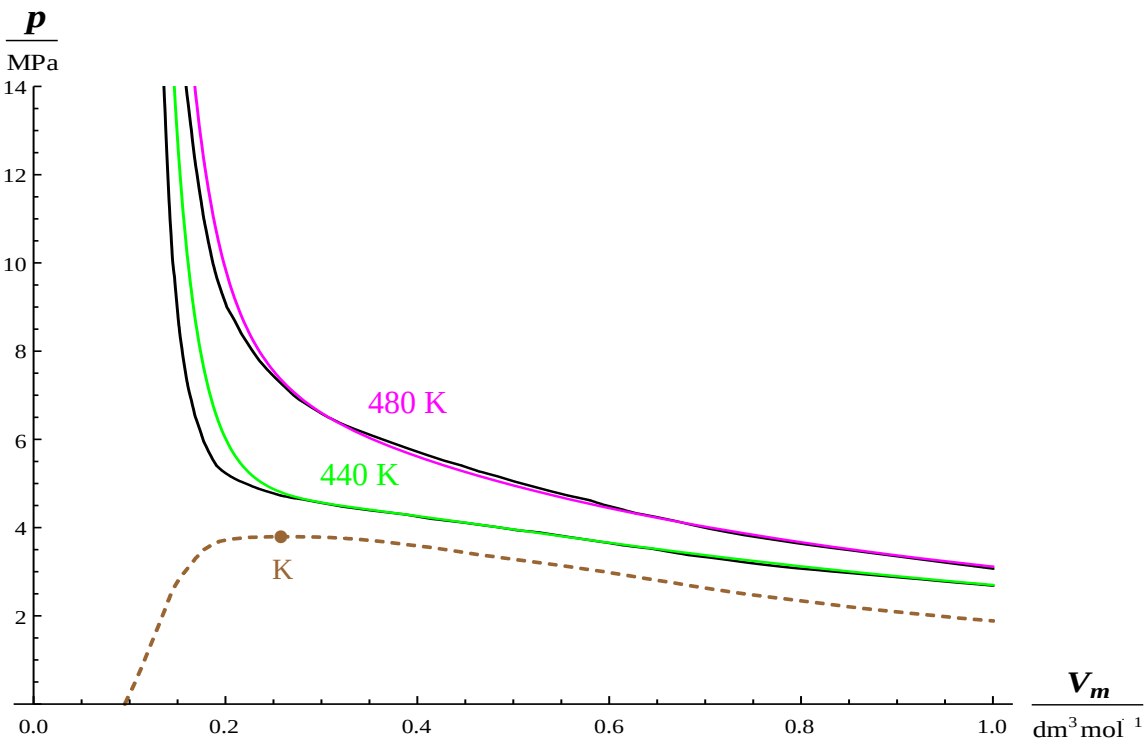
(Zpracováno podle [17] a [24])

Následující grafy ukazují srovnání výsledků získaných dle vztahu (2.14) s experimentálními údaji:

Butan

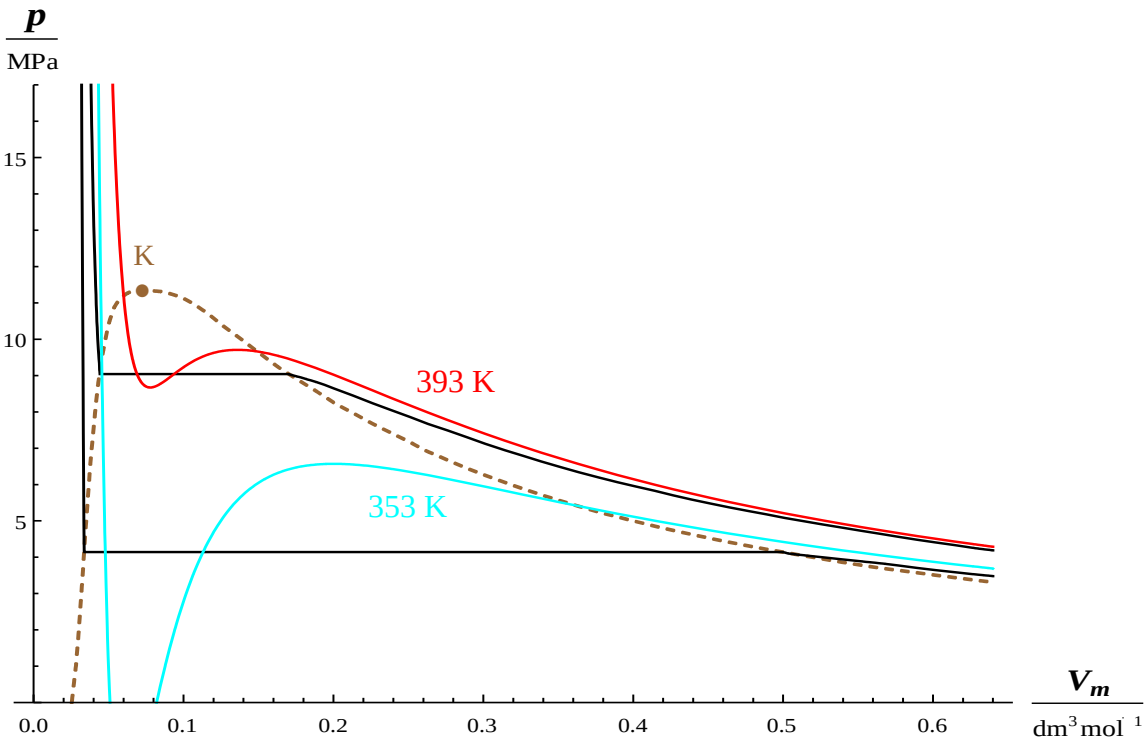


Obr. 2.52: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

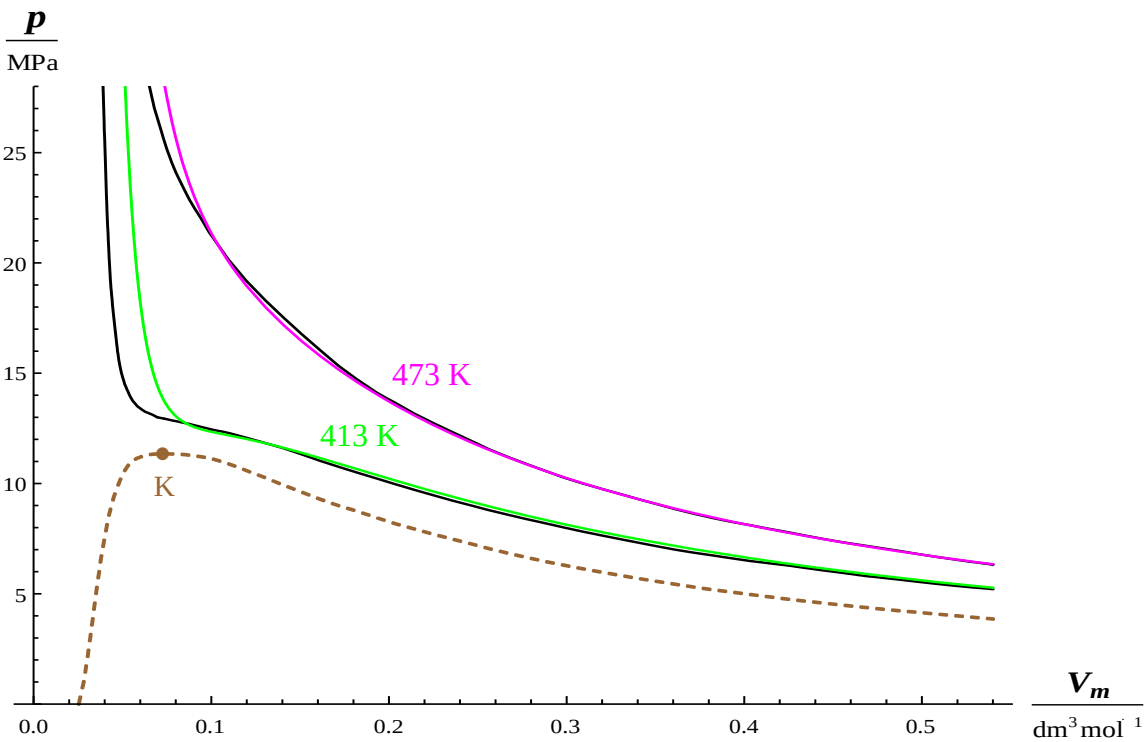


Obr. 2.53: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

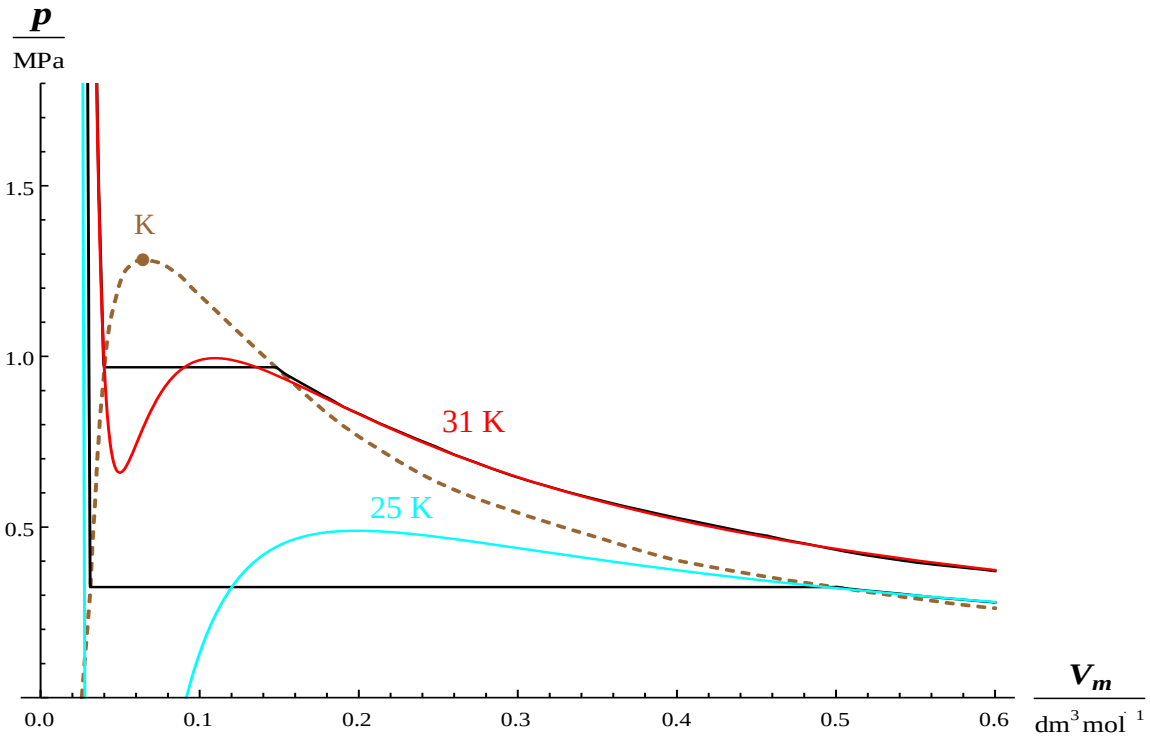


Obr. 2.54: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

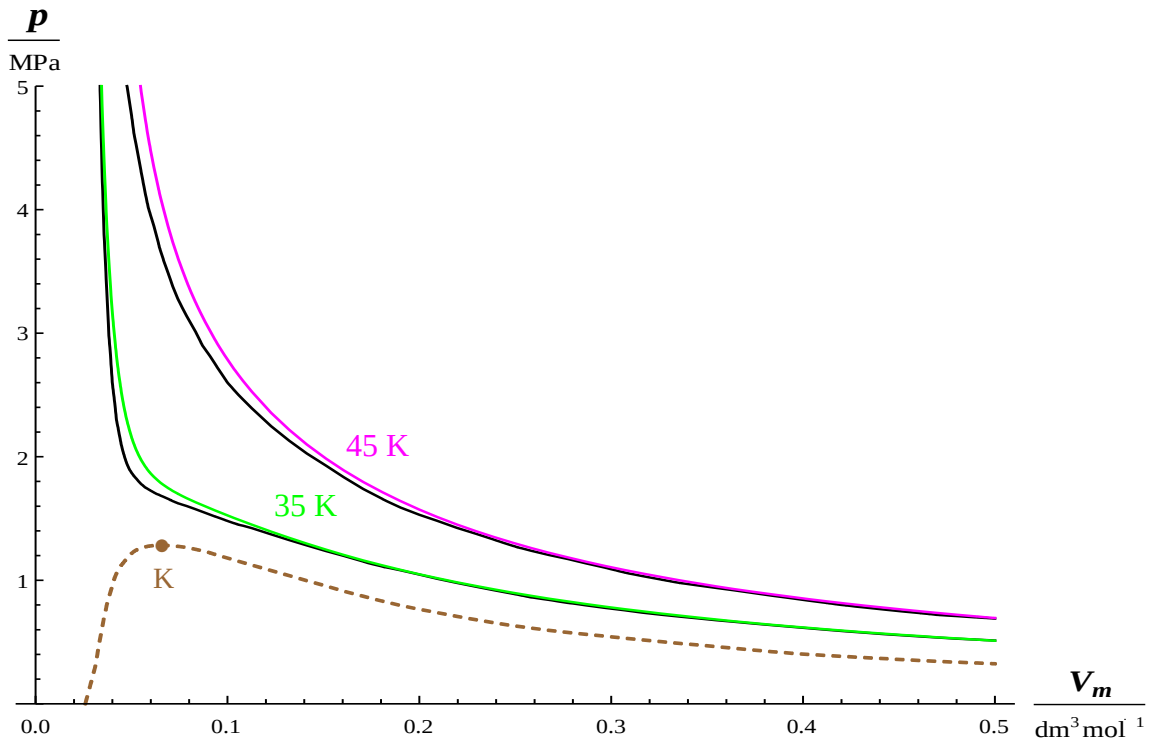


Obr. 2.55: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

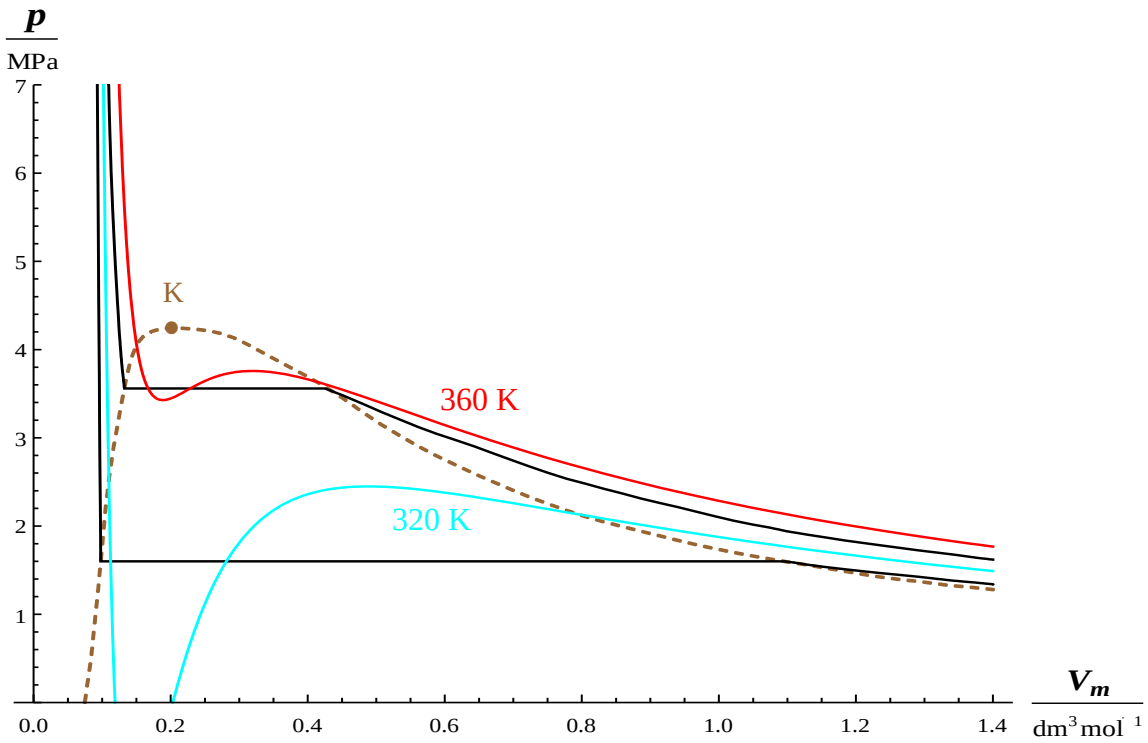


Obr. 2.56: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

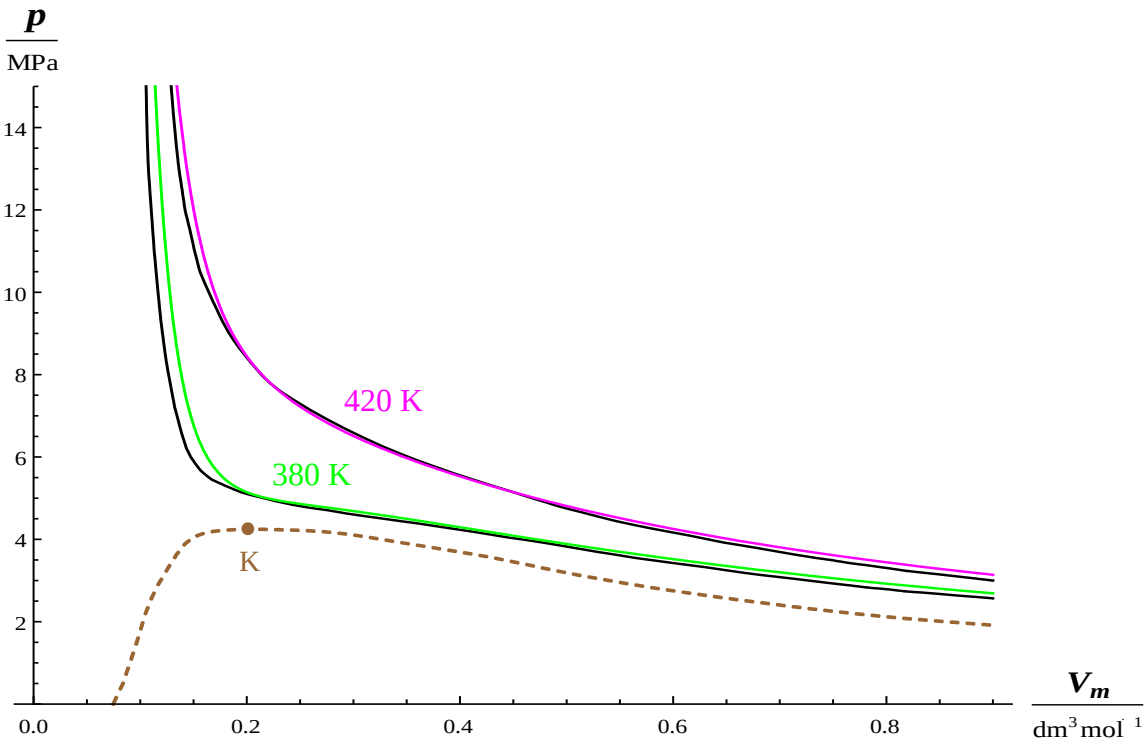


Obr. 2.57: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

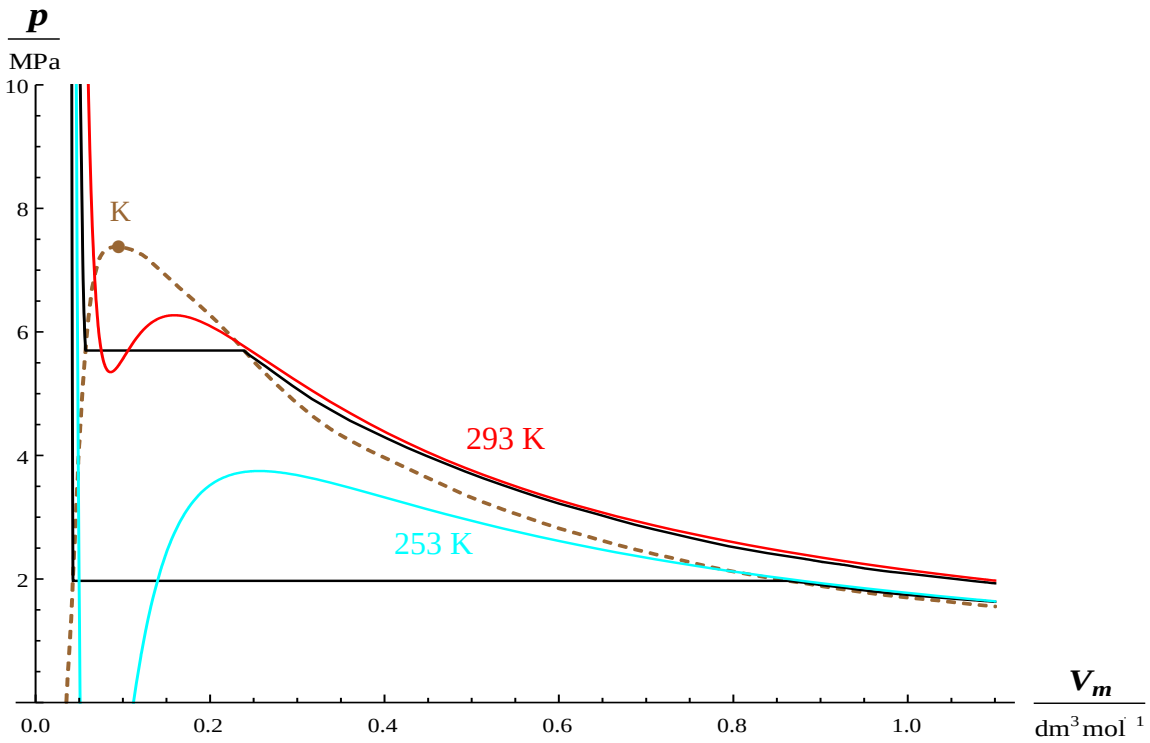


Obr. 2.58: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

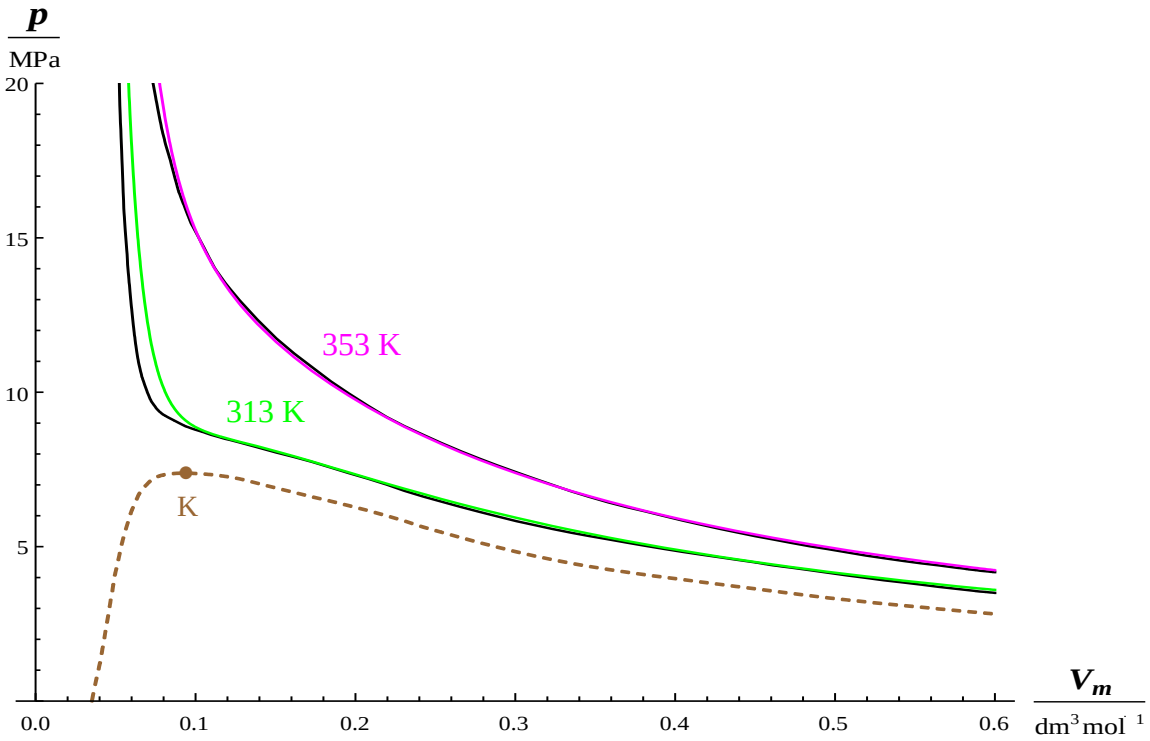


Obr. 2.59: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

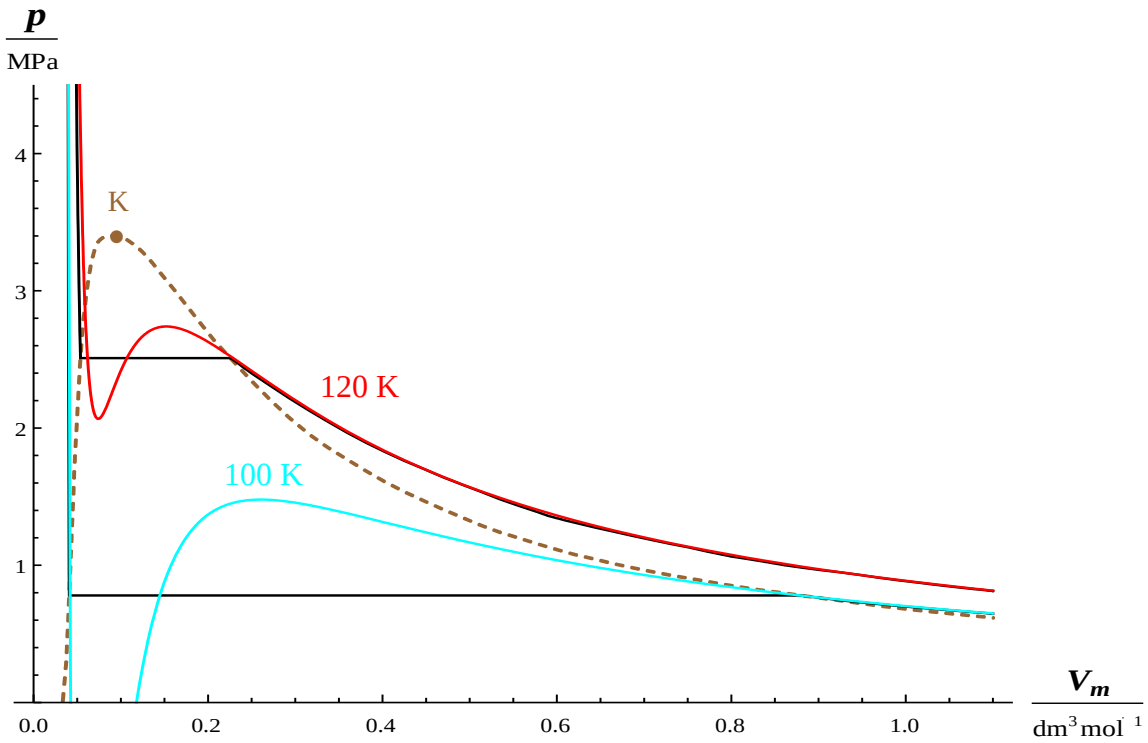


Obr. 2.60: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

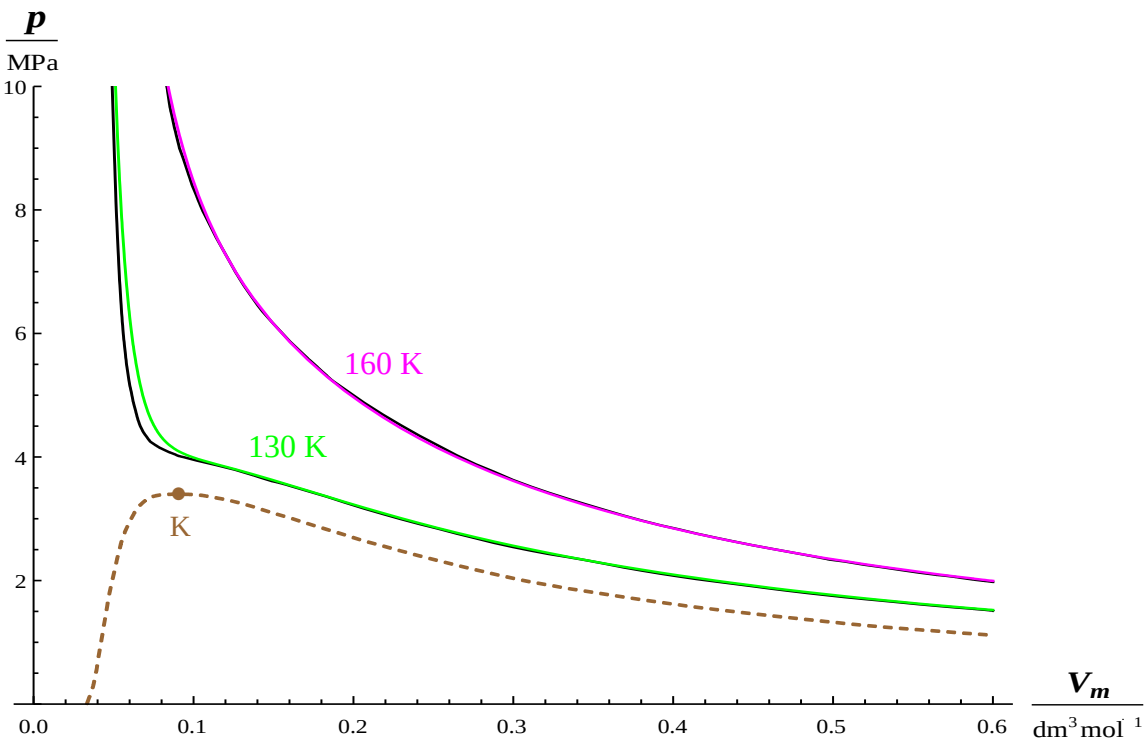


Obr. 2.61: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

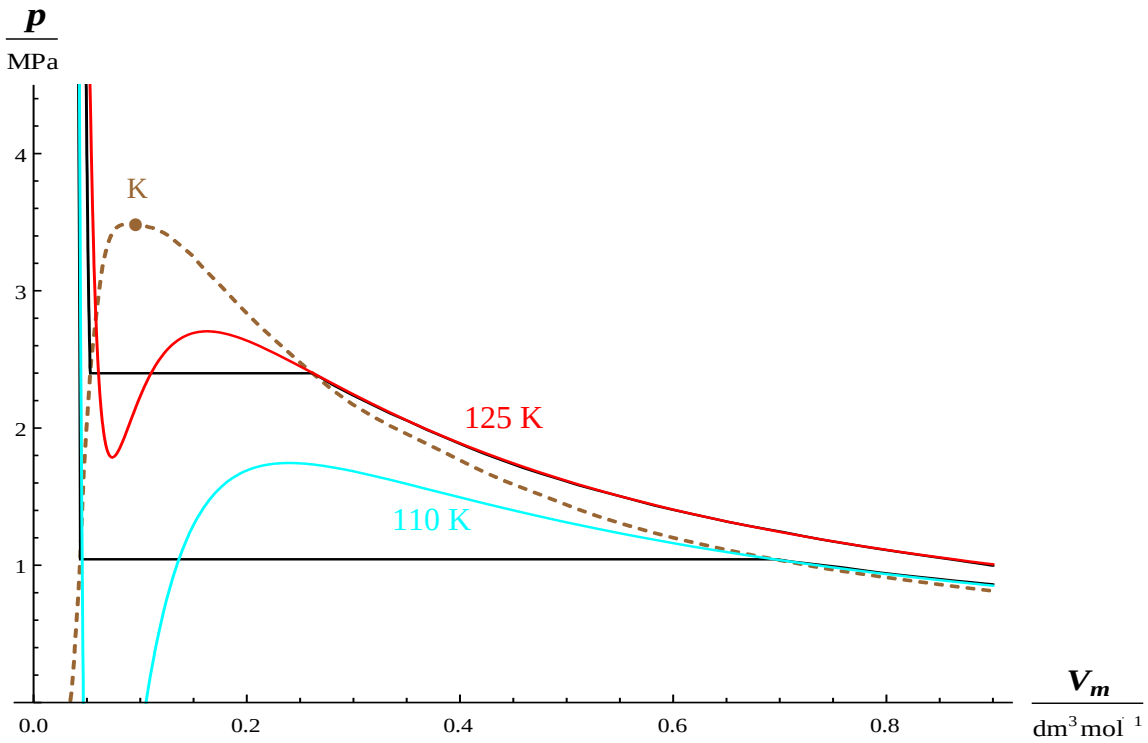


Obr. 2.62: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

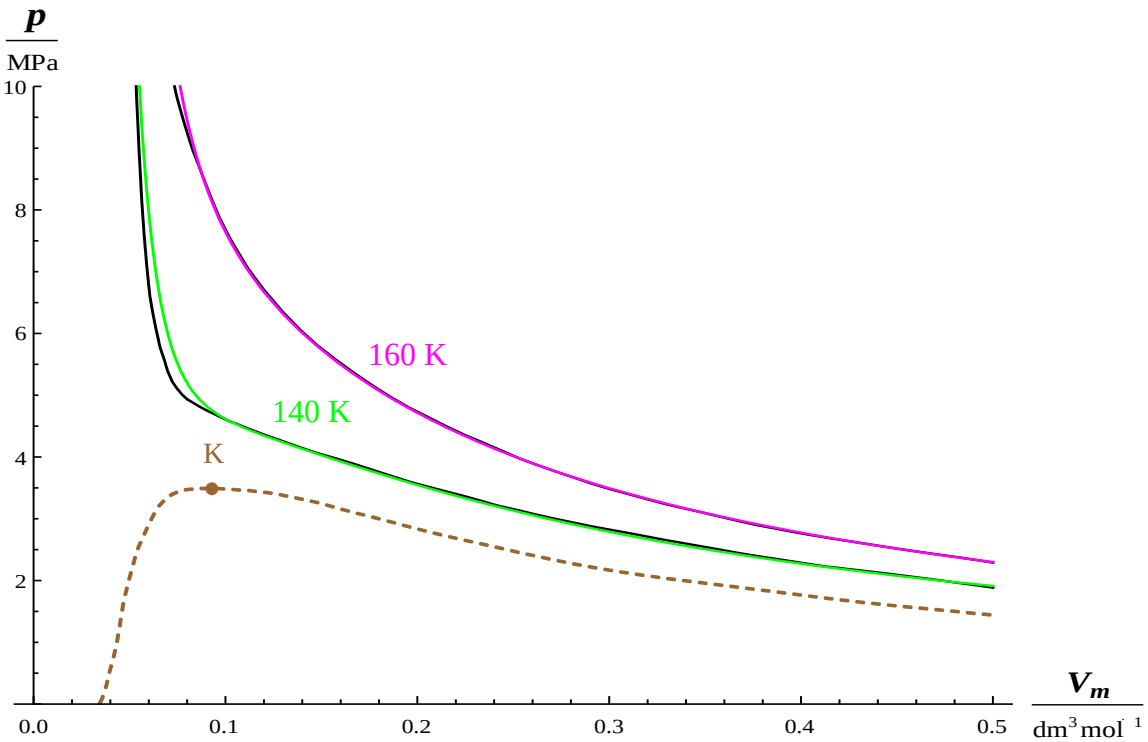


Obr. 2.63: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

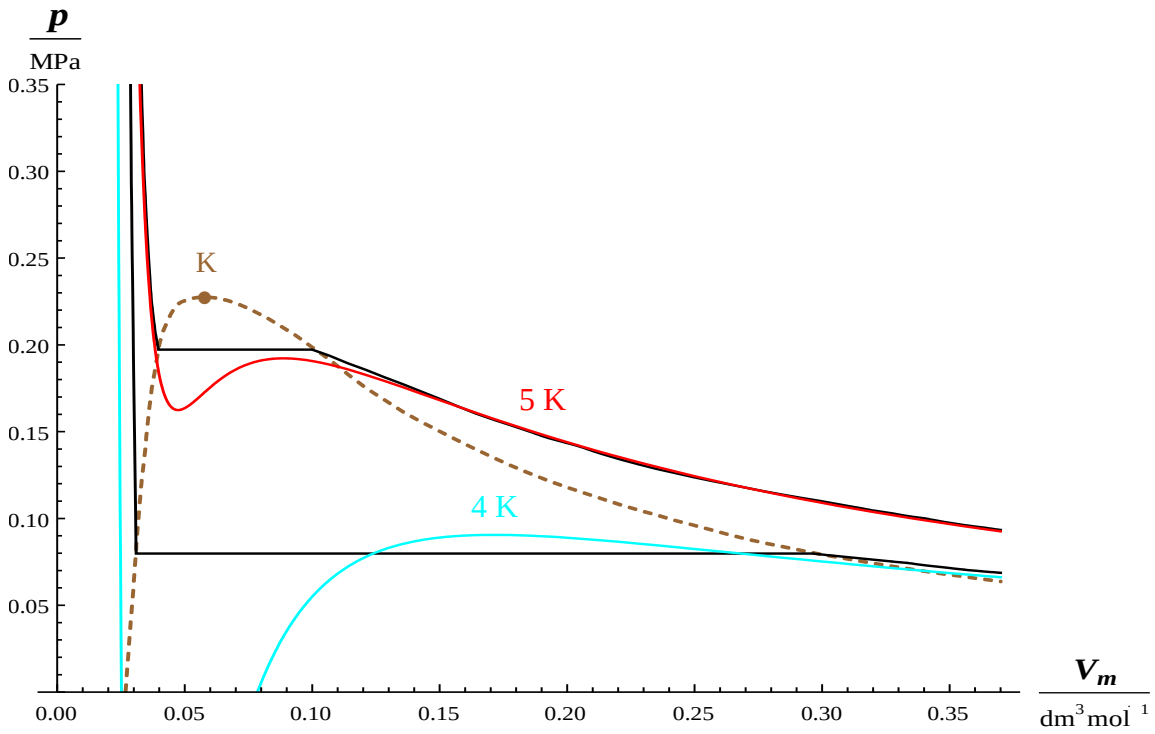


Obr. 2.64: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

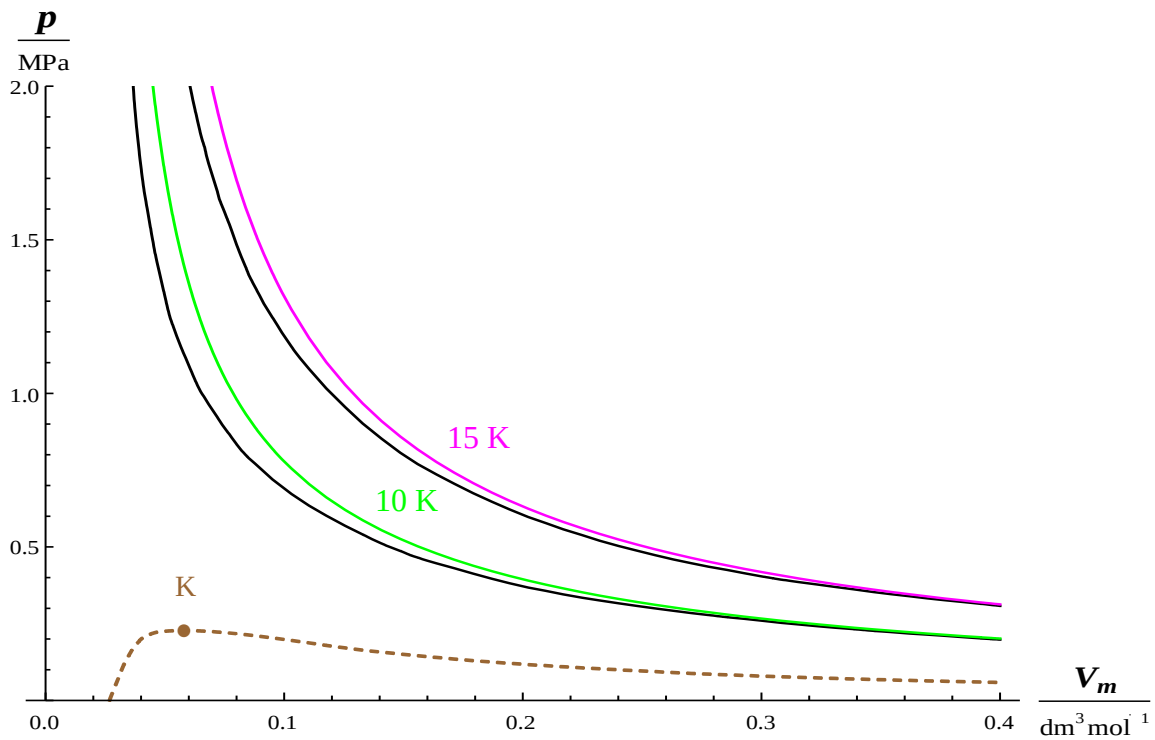


Obr. 2.65: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

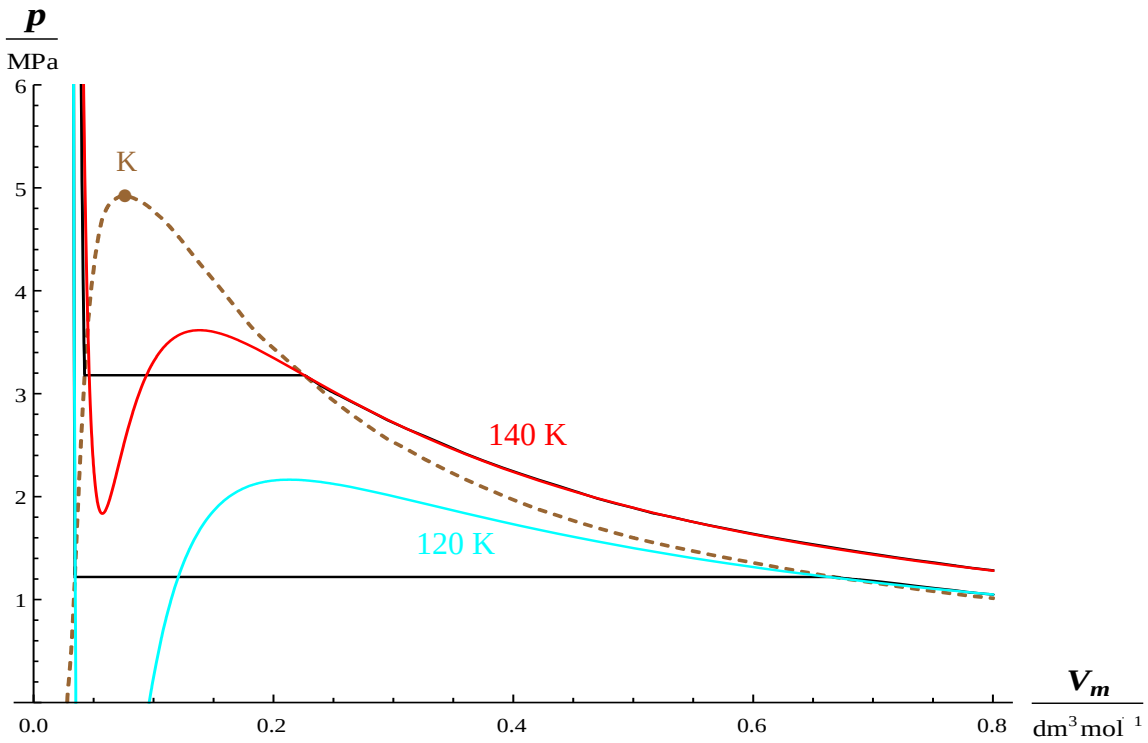


Obr. 2.66: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

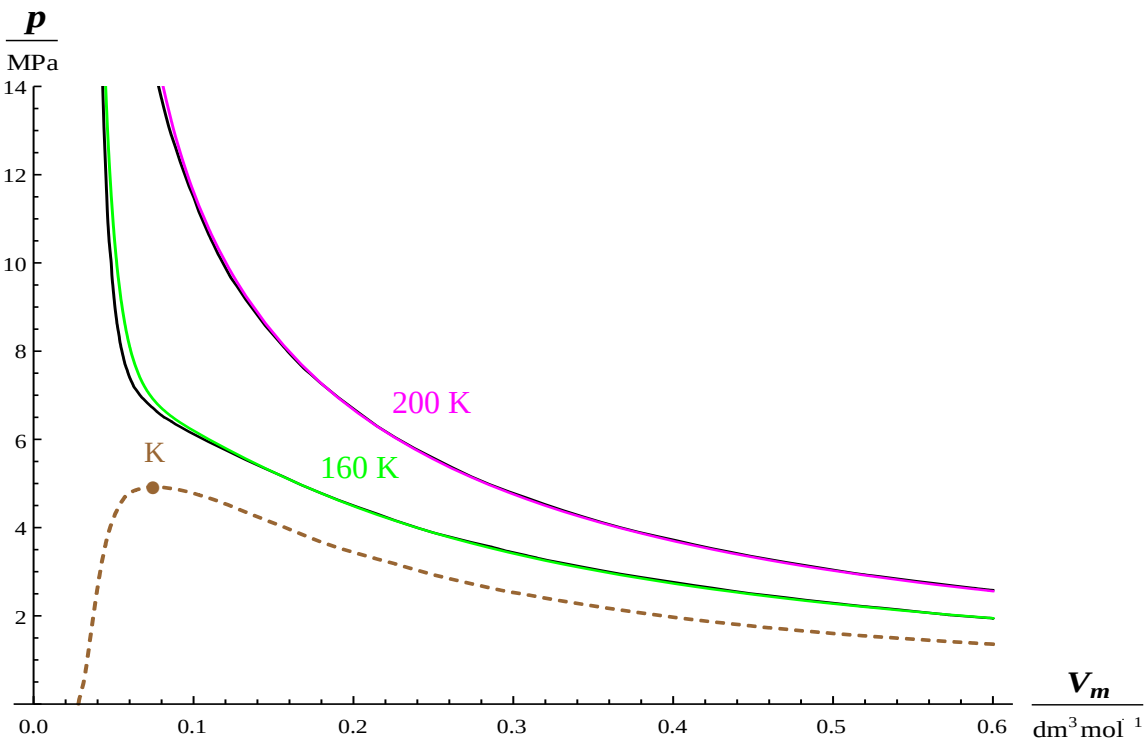


Obr. 2.67: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

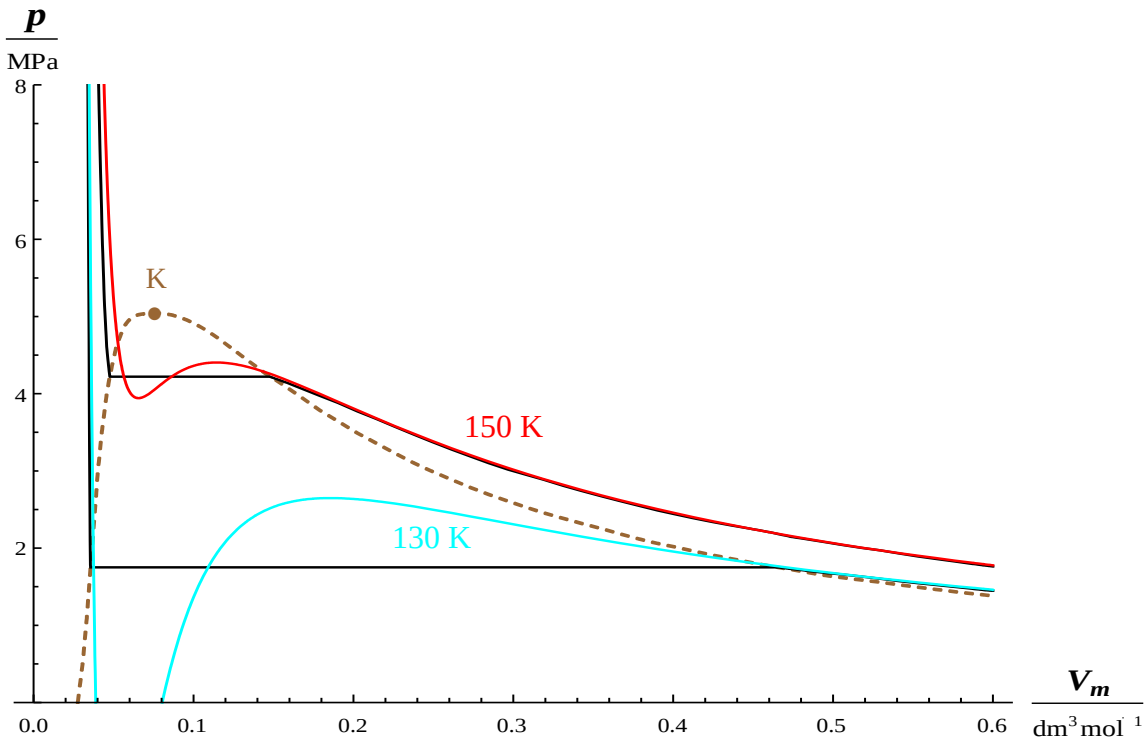


Obr. 2.68: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

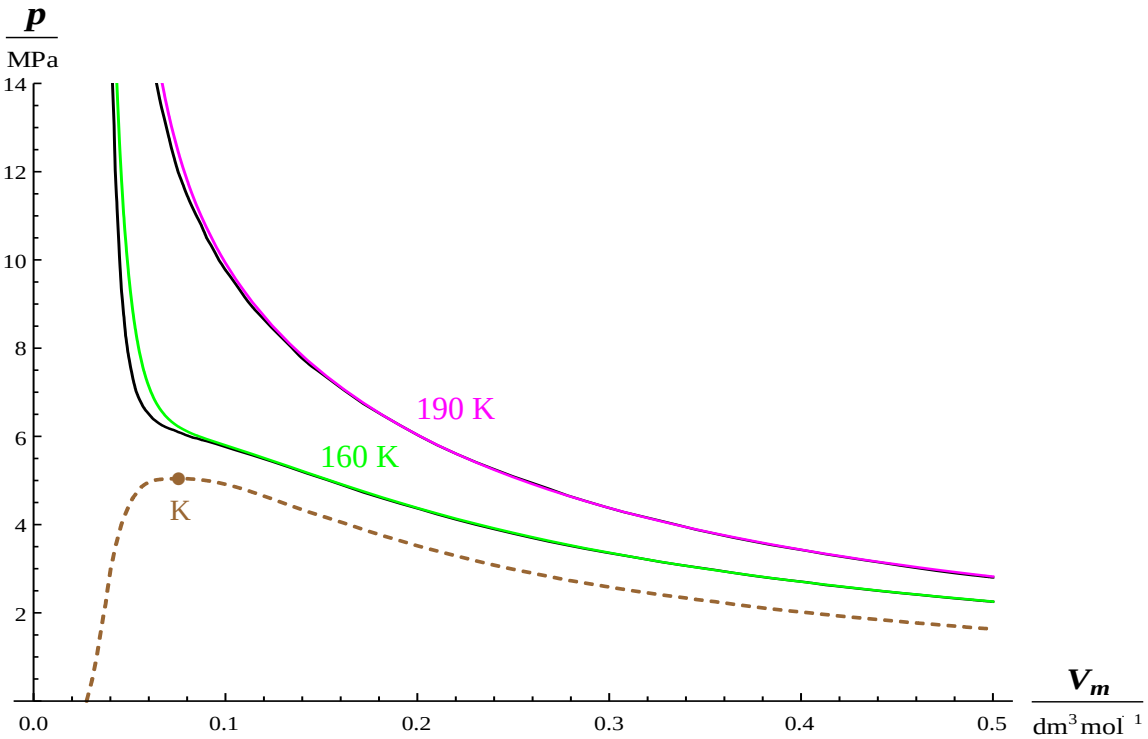


Obr. 2.69: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.70: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.71: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Redlichova-Kwongova rovnice popisuje stavové chování zvolených plynů poměrně přesně. Pro podkritické izotermy je nejpřesnější v oblasti nenasycené páry. V oblasti mokré páry jsou pomyslné úsečky daleko méně posunuty k vyšším objemům popř. tlakům.

Pro nadkritické izotermy dává pro hodnoty objemu vyšší, než je objem kritický, velice dobré výsledky. Při nižším objemu se začínají projevovat viditelné odchylky (nevyhovuje pro velké tlaky).

Také pro tuto rovnici se přesnost zvětšuje s rostoucí teplotou. Je možné ji použít ještě ve větším rozmezí tlaků a teplot než van der Waalsovu rovnici.

Největší odchylky jsou patrné opět u butanu (obr. 2.52 a 2.53), u amoniaku (obr. 2.54 a 2.55) a u propanu (obr. 2.58 a 2.59). U ostatních plynů je odklon vypočtených křivek od skutečných minimální.

2.3.5 Dietericiho stavová rovnice

Z rovnic se dvěma konstantami je poměrně přesná rovnice exponenciálního tvaru

$$p\ V_m - v\ e^{\frac{u}{RTV}} = RT\,. \tag{2.16}$$

Stejným postupem, jaký je uvedený v kapitole 2.3.2, dostaneme vztahy pro výpočet konstant (tab. 2.5)

$$u = \frac{4T_k^2R^2}{e^2P_k}, \qquad v = \frac{T_kR}{e^2P_k}. \tag{2.17}$$

Látka	u (dm^6 MPa mol^{-2})	v (dm^3 mol^{-1})
Butan	1,78197	0,126027
Amoniak	0,55231	0,040975
Vodík	0,031624	0,028869
Propan	1,20509	0,097974
Oxid uhličitý	0,46874	0,046342
Dusík	0,17529	0,041765
Oxid uhelnatý	0,18905	0,042790
Helium	0,00443928	0,025695
Argon	0,17300	0,034461
Kyslík	0,17732	0,034493

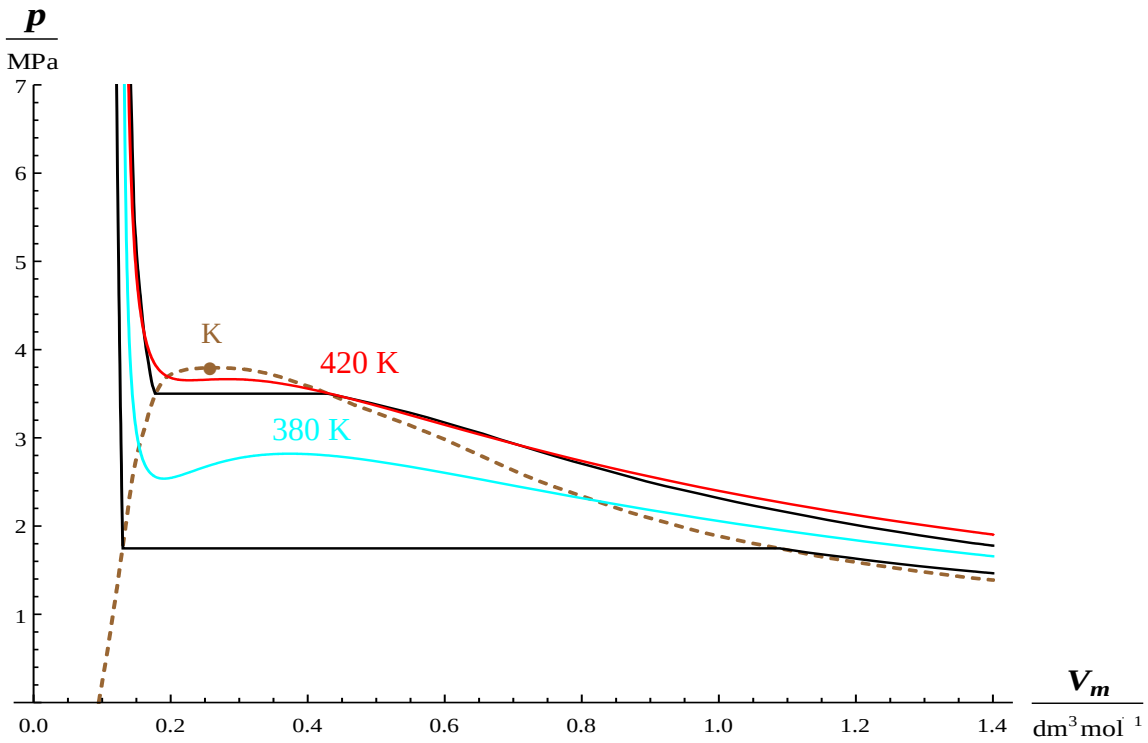
Tab. 2.5: Kostanty pro Dietericiho rovnici vypočtené dle vztahů (2.17) pro vybrané plyny (Zpracována podle [24])

Pro kompresibilitní faktor v kritickém bodě dostaneme hodnotu $z_k = \frac{2}{e^2} \doteq 0,2707$, což je mnohem přesnější než u Redlichovy-Kwongovy rovnice.

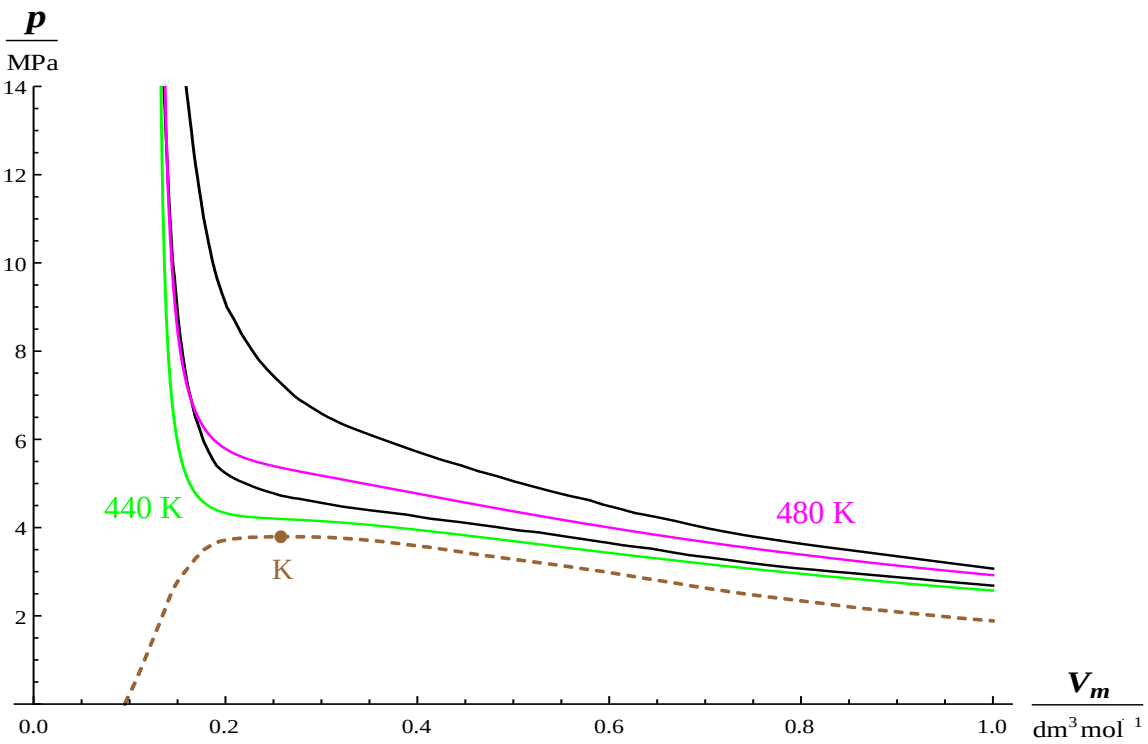
(Zpracováno podle [12] a [18])

Také zde srovnejme vypočtené křivky podle vztahu (2.16) s experimentálními:

Butan

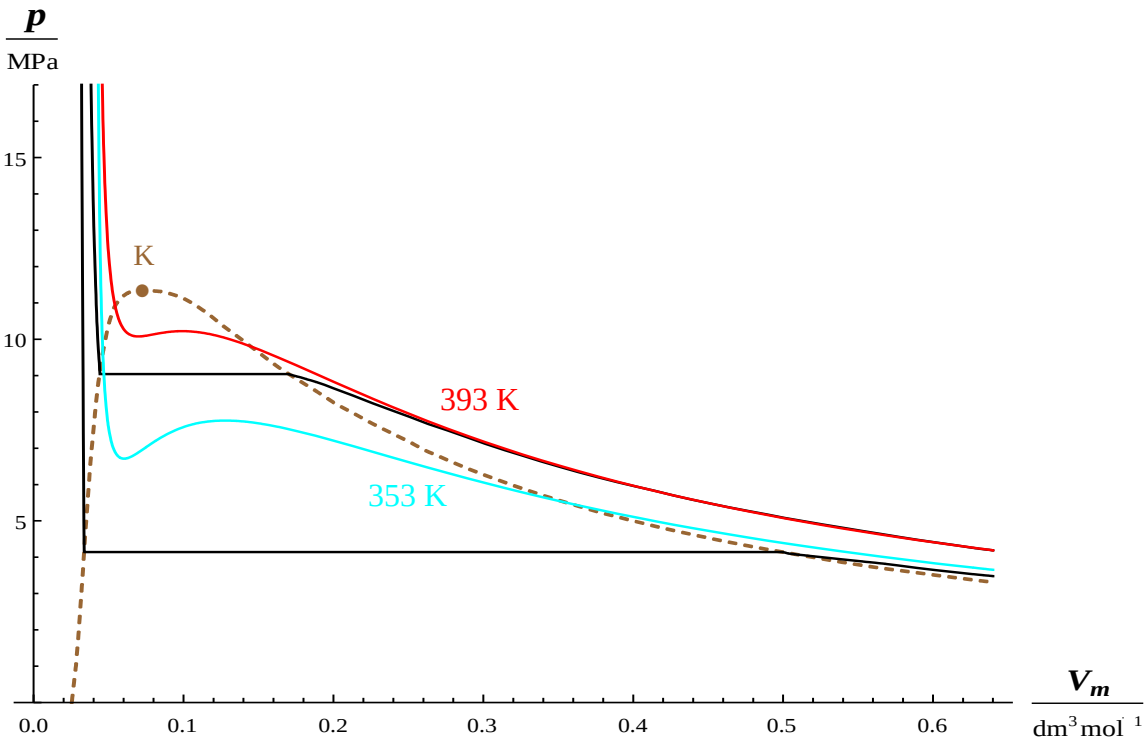


Obr. 2.72: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

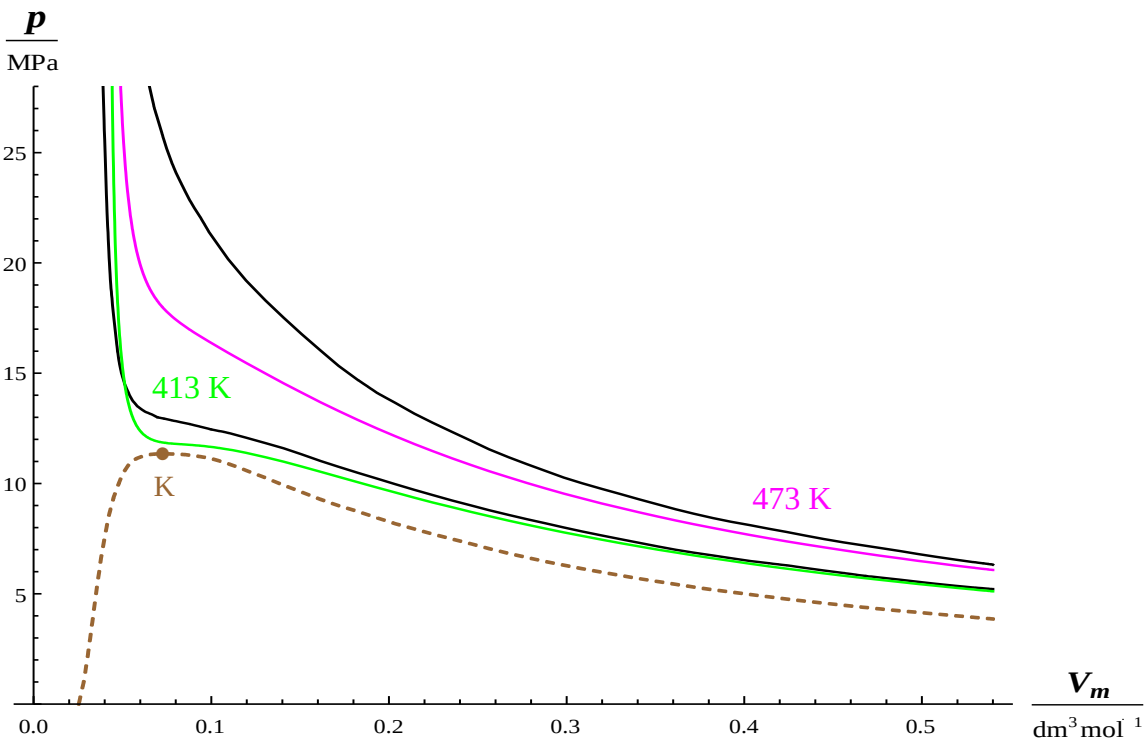


Obr. 2.73: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

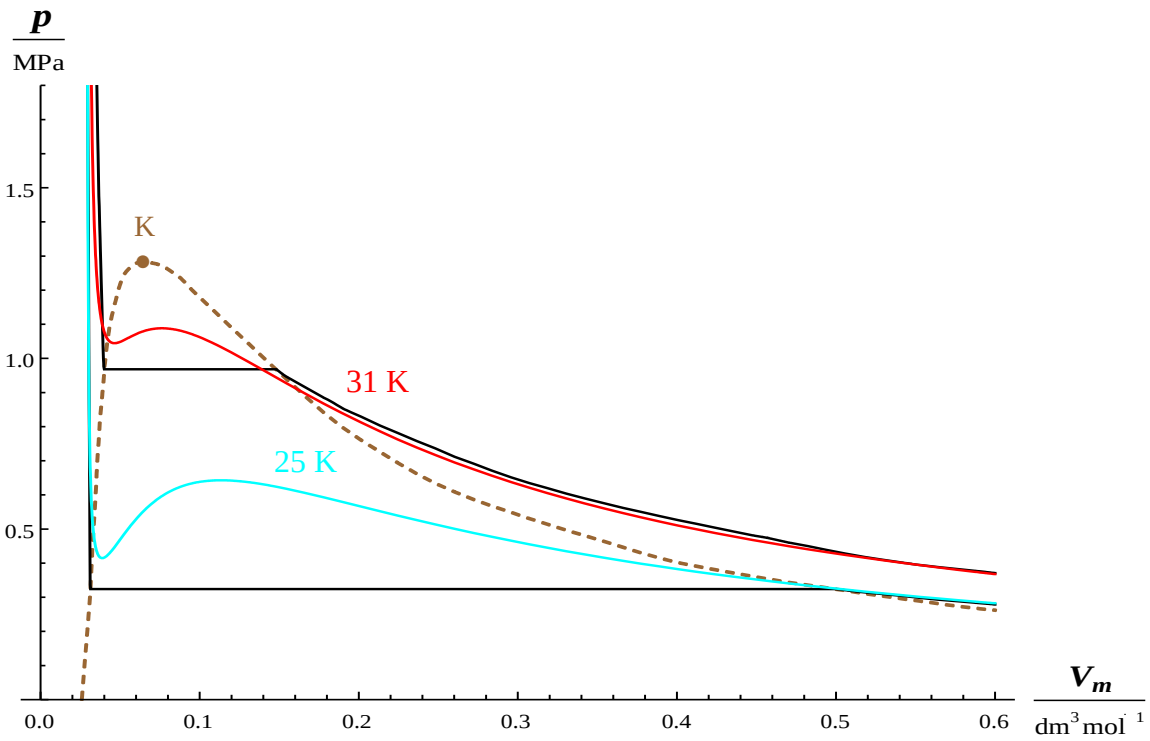


Obr. 2.74: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

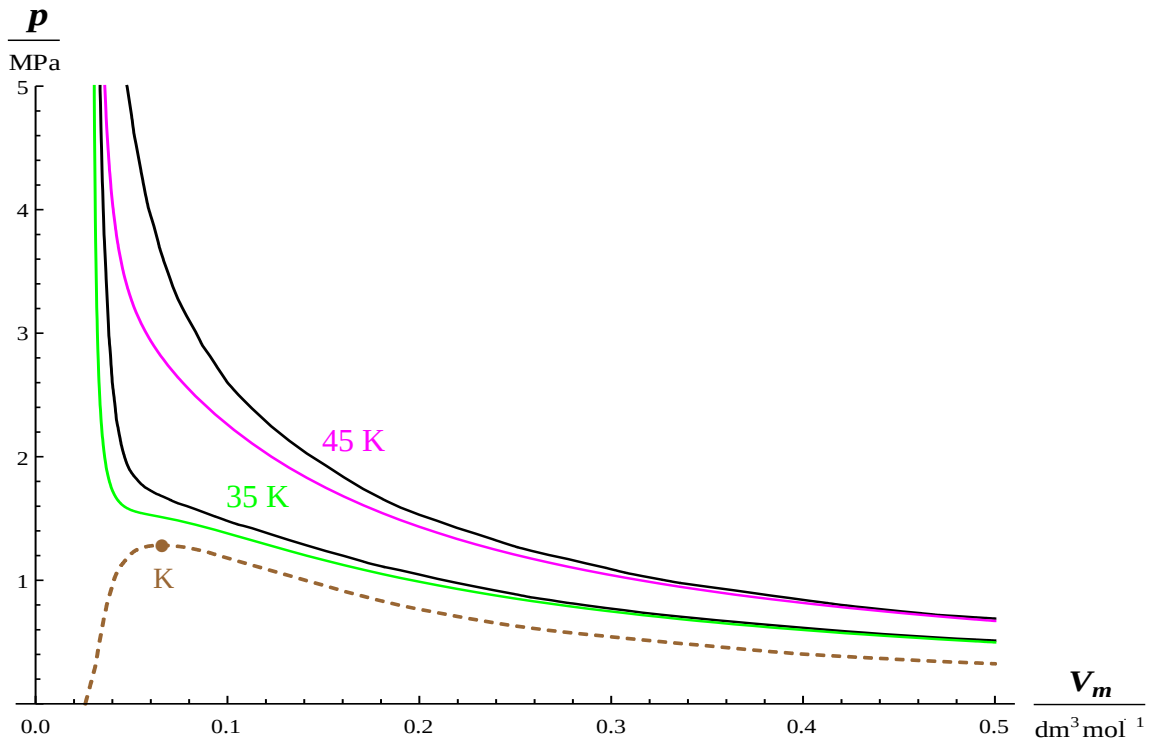


Obr. 2.75: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

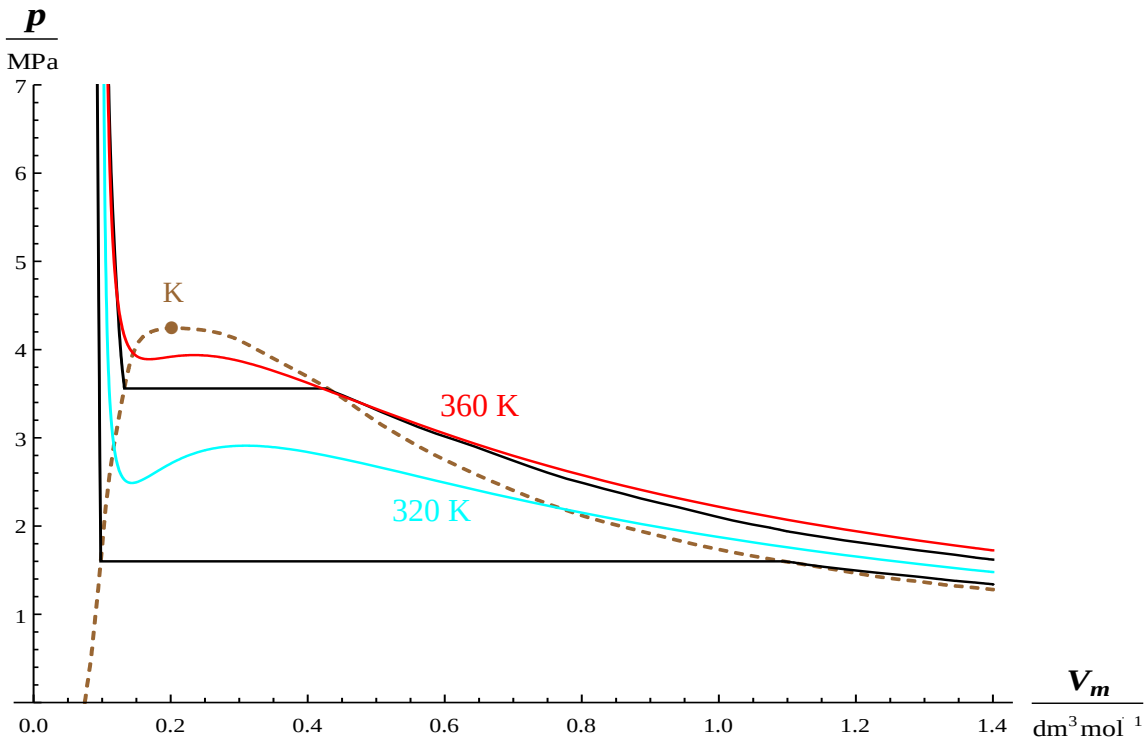


Obr. 2.76: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

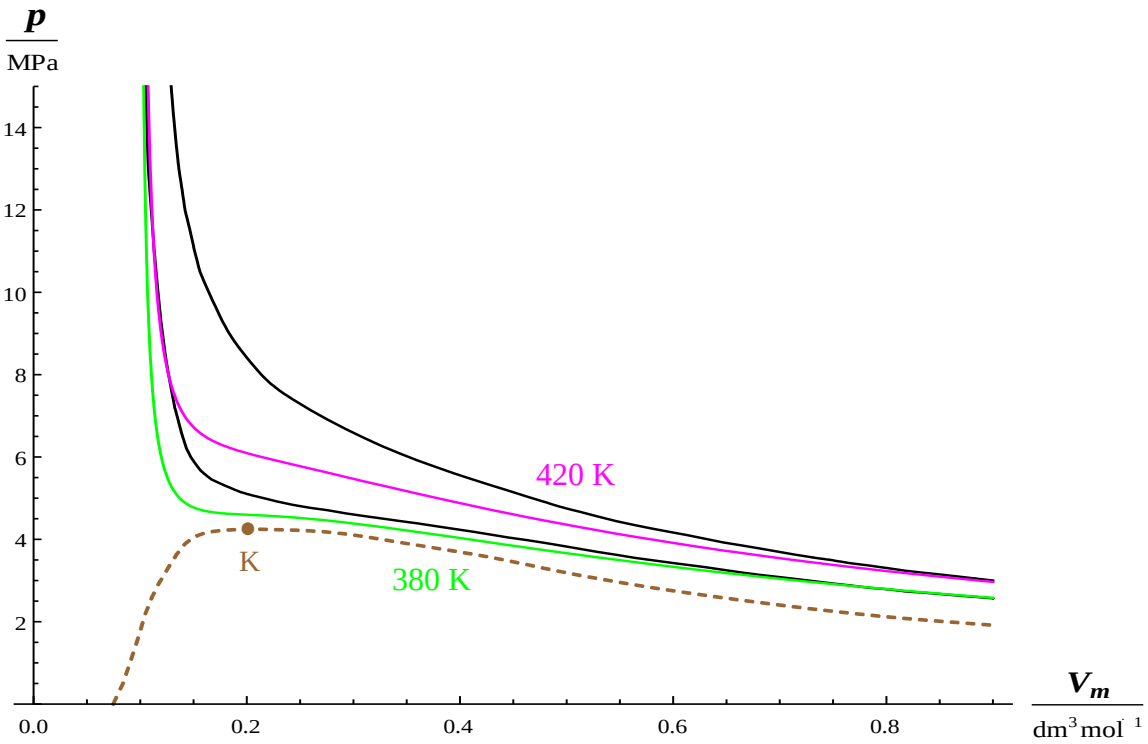


Obr. 2.77: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

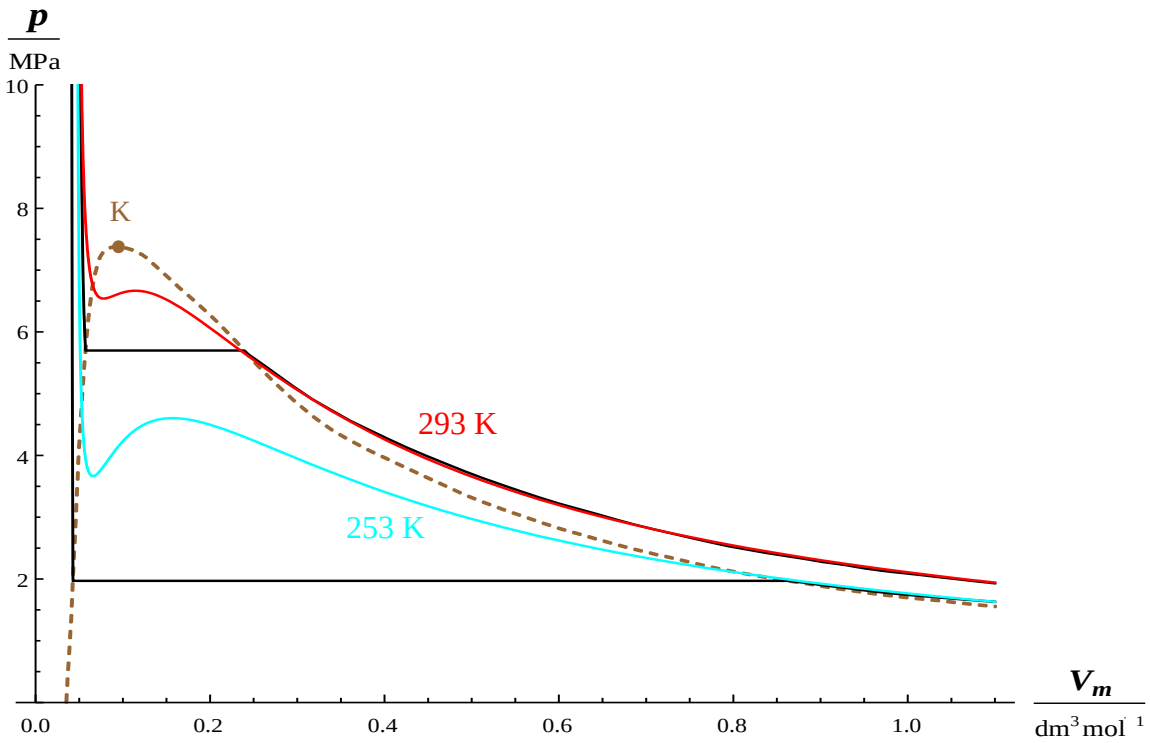


Obr. 2.78: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

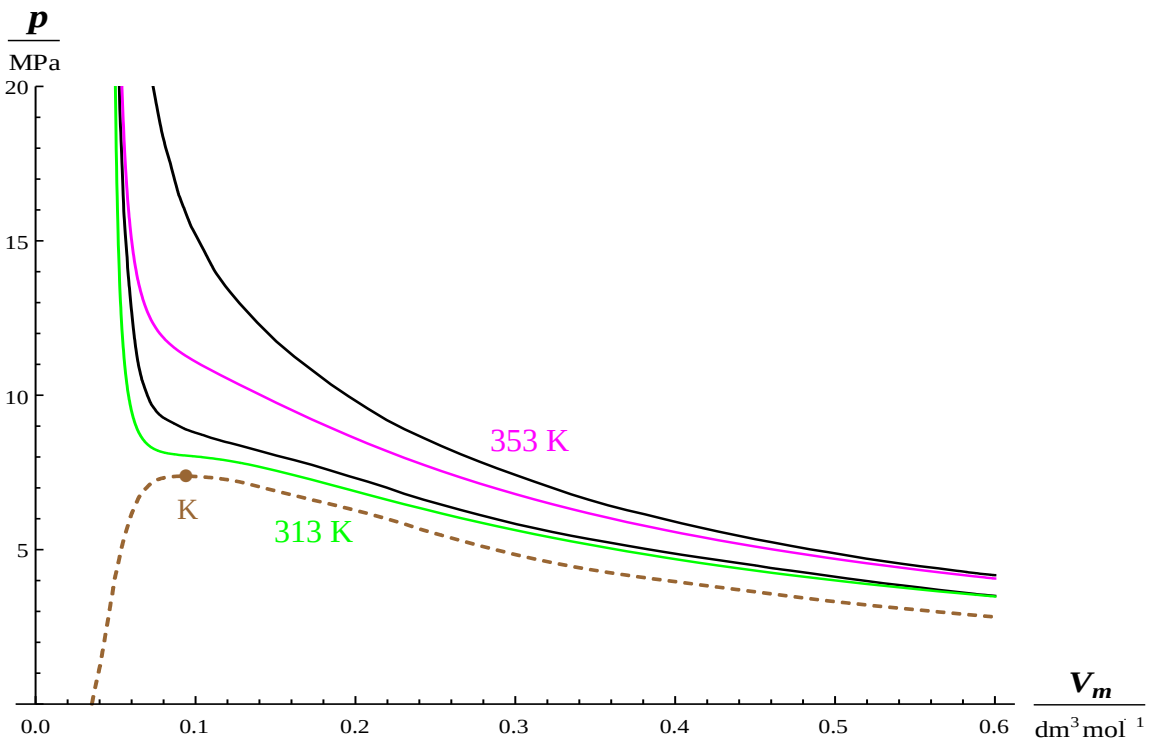


Obr. 2.79: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

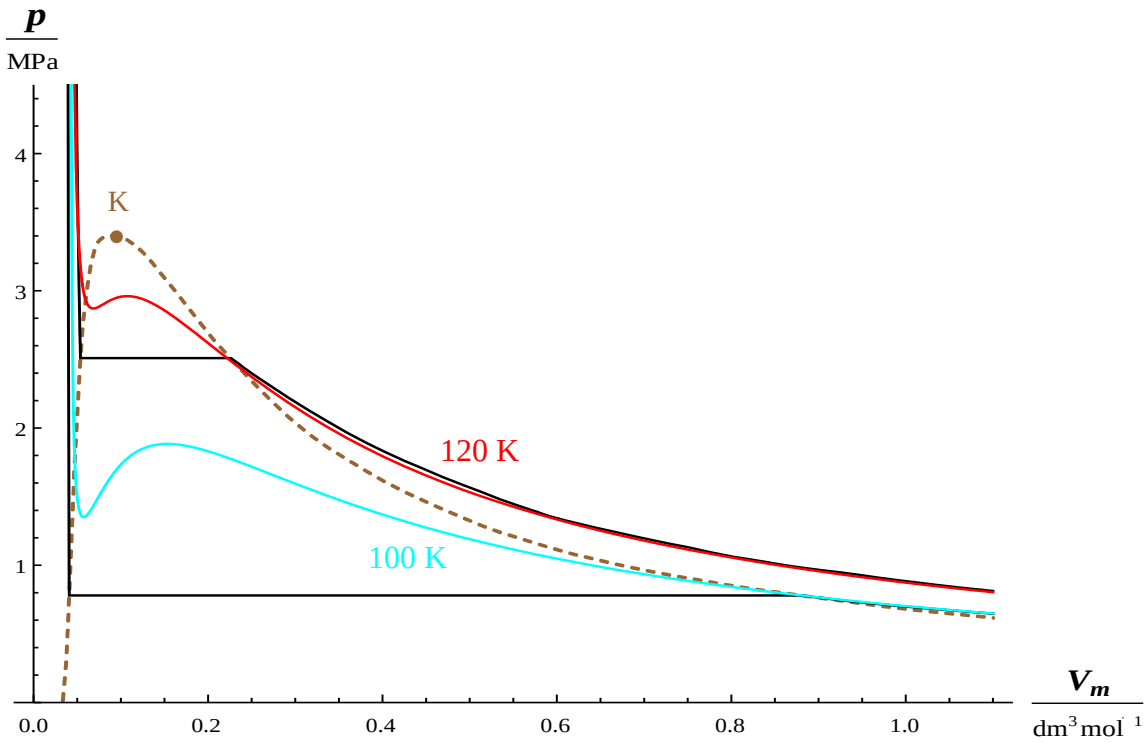


Obr. 2.80 Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

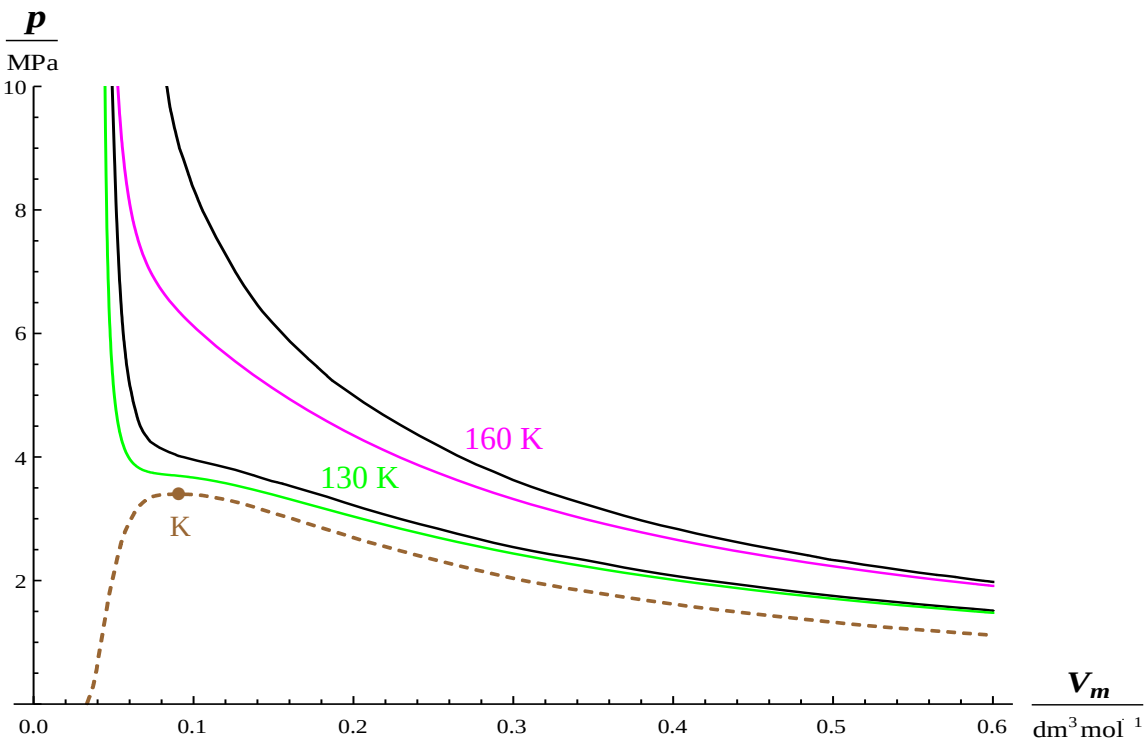


Obr. 2.81: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

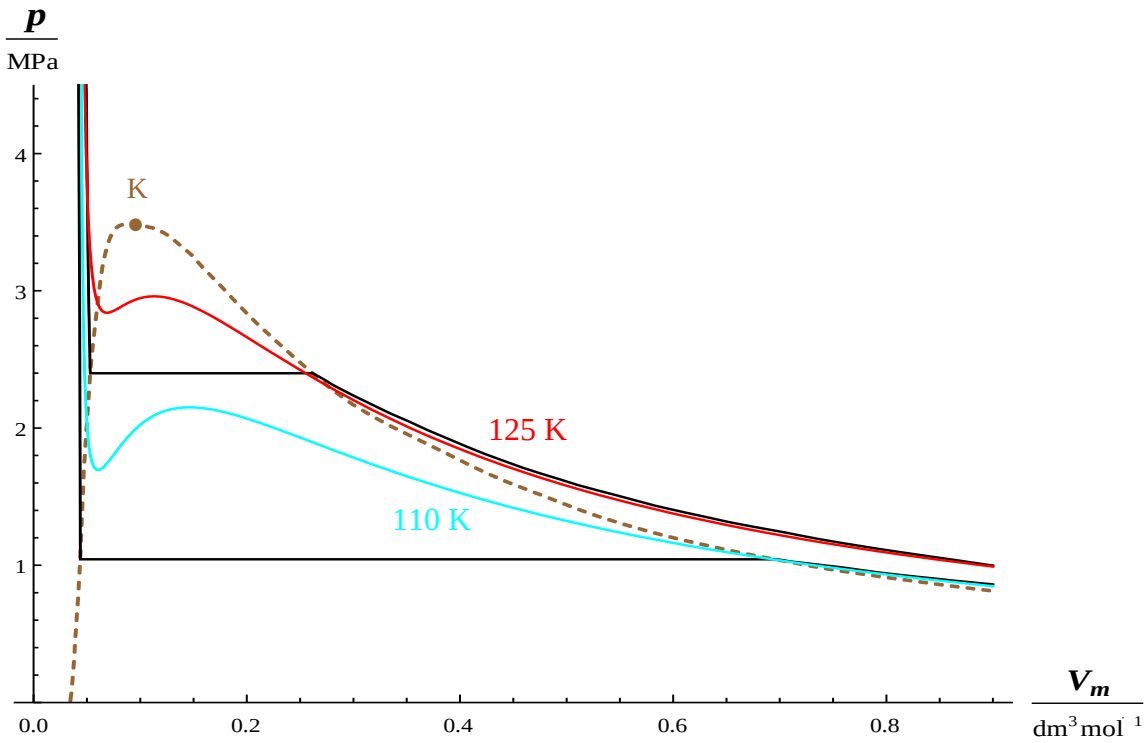


Obr. 2.82: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

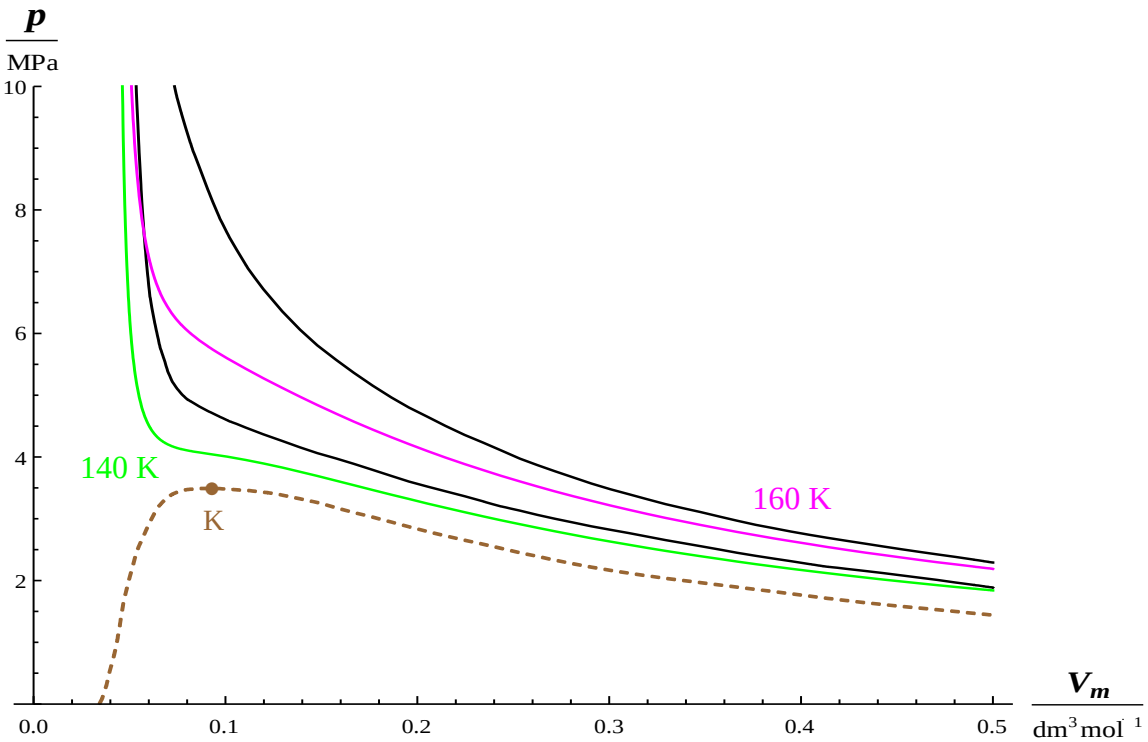


Obr. 2.83: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

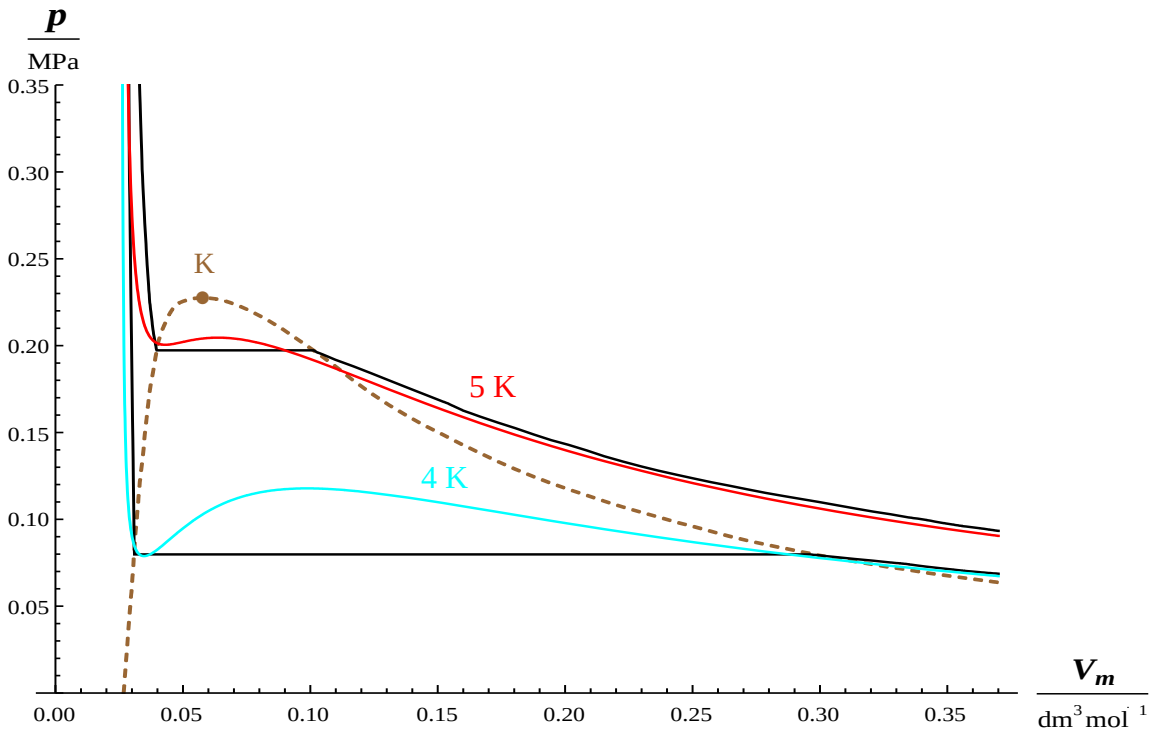


Obr. 2.84: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

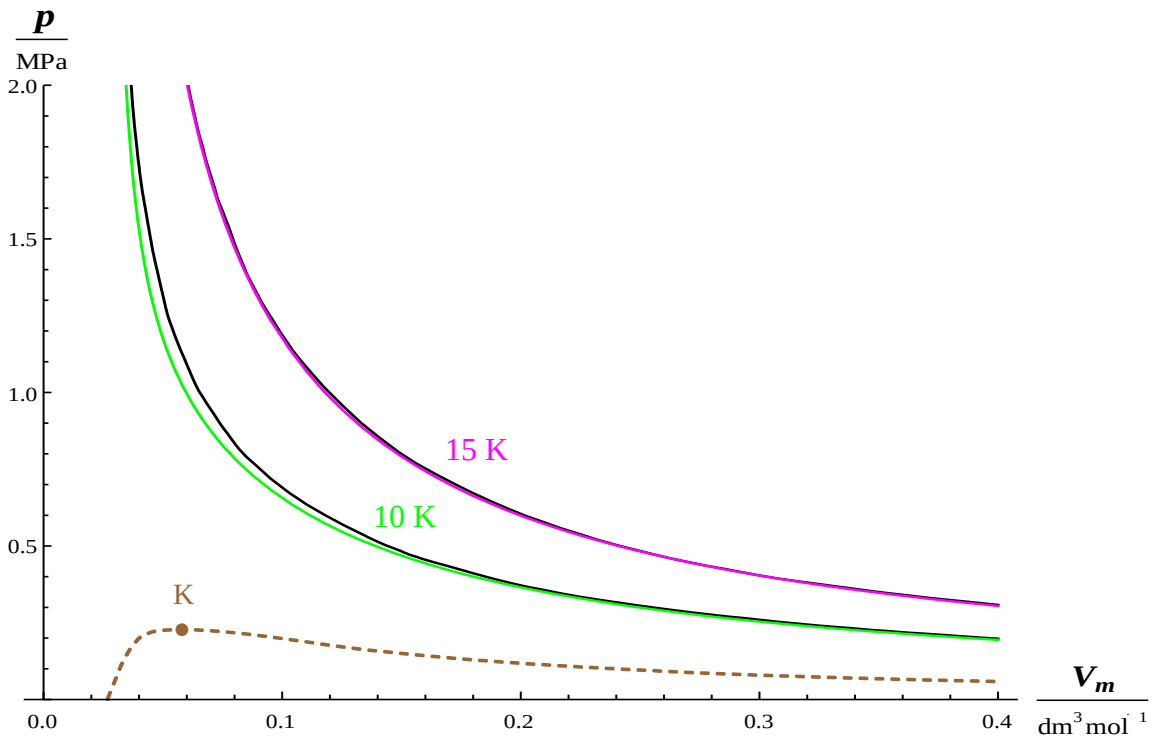


Obr. 2.85: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

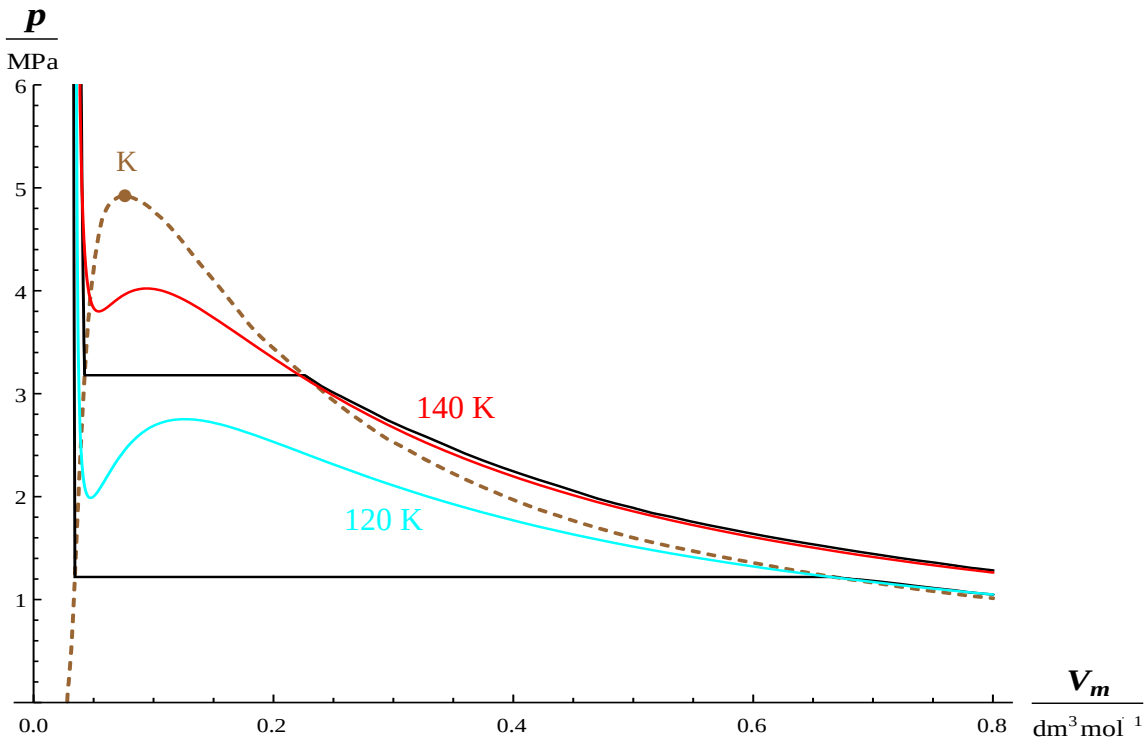


Obr. 2.86: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

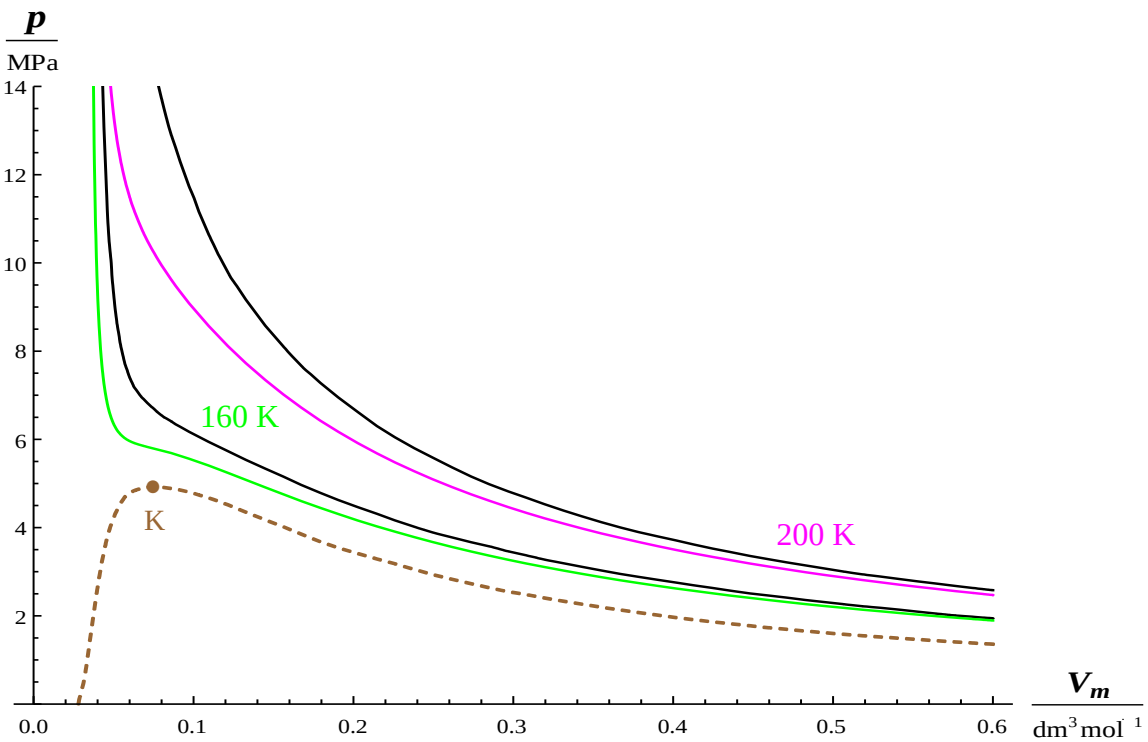


Obr. 2.87: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

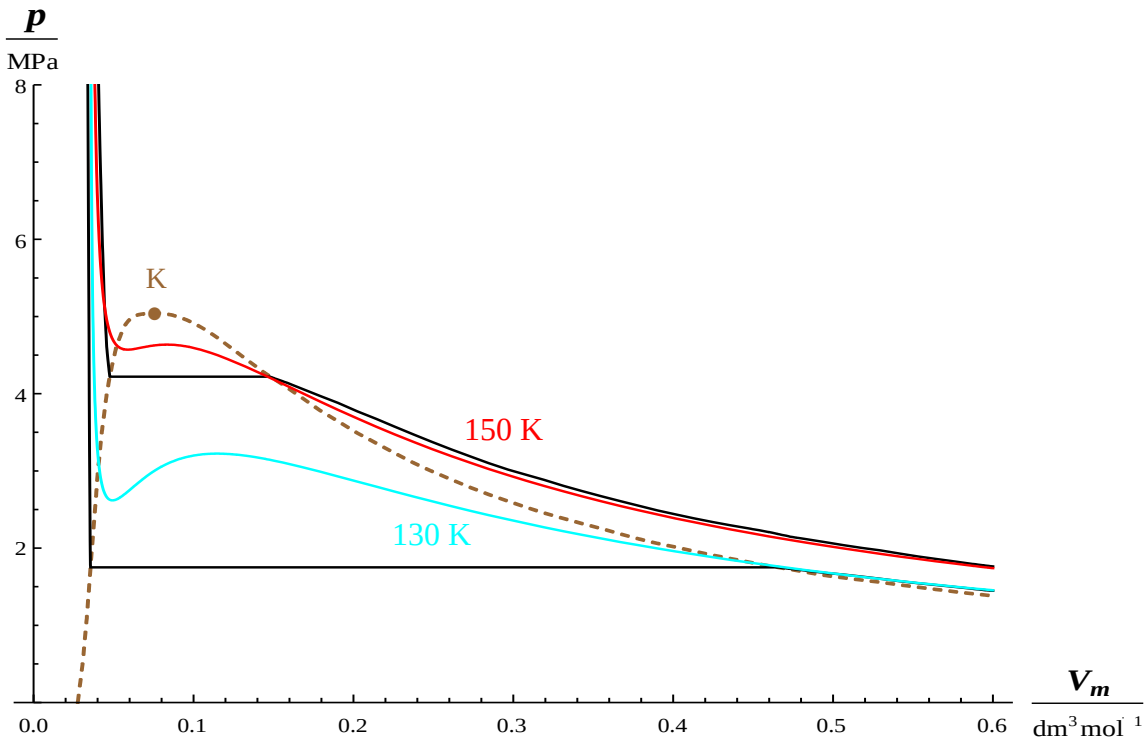


Obr. 2.88: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

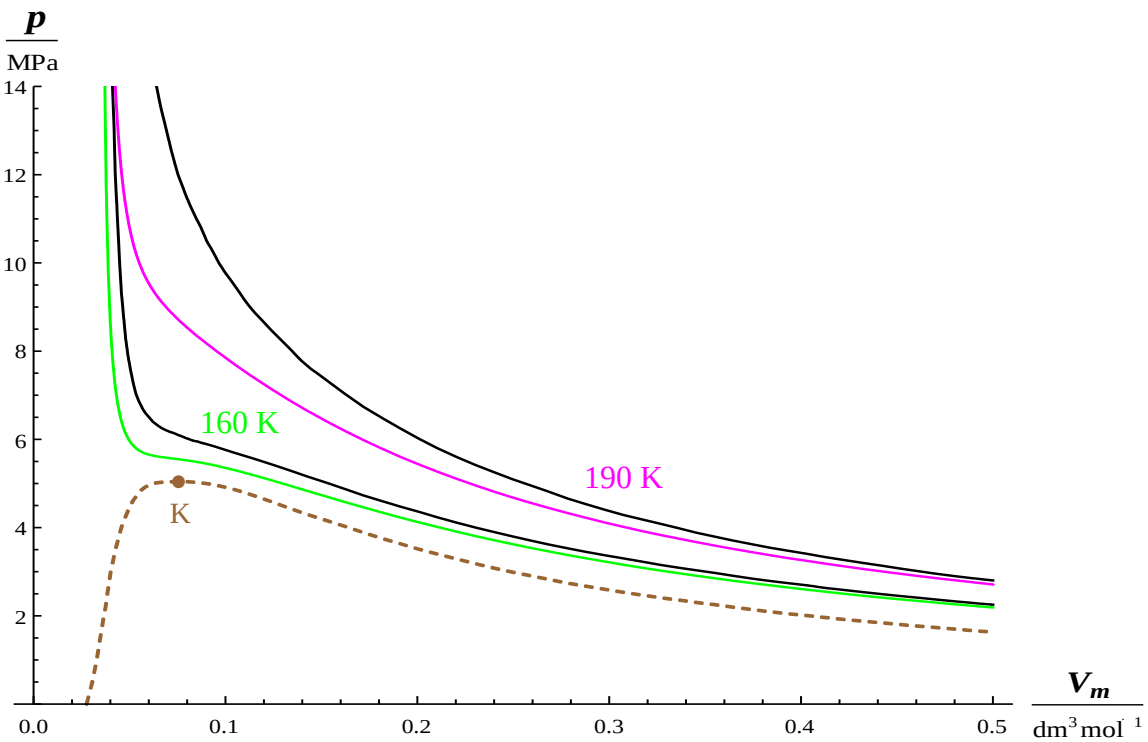


Obr. 2.89: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.90: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.91: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Dietericiho stavová rovnice popisuje stavové chování vybraných plynů také poměrně přesně. Odchylky u podkritických izoterm v oblasti nenasycené páry a kapalné fáze jsou minimální. Rovnice je zvláštní v tom, že izotermy v oblasti mokré páry nevykazují tak výrazná minima a maxima. Závislost se proto tvarem blíží více experimentální křivce než u všech uvedených stavových rovnic. Pomyslná úsečka je však mnohem kratší a daleko více je posunuta k vyšším hodnotám tlaku než u ostatních rovnic.

Při pohledu na grafy pro nadkritické teploty je zřejmé, že Dietericiho rovnice vyhovuje jen pro nízké teploty (do teploty T_k).

Nejpřesněji popisuje tato rovnice stavové chování helia (obr. 2.86 a 2.87), a to pro oblast podkritických i nadkritických teplot.

Největší odchylky od experimentálních dat najdeme u amoniaku (obr. 2.74 a 2.75).

2.3.6 Pengova-Robinsonova stavová rovnice

Další často používanou stavovou rovnicí je kubická rovnice navržená Pengem a Robinsonem. Rovnice má tvar

$$p = \frac{RT}{V_m - \lambda} - \frac{\varphi(T)}{V_m\ V_m + \lambda\ + \lambda\ V_m - \lambda}. \tag{2.18}$$

Parametry φ a λ jsou určeny relacemi

$$\varphi = \sigma \cdot \varphi_k = \sigma \cdot 0,45723552\ \frac{R^2 T_k^2}{p_k}, \quad \lambda = 0,0777961\ \frac{RT_k}{p_k}, \tag{2.19}$$

kde

$$\sigma = \left[1 + \delta\ \ 1 - \sqrt{T_r}\ \right]^2, \qquad \delta = 0,37464 + 1,54226\ \omega - 0,26992\ \omega^2,$$
$$T_r = \frac{T}{T_k}. \tag{2.20}$$

Látka	ω (-)
Butan	0,2002
Amoniak	0,2526
Vodík	-0,2160
Propan	0,1523
Oxid uhličitý	0,2236
Dusík	0,0377
Oxid uhelnatý	0,0482
Helium	-0,3900
Argon	0
Kyslík	0,0222

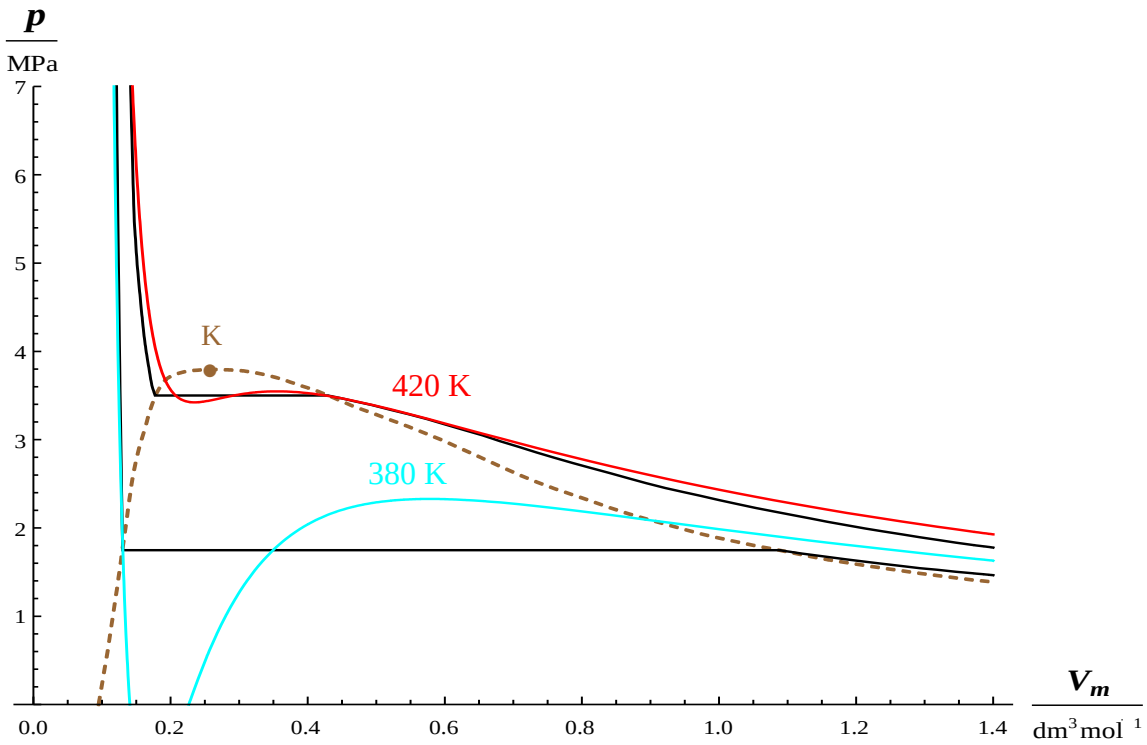
Tab. 2.6: Hodnoty ω pro Pengovu-Robinsonovu rovnici pro vybrané plyny (hodnoty kritických veličin viz tab. 2.1)
Zpracována podle [19]

Pengova-Robinsonova rovnice vychází z rovnice Soaveho, který upravil Redlichovu-Kwongovu rovnici. Předpokládal také, že veličina k v Redlichově-Kwongově rovnici je složitou funkcí redukované teploty T_r a tzv. acentrického faktoru ω (je různý pro každou látku a souvisí s velikostí a tvarem atomů a molekul). Oproti Soaveho stavové rovnici poskytuje Pengova-Robinsonova rovnice lepší výsledky při aplikaci v kapalné fázi, což souvisí s realističtější hodnotou kompresibilitního faktoru v kritickém bodě (z_k = 0,3074).

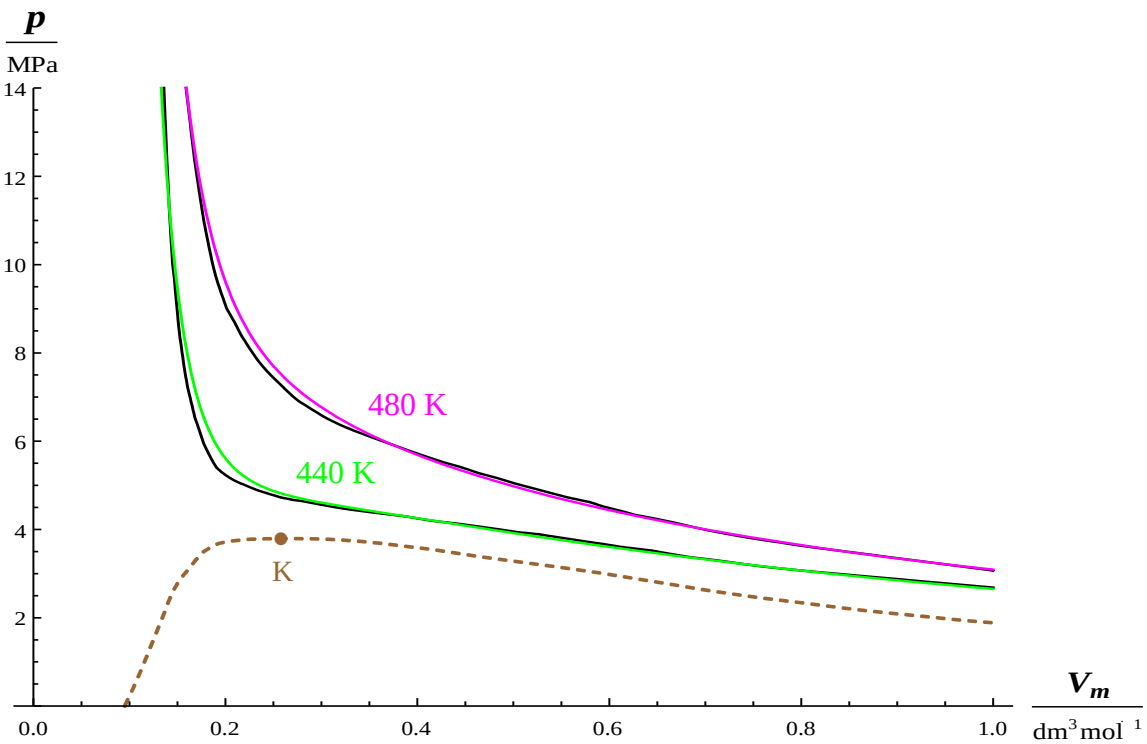
(Zpracováno podle [4] a [16])

Srovnejme opět vypočtené křivky podle vztahů (2.18) a (2.19) s experimentálně zjištěnými:

Butan

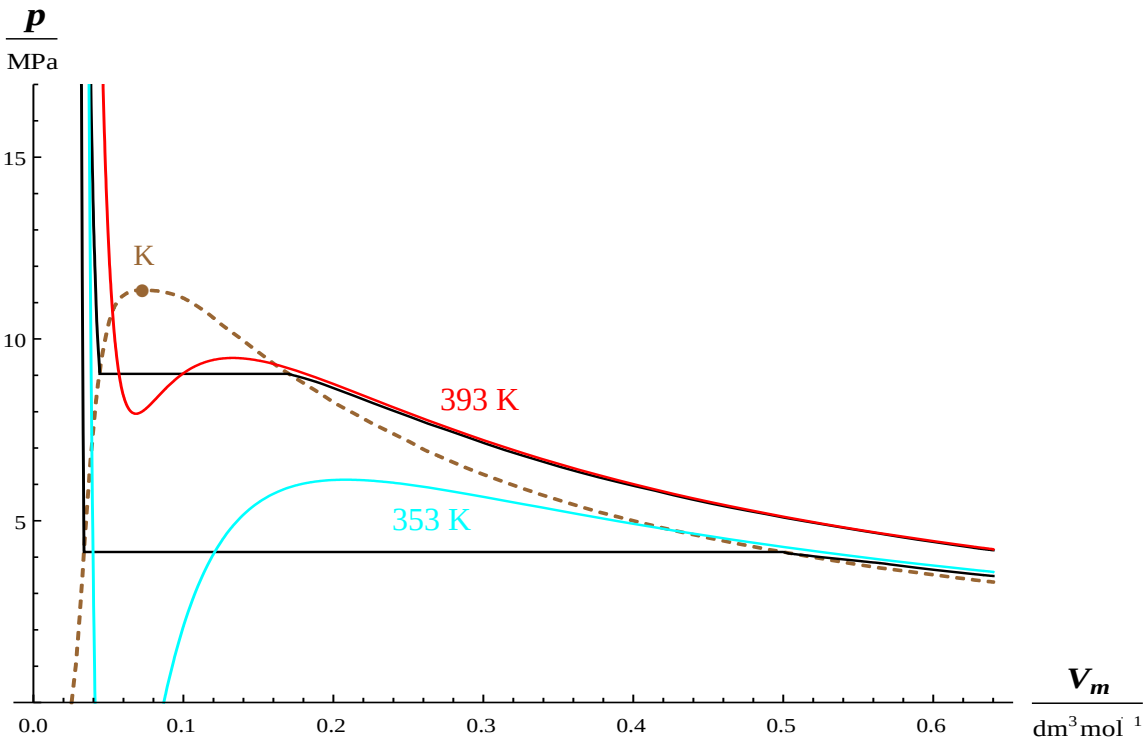


Obr. 2.92: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

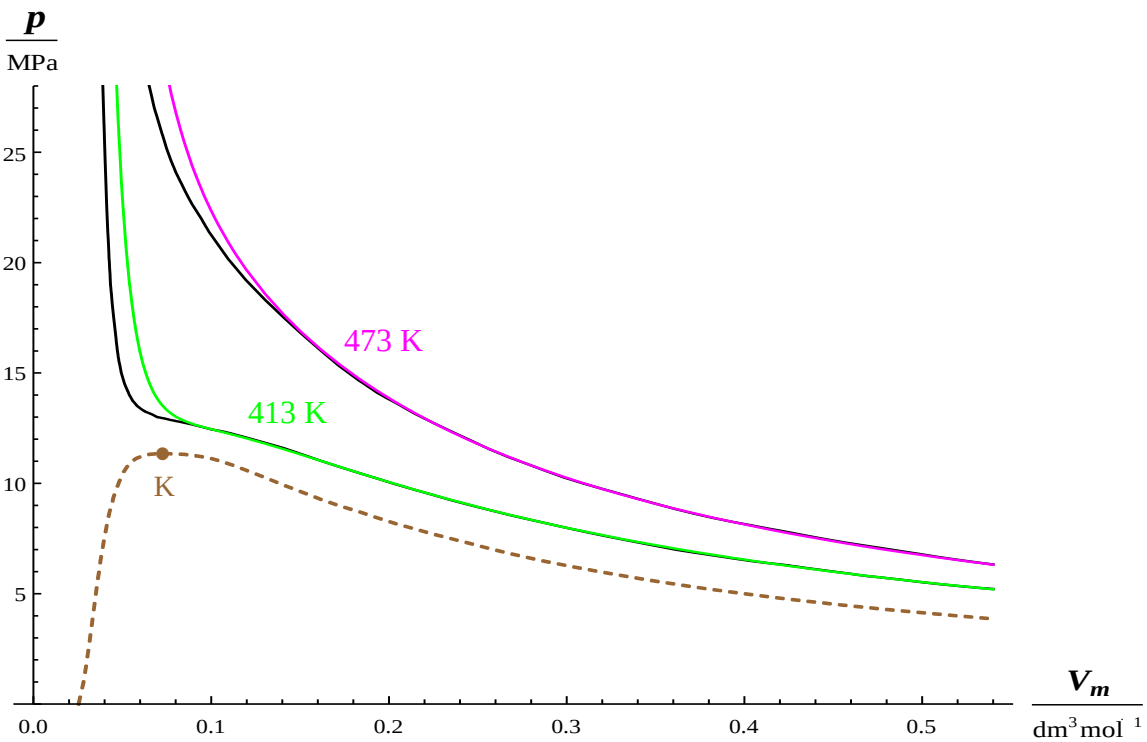


Obr. 2.93: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

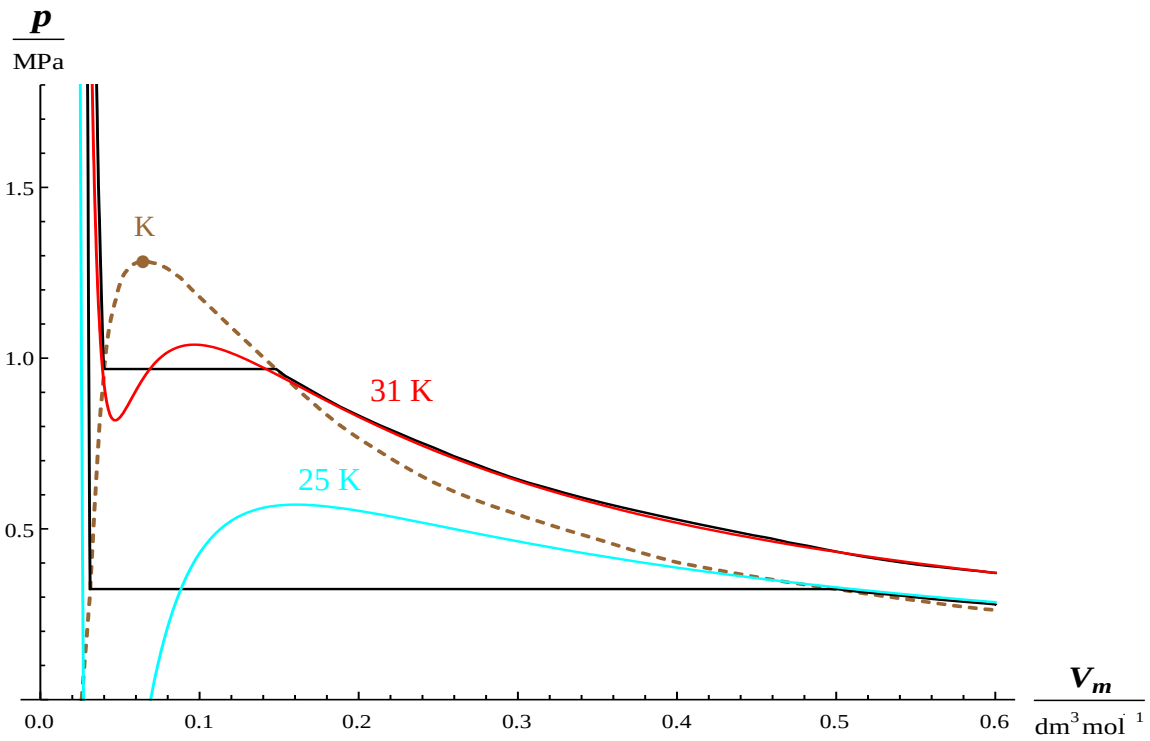


Obr. 2.94: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

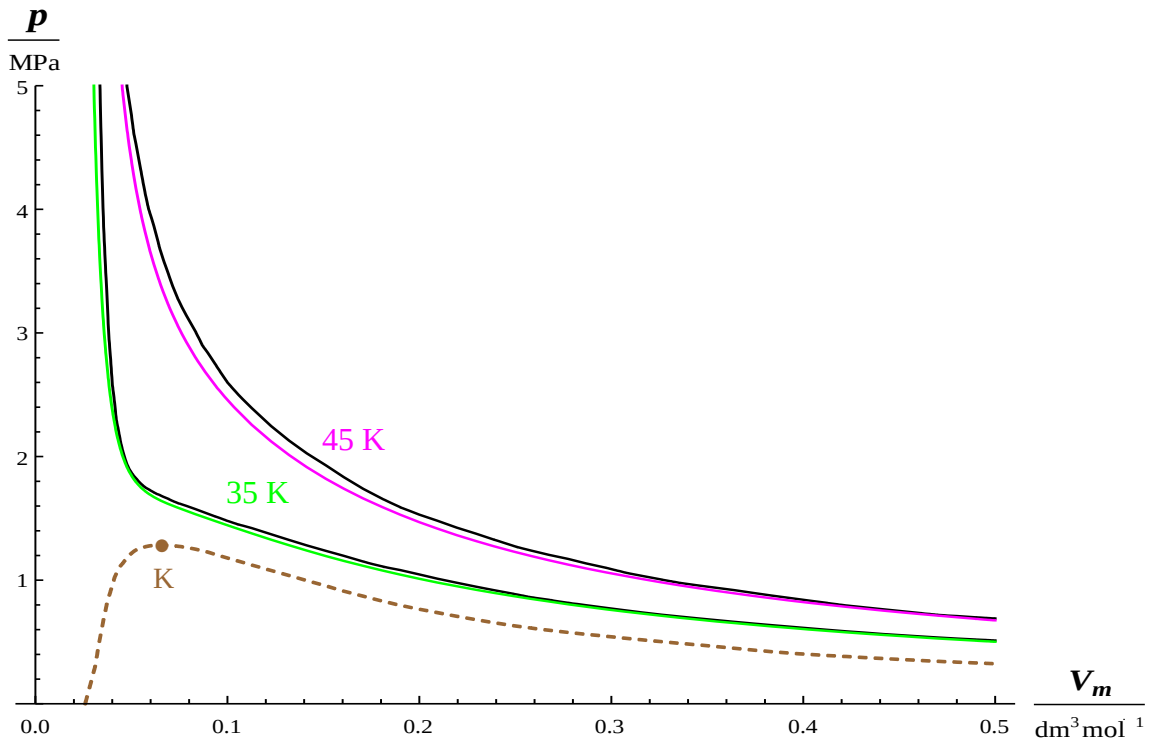


Obr. 2.95: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

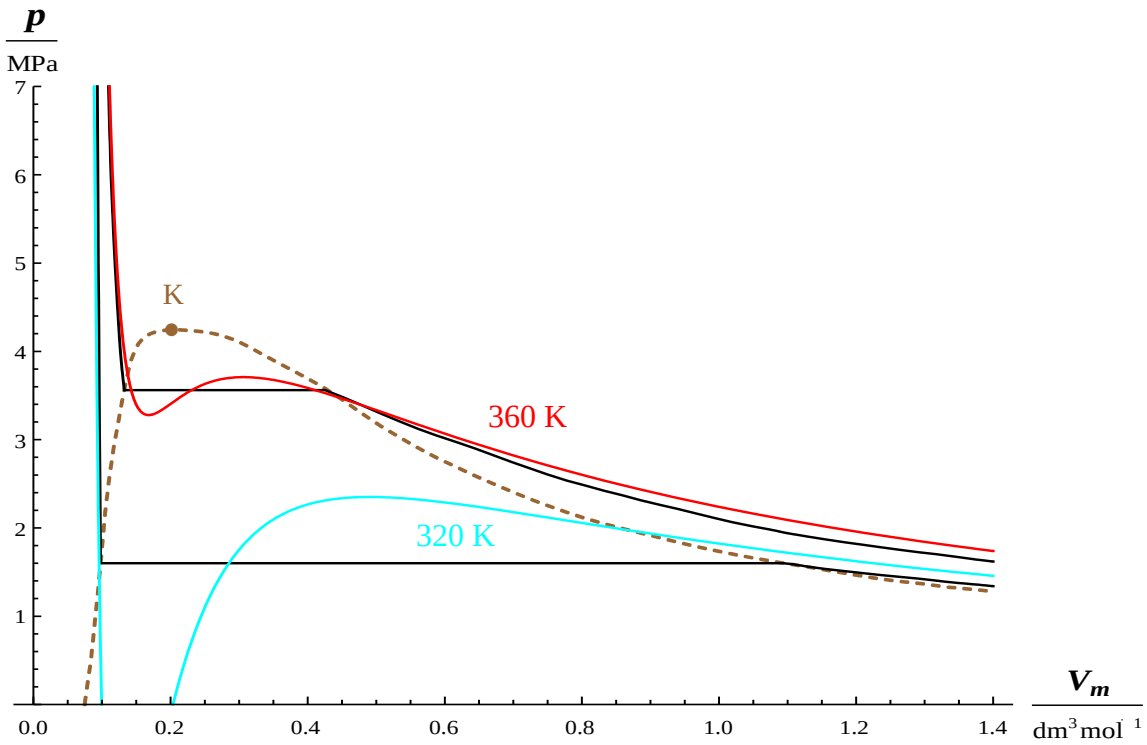


Obr. 2.96: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

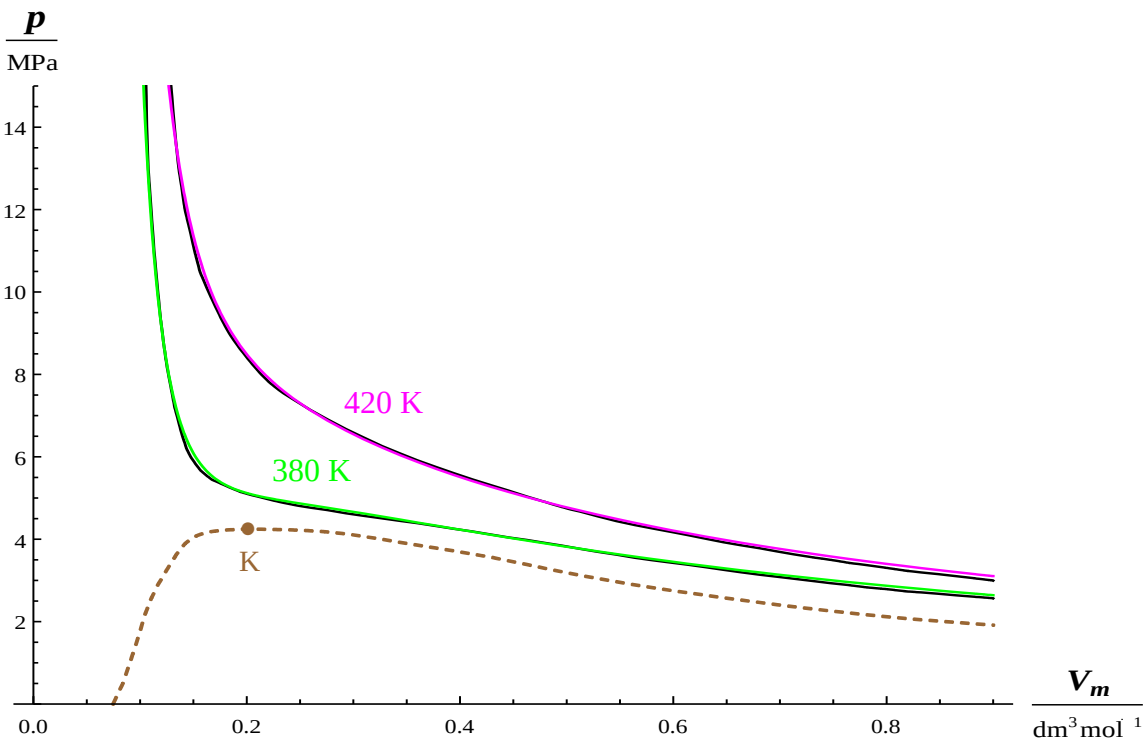


Obr. 2.97: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

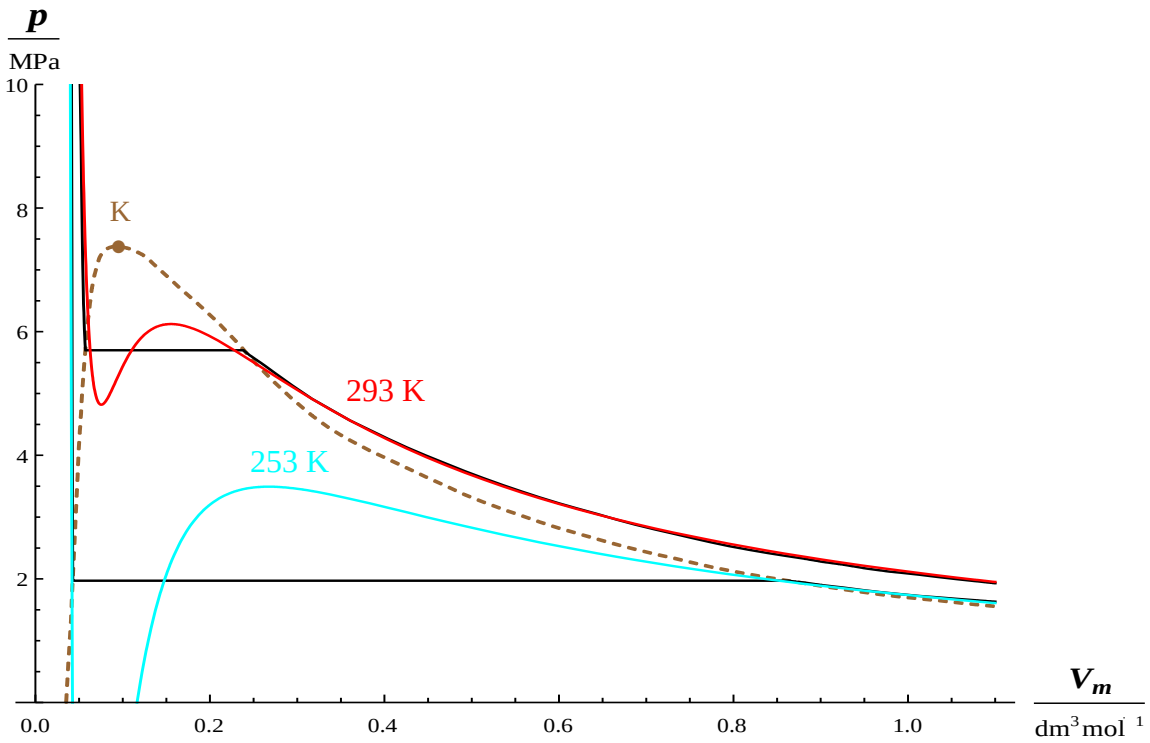


Obr. 2.98: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

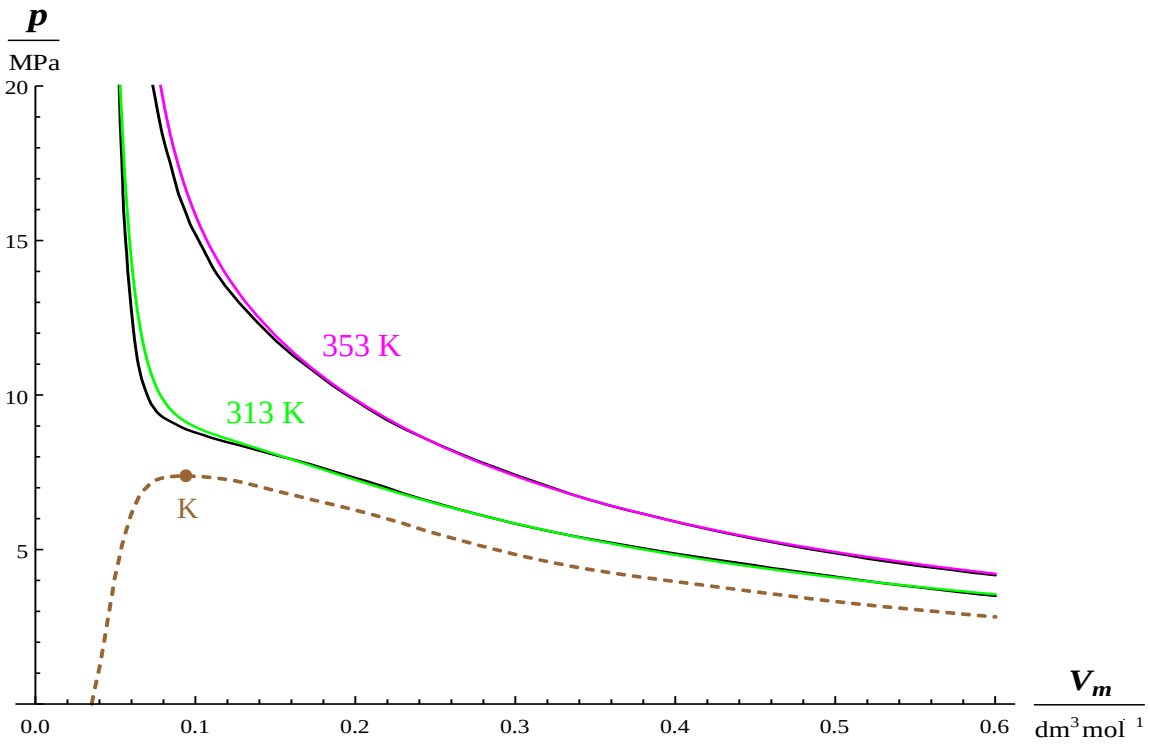


Obr. 2.99: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

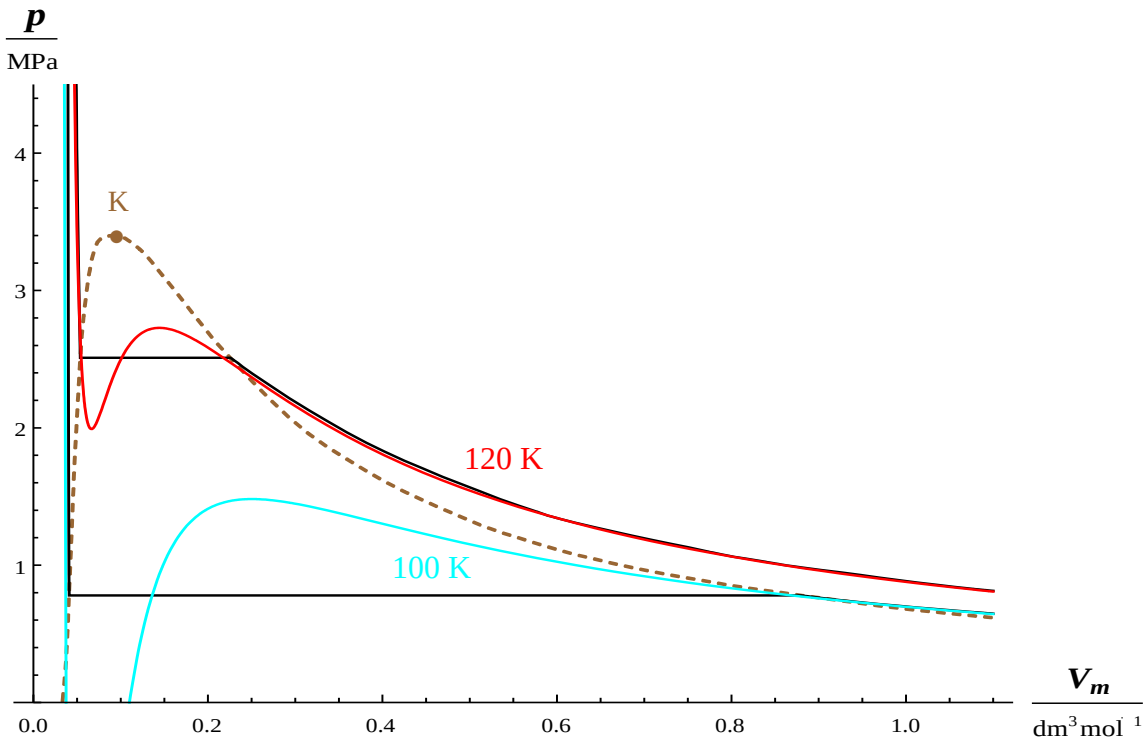


Obr. 2.100: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

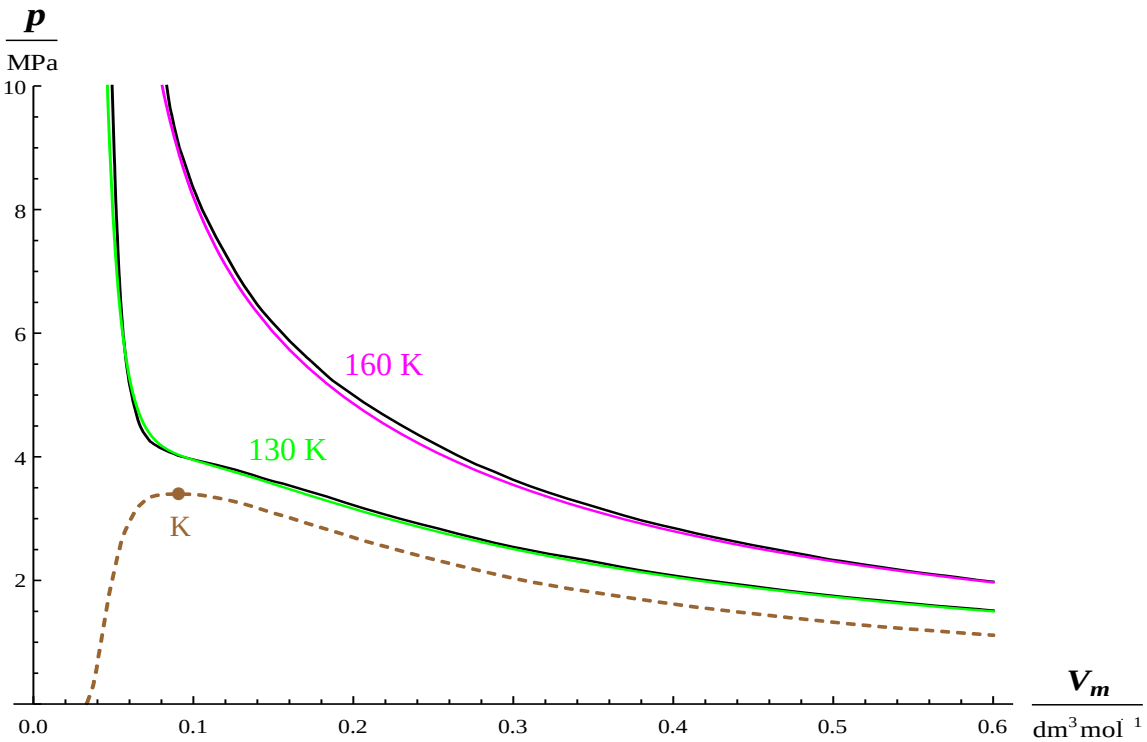


Obr. 2.101: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

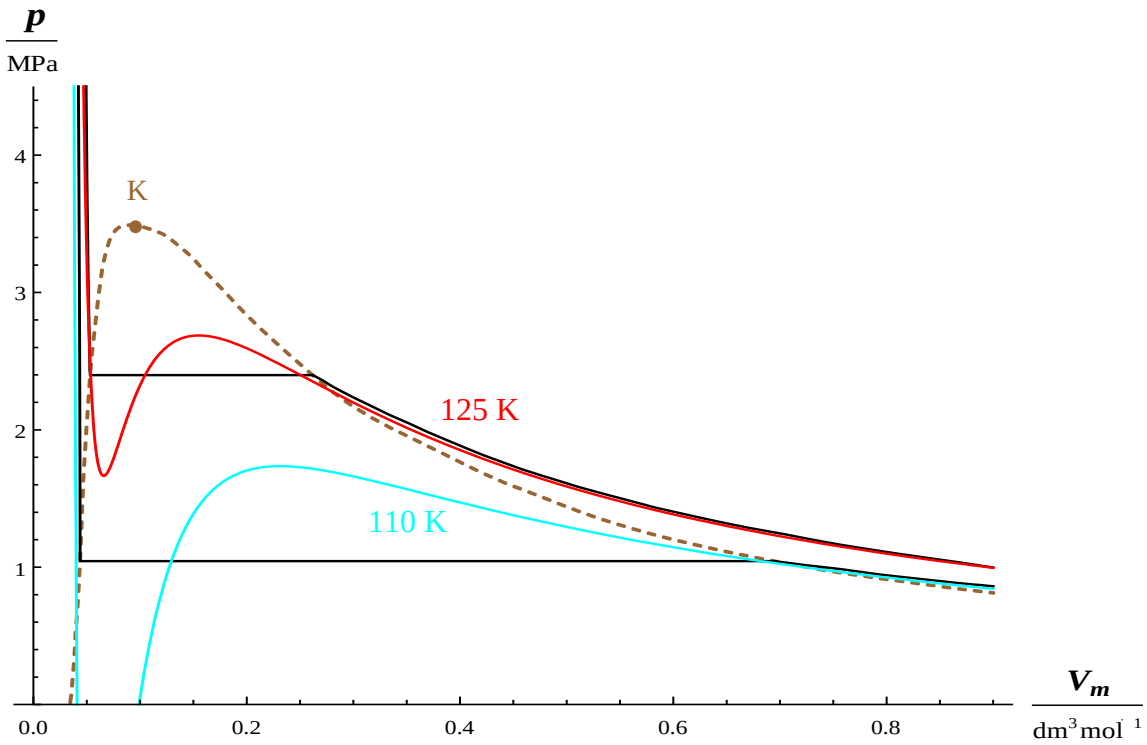


Obr. 2.102: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

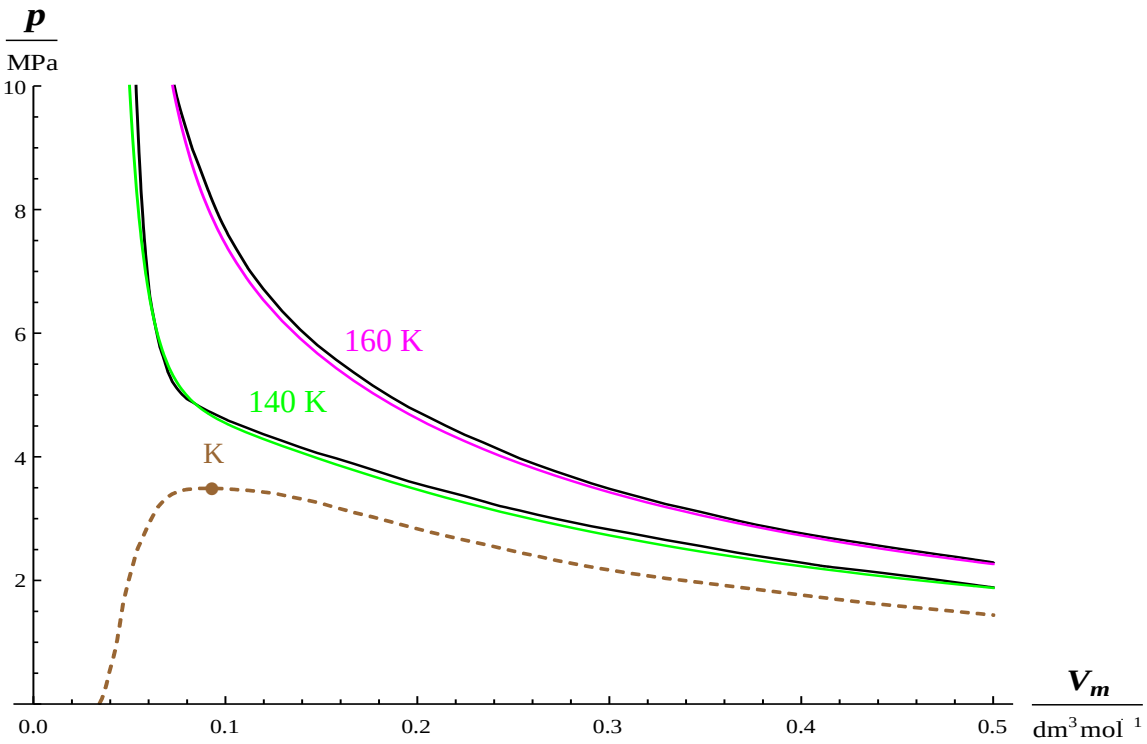


Obr. 2.103: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

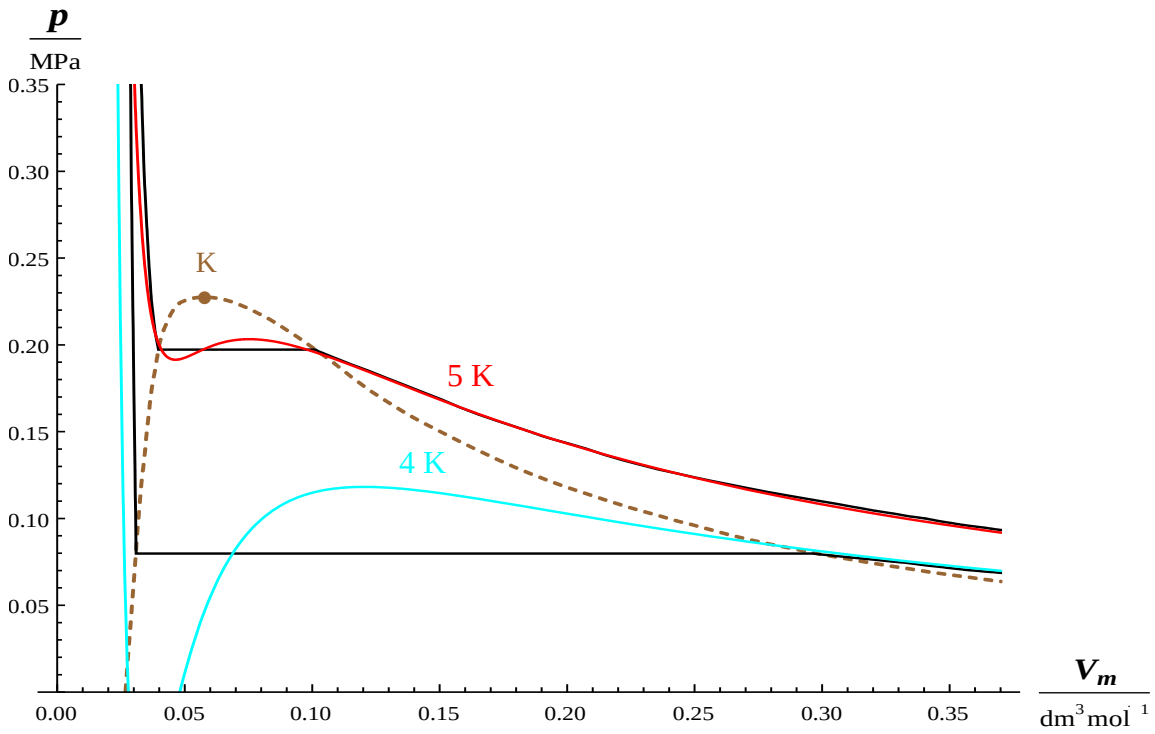


Obr. 2.104: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

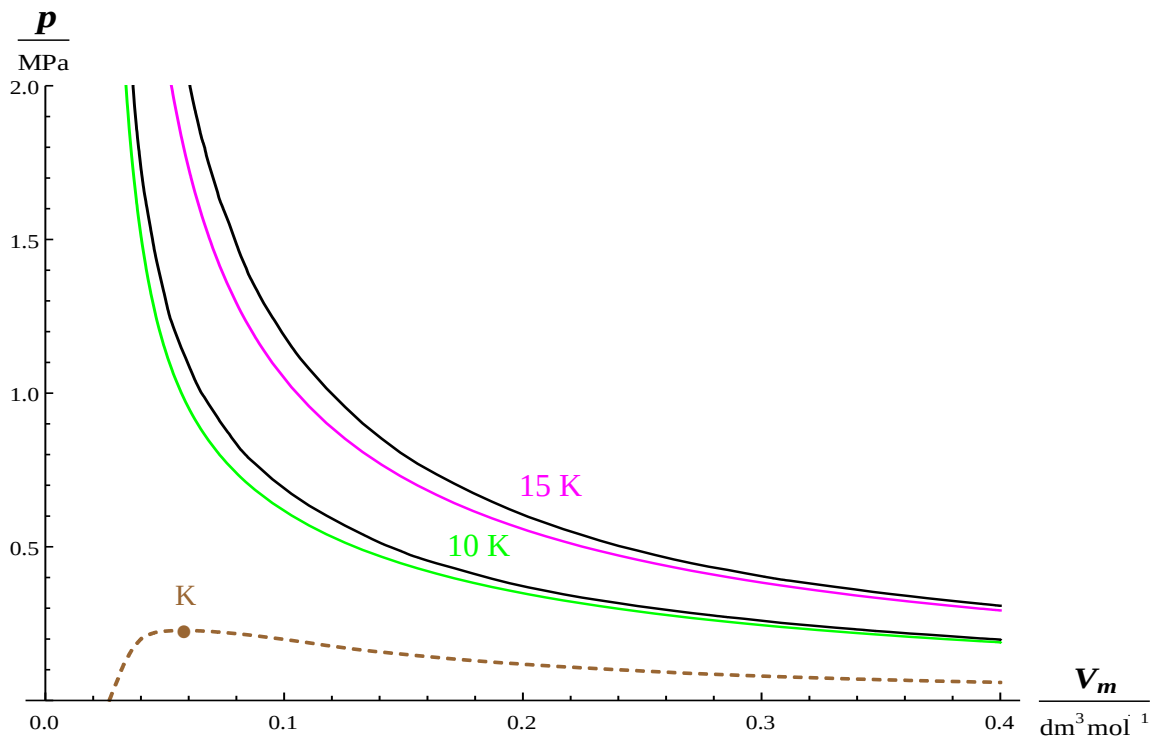


Obr. 2.105: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

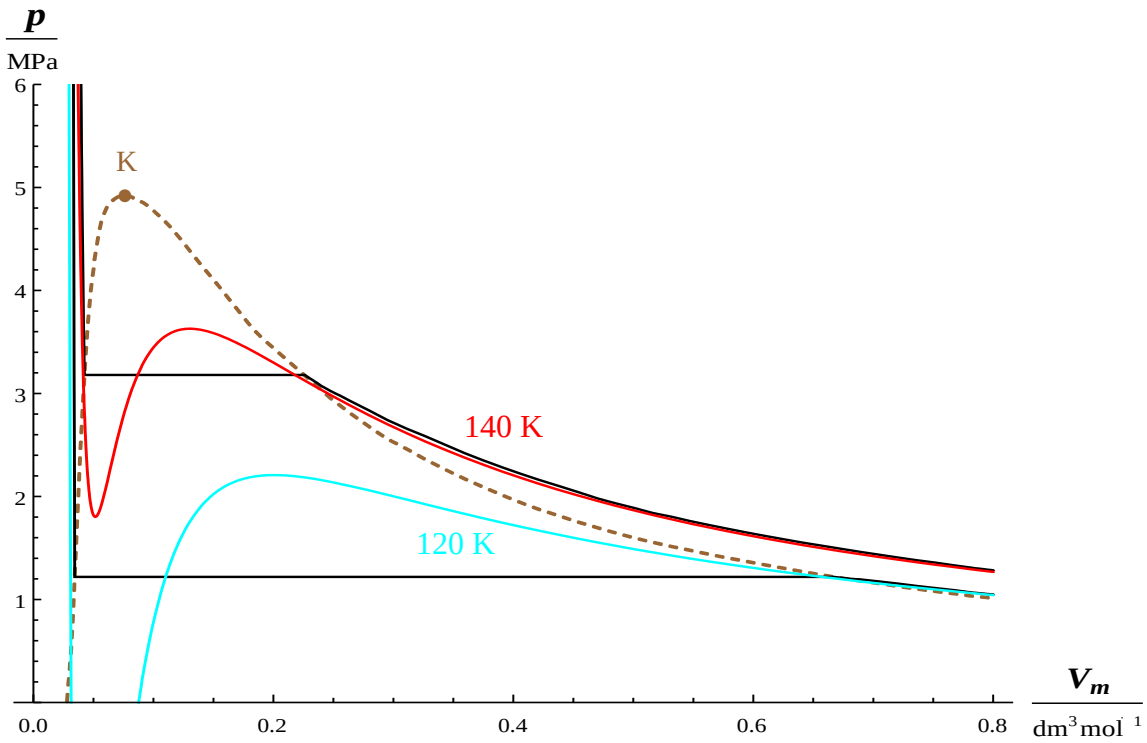


Obr. 2.106: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

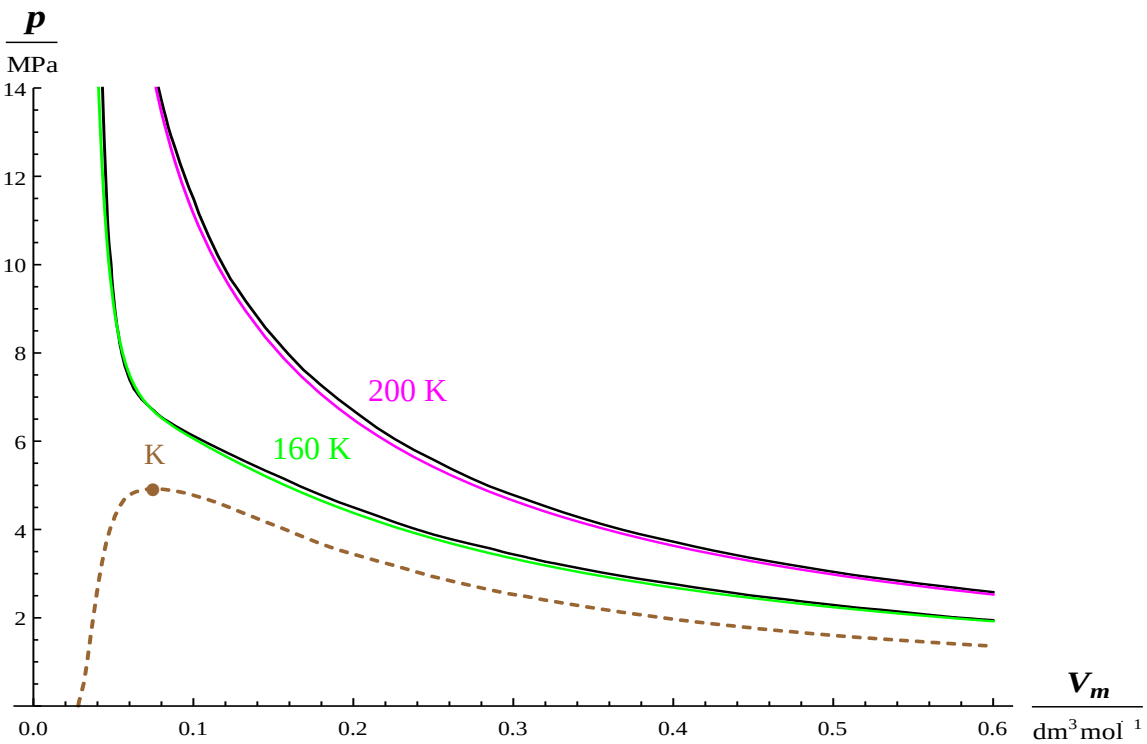


Obr. 2.107: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

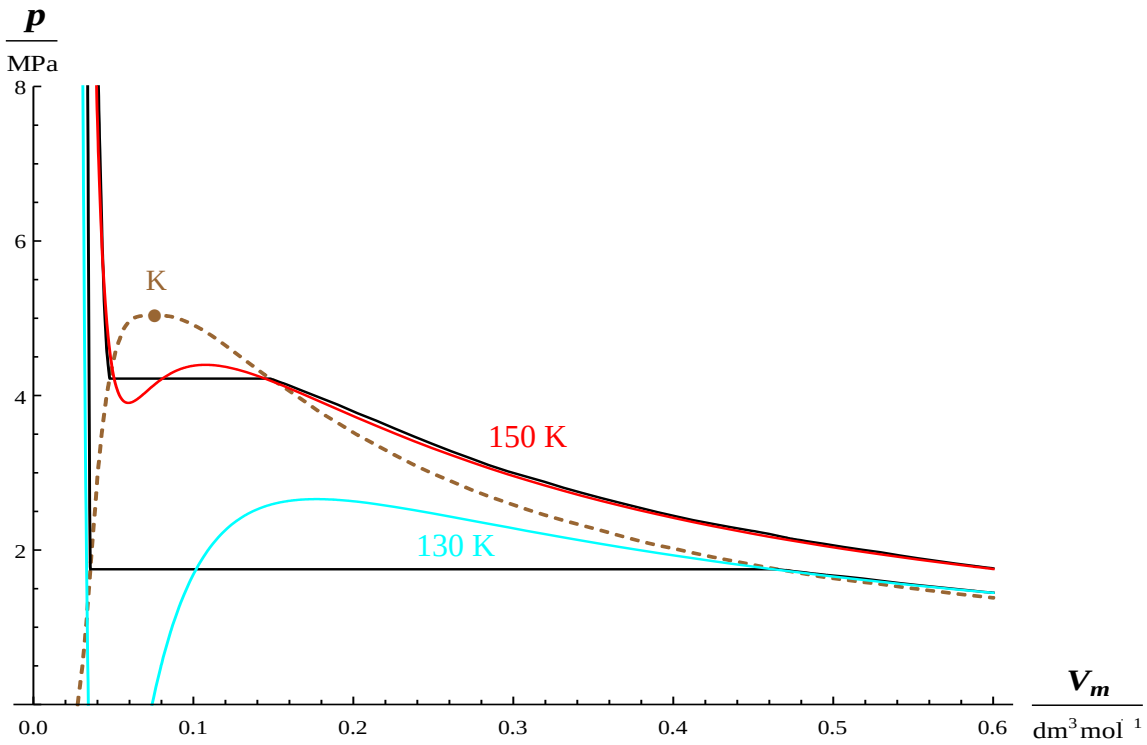


Obr. 2.108: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

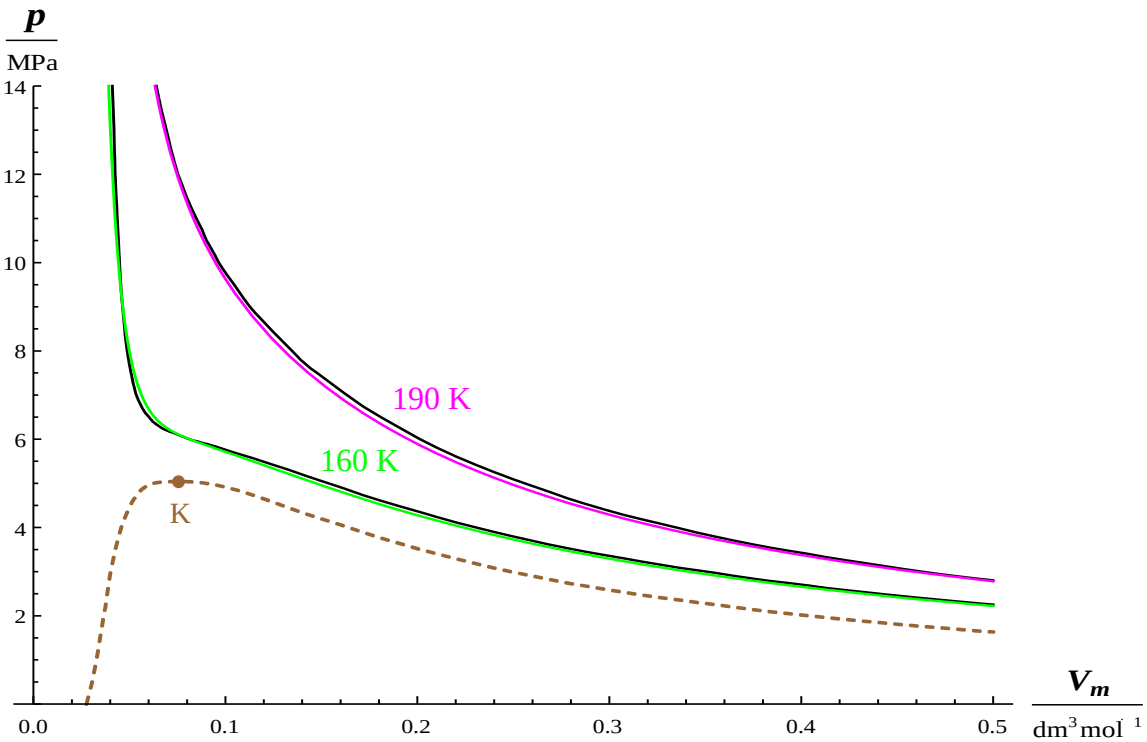


Obr. 2.109: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.110: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.111: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Ze zvolených stavových rovnic je Pengova-Robinsonova rovnice jednou z nejpřesnějších. Jak je vidět z grafů (obr. 2.92 – 2.111), pro různé plyny, různé tlaky a teploty vykazuje jen minimální odchylky. Drobné nesrovnalosti najdeme u amoniaku (obr. 2.95) a u helia (obr. 2.107).

2.3.7 Beattieova-Bridgemanova stavová rovnice

V roce 1940 navrhli J. A. Beattie a O. C. Bridgeman následující víceparametrovou stavovou rovnici. Je jednou z novějších stavových rovnic reálného plynu a patří k nejpřesnějším. Rovnice má tvar

$$p = \frac{RT\ \ 1-\varepsilon}{V_m^{\,2}} \cdot \ V_m + G\ \ - \frac{F}{V_m^{\,2}}, \tag{2.21}$$

kde

$$F = F_0 \cdot \left(1 - \frac{f}{V_m}\right), \tag{2.22a}$$

$$G = G_0 \cdot \left(1 - \frac{g}{V_m}\right), \tag{2.22b}$$

$$\varepsilon = \frac{\tau}{V_m T^3}. \tag{2.22c}$$

Tvar rovnice používaný pro výpočetní techniku

$$p = \frac{RT}{V_m^{\,2}} \left[V_m + G_0\left(1 - \frac{g}{V_m}\right)\right] \cdot \left(1 - \frac{\tau}{V_m T^3}\right) - \frac{F_0}{V_m^{\,2}} \left(1 - \frac{f}{V_m}\right). \tag{2.23}$$

Rovnice má pět konstant: F_0, G_0, f, g, τ. Hodnoty těchto konstant jsou určeny experimentálně (tab. 2.7).

Konst. / Látka	F_0 (Mpa dm^6 mol^{-2})	G_0 (dm^3 mol^{-1})	f (dm^3 mol^{-1})	g (dm^3 mol^{-1})	τ (dm^3 K^3 mol^{-1})
Butan	1,80300	0,24620	0,12116	0,09423	3500000
Amoniak	0,24241	0,03415	0,17031	0,19112	4768700
Vodík	0,02000	0,02096	-0,00506	-0,04359	504
Propan	1,20700	0,18100	0,07321	0,04293	1200000
Oxid uhličitý	0,50716	0,10476	0,07132	0,07235	660000
Dusík	0,13600	0,05046	0,02617	-0,00691	42000
Oxid uhelnatý	0,13623	0,05046	0,02617	-0,00691	42000
Helium	0,00219	0,01400	0,05964	0	40
Argon	0,13040	0,03931	0,02328	0	59900
Kyslík	0,15110	0,04624	0,02562	0,004208	48000

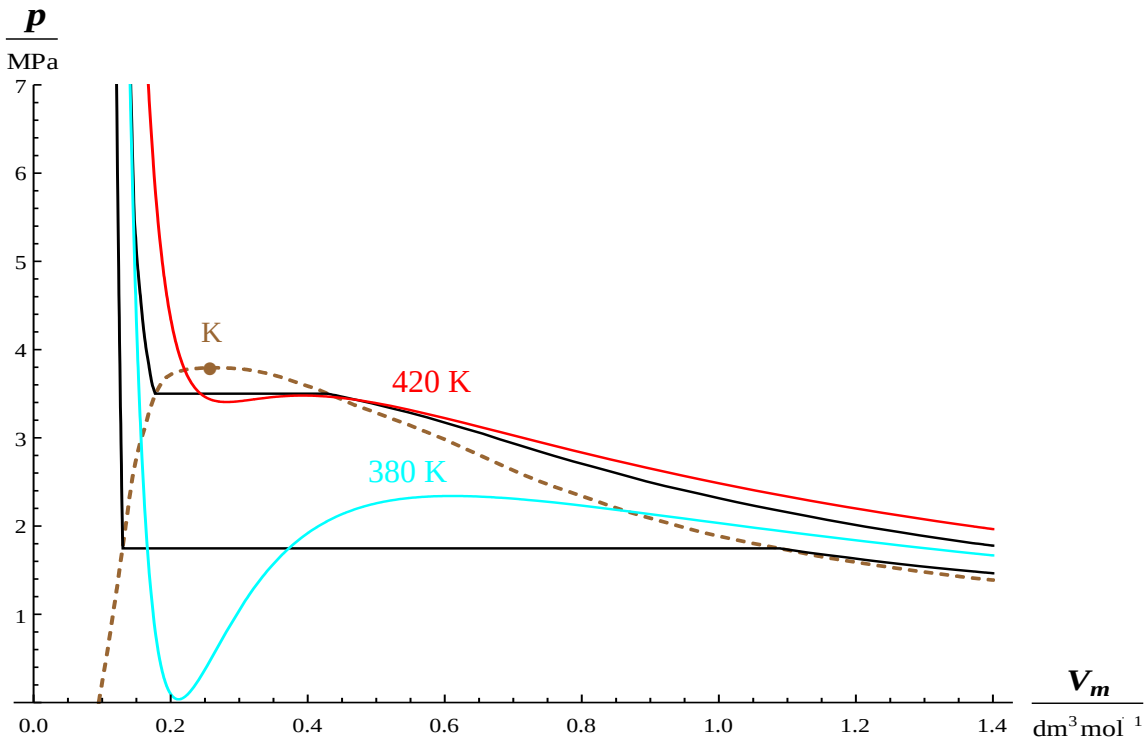
Tab. 2.7: Experimentálně určené konstanty pro Beattieovu-Bridgmanovu rovnici pro vybrané plyny
(Zpracována podle [3], [6], [8], [9], [13] a [20])

Beattieovy-Bridgmanovy rovnice se často používá při přesných výpočtech stavového chování reálných plynů. Tato rovnice, i když je poměrně komplikovaná, dobře vystihuje stavové vlastnosti v širokém rozmezí tlaků a teplot. Např. odchylky mezi naměřenými a vypočtenými daty v oblasti do 10 MPa a –150 °C představují u vodíku pouze 0,18 %, což je velmi dobrá shoda.

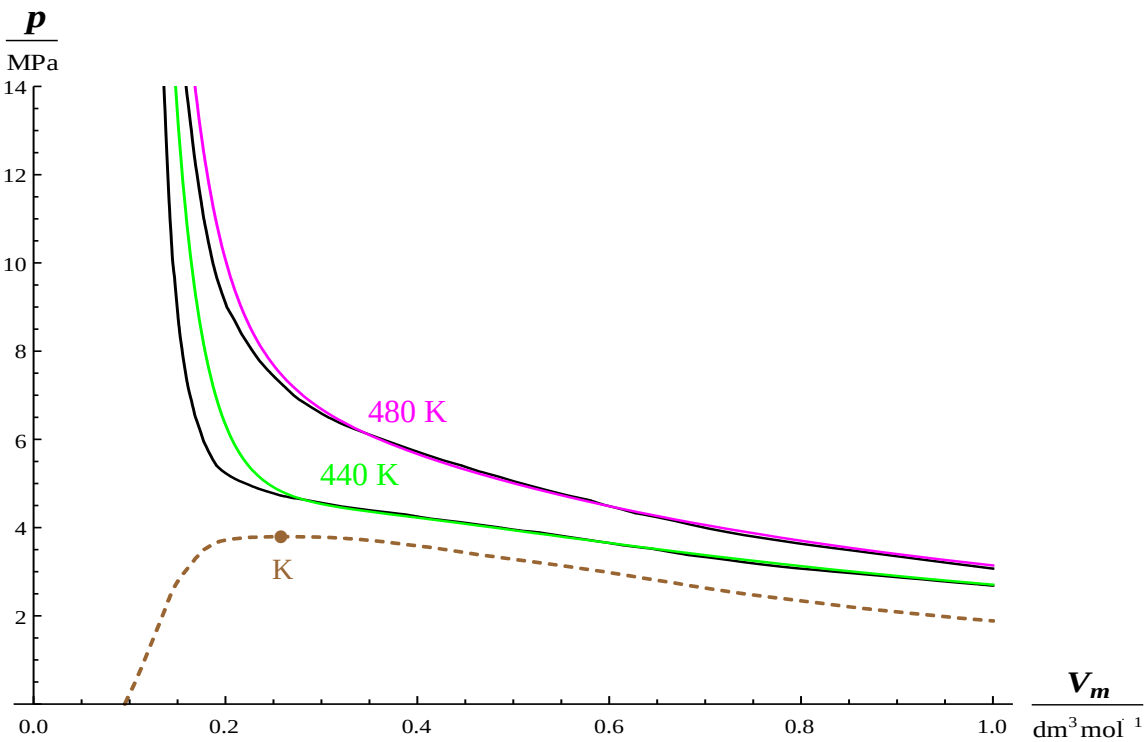
(Zpracováno podle [3] a [9])

Opět následuje srovnání křivek získaných z výpočtů podle vztahu (2.23) s experimentálními.

Butan

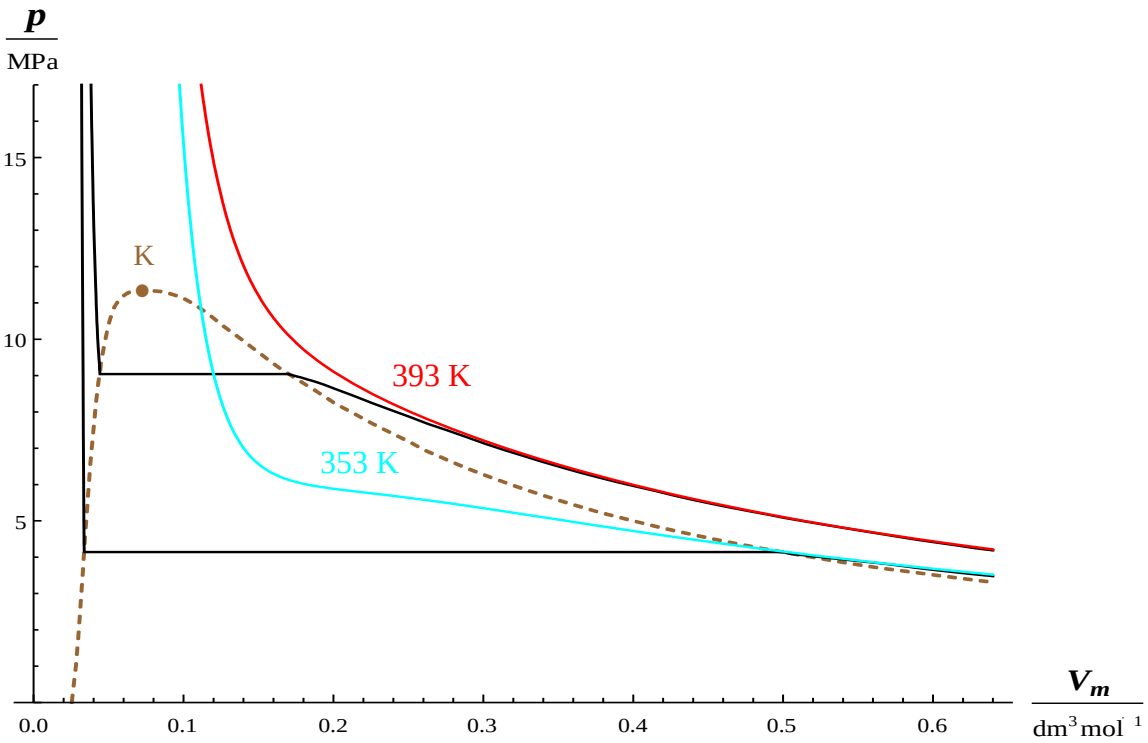


Obr. 2.112: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

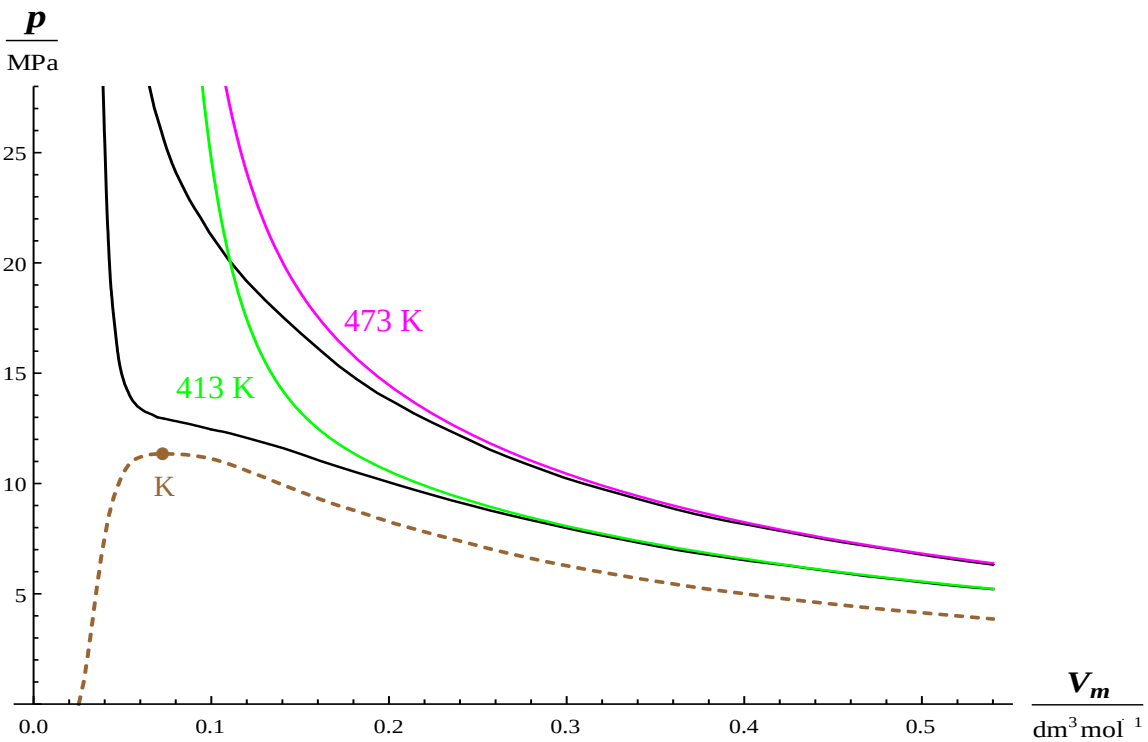


Obr. 2.113: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

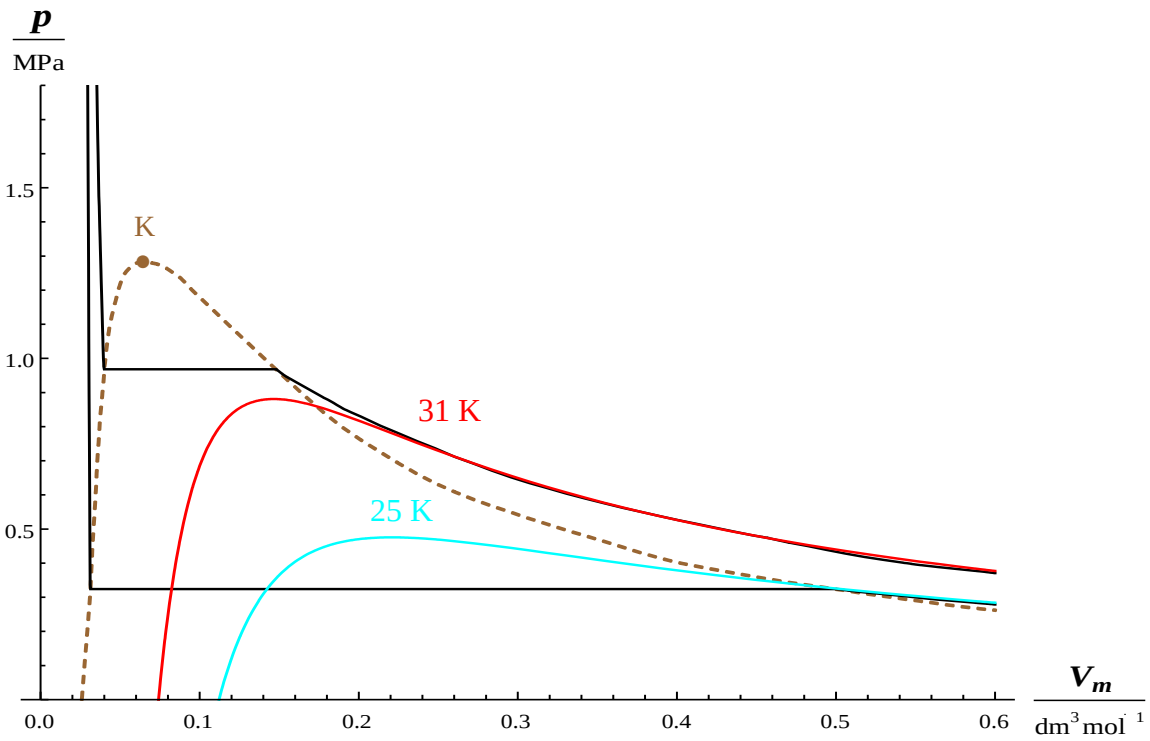


Obr. 2.114: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

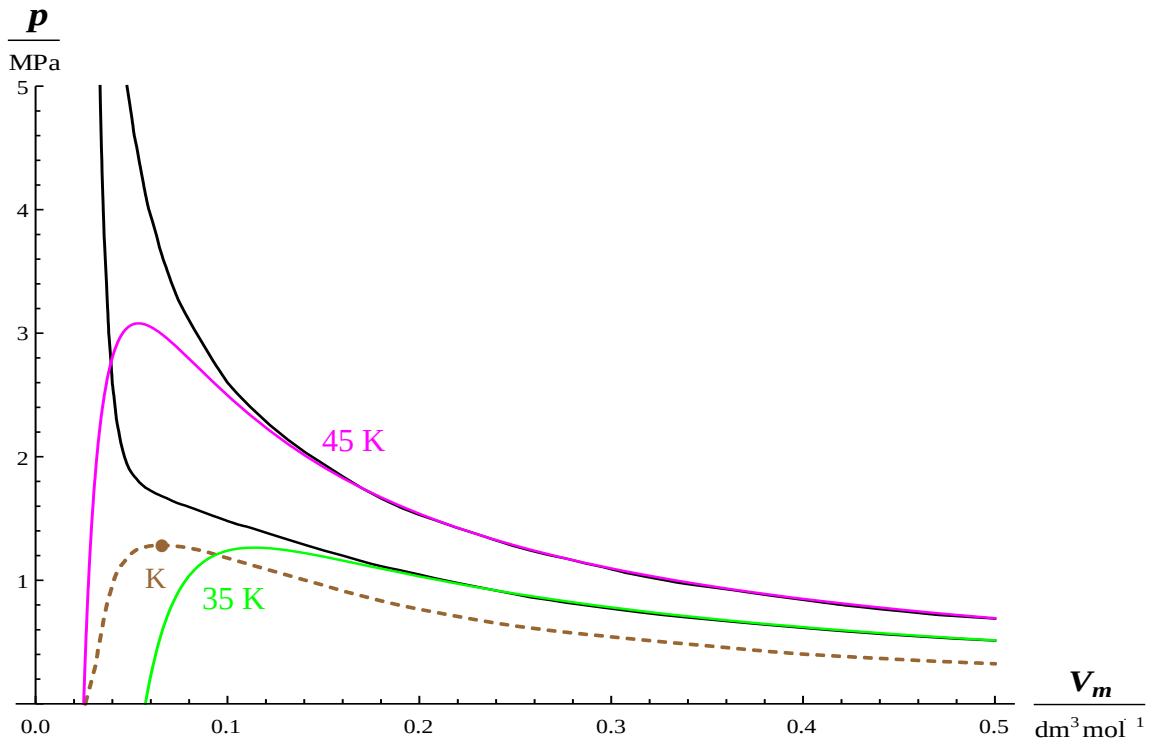


Obr. 2.115: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

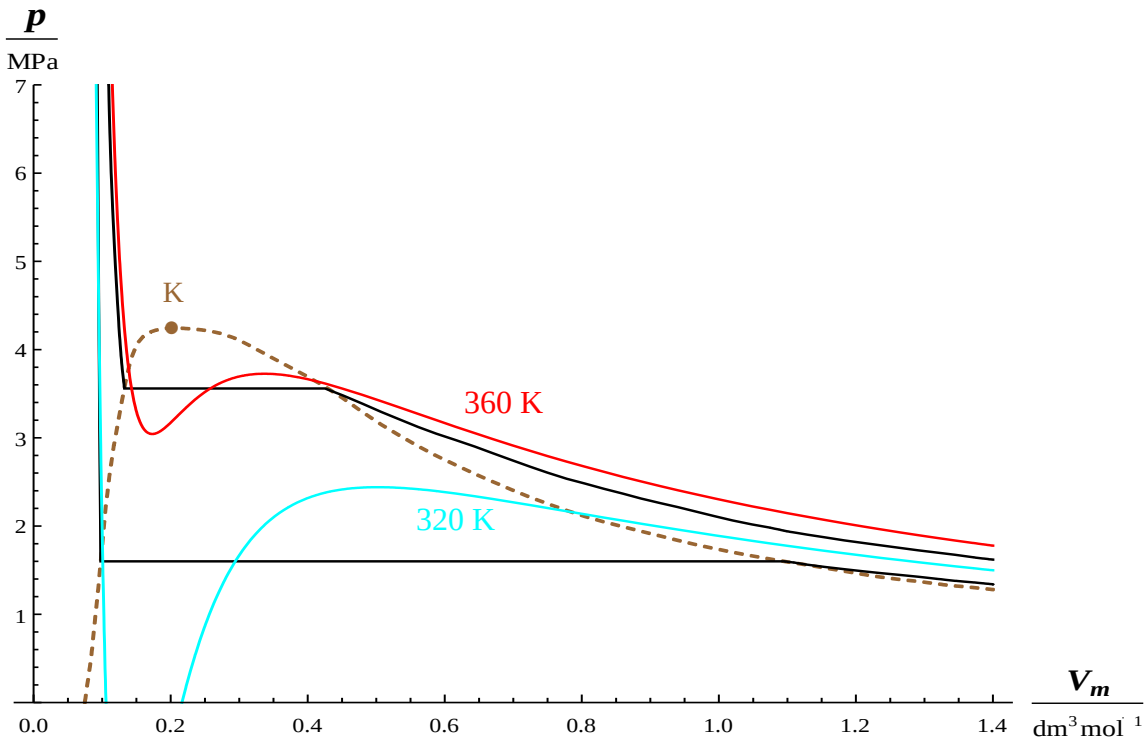


Obr. 2.116: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

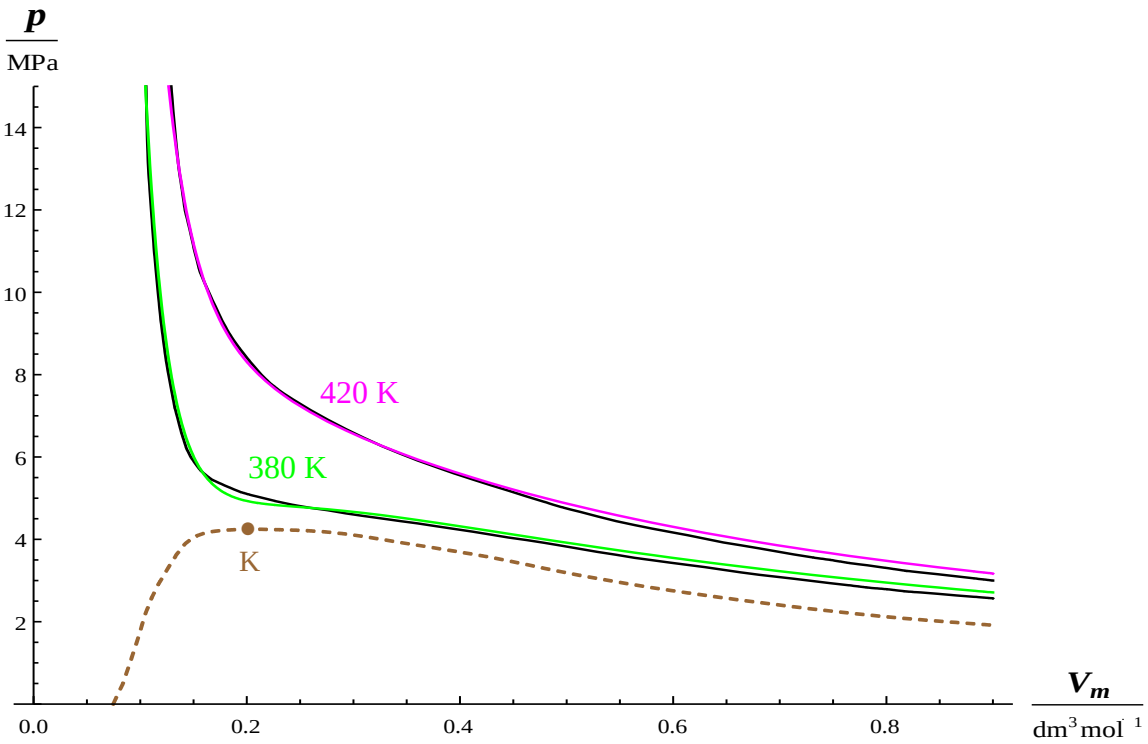


Obr. 2.117: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

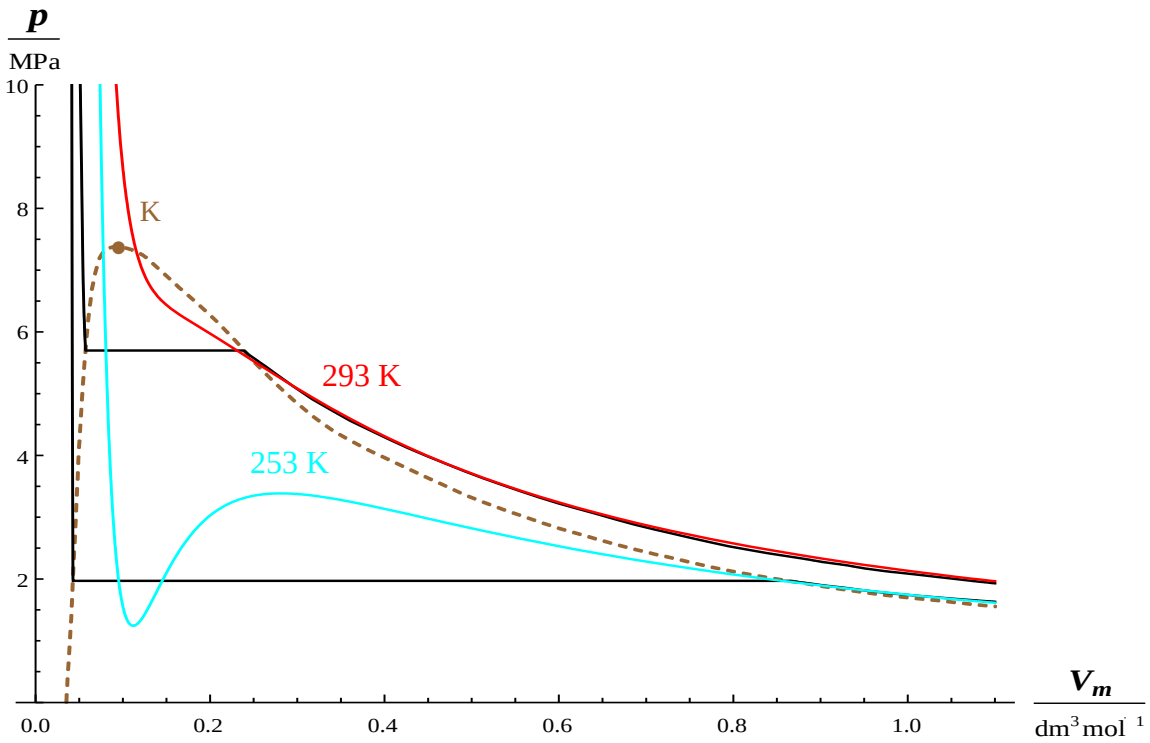


Obr. 2.118: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

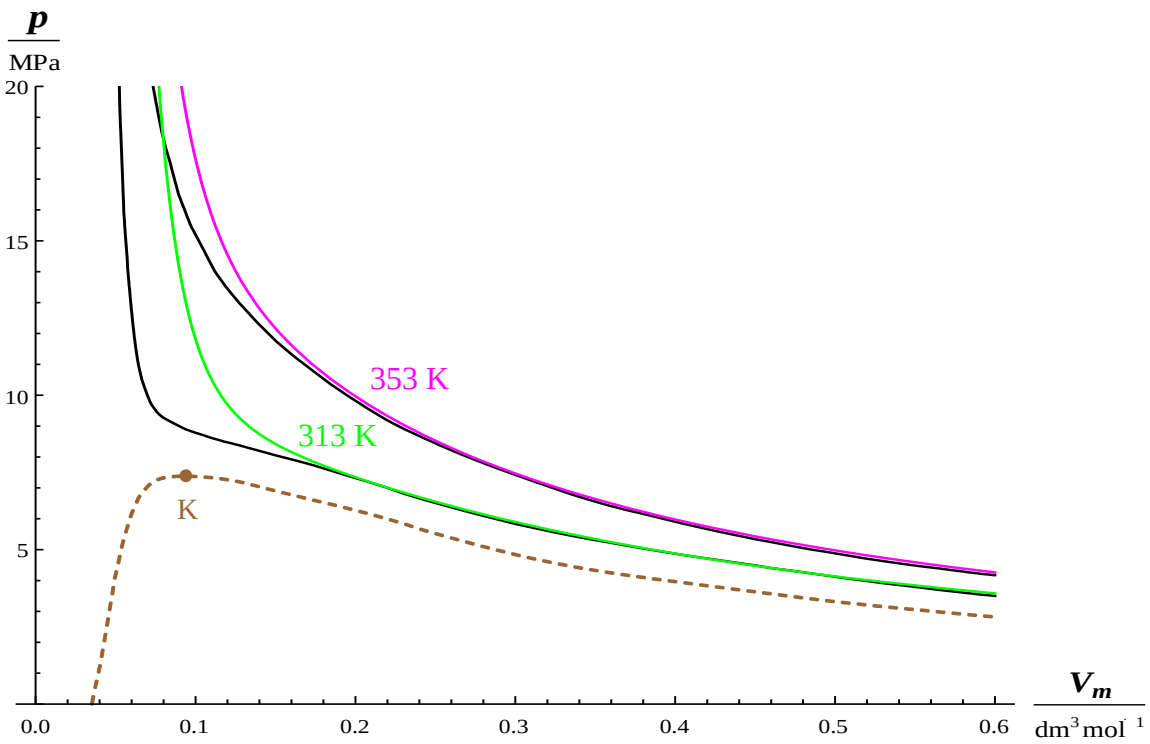


Obr. 2.119: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

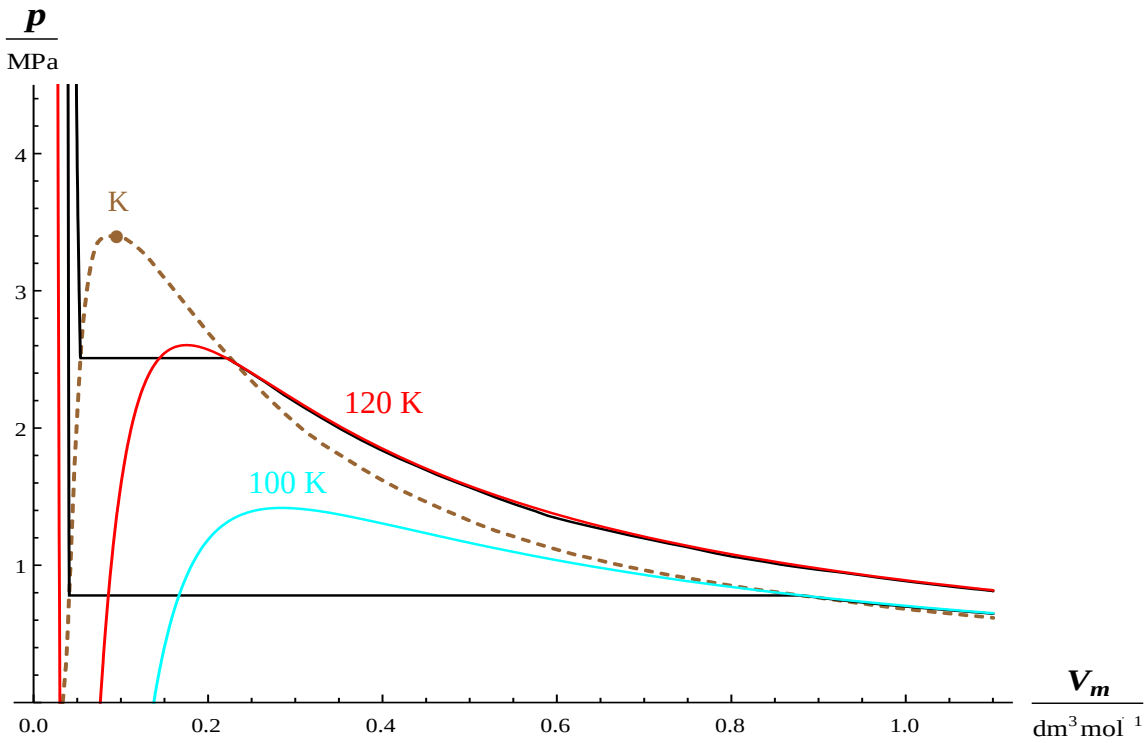


Obr. 2.120: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

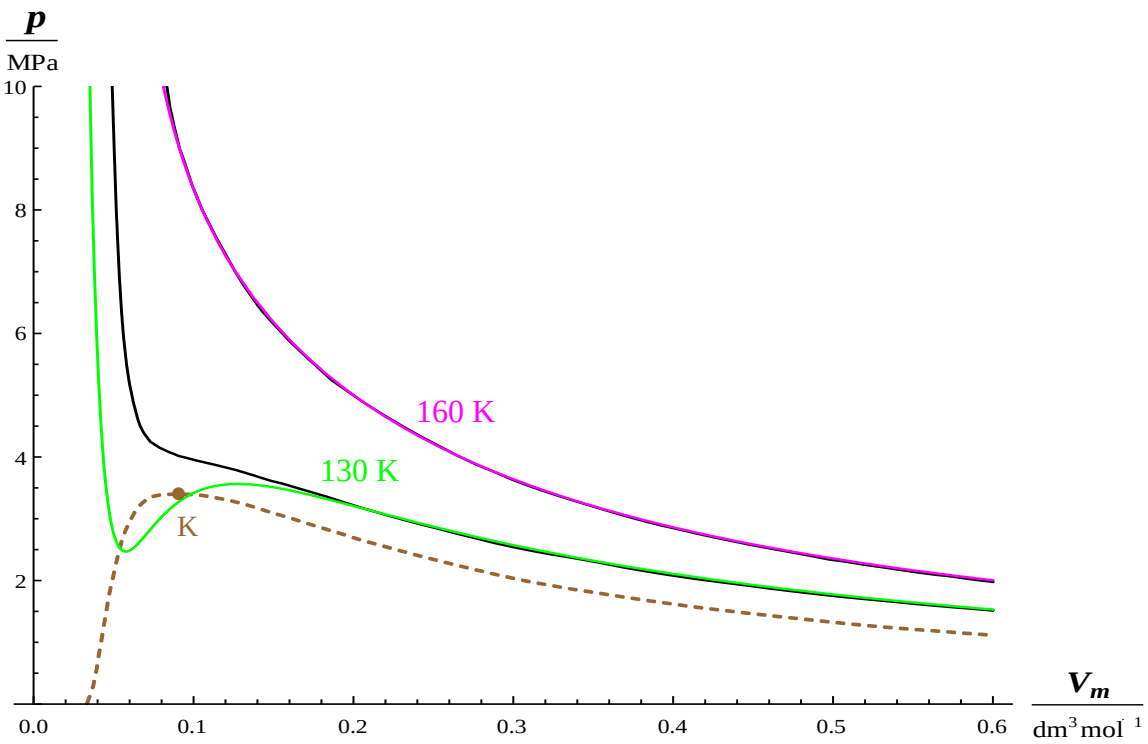


Obr. 2.121: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

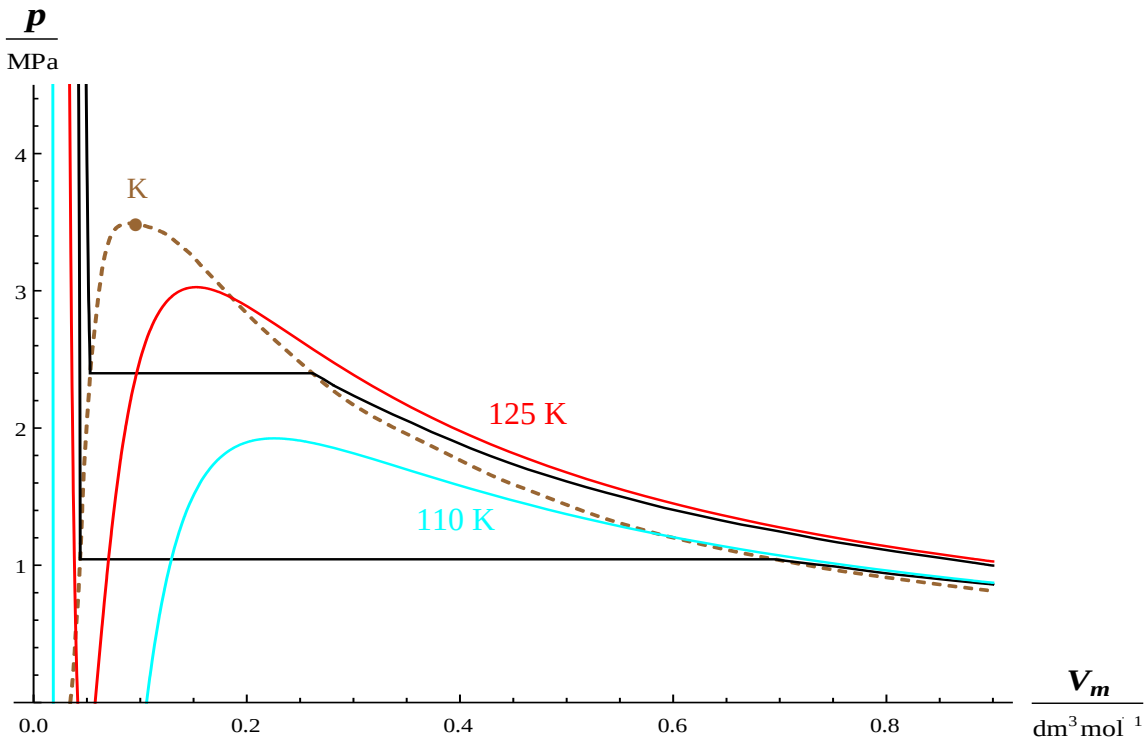


Obr. 2.122: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

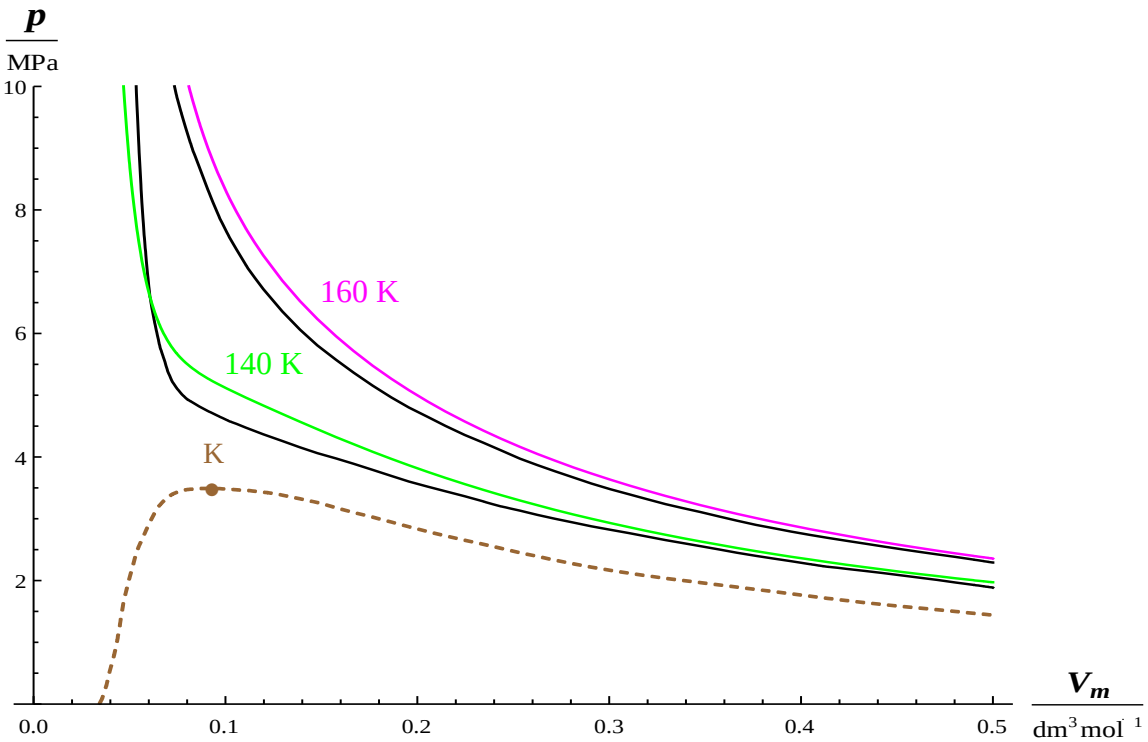


Obr. 2.123: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

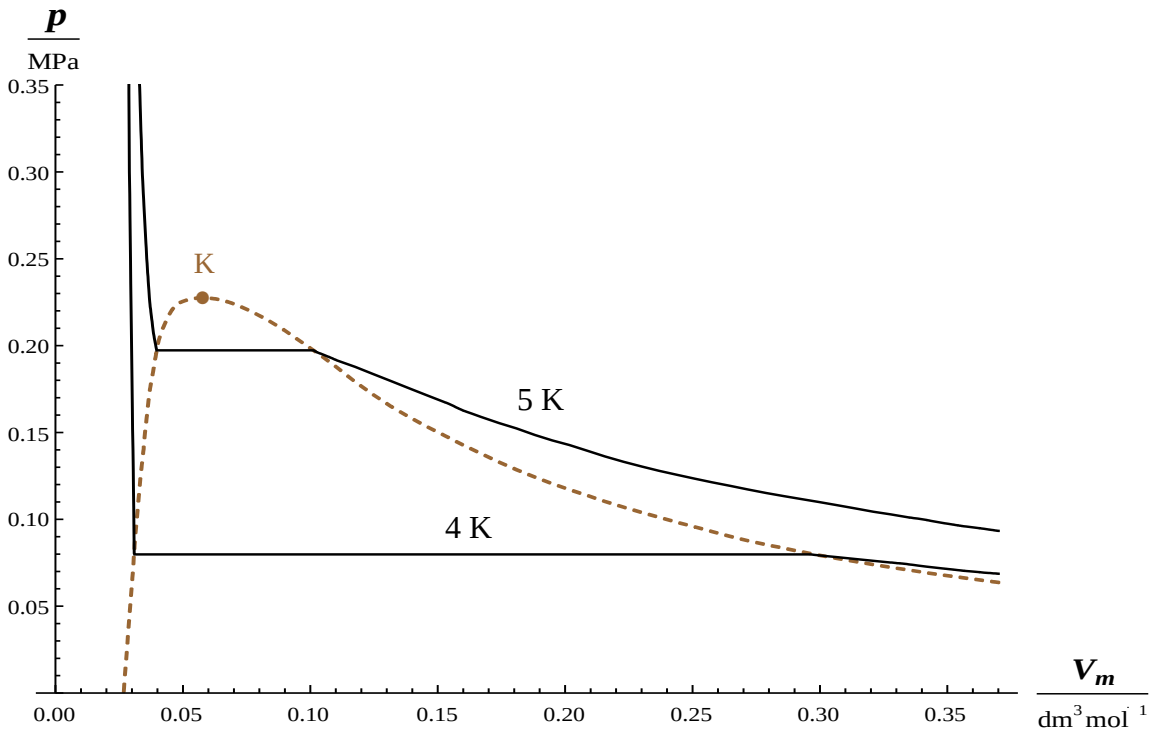


Obr. 2.124: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

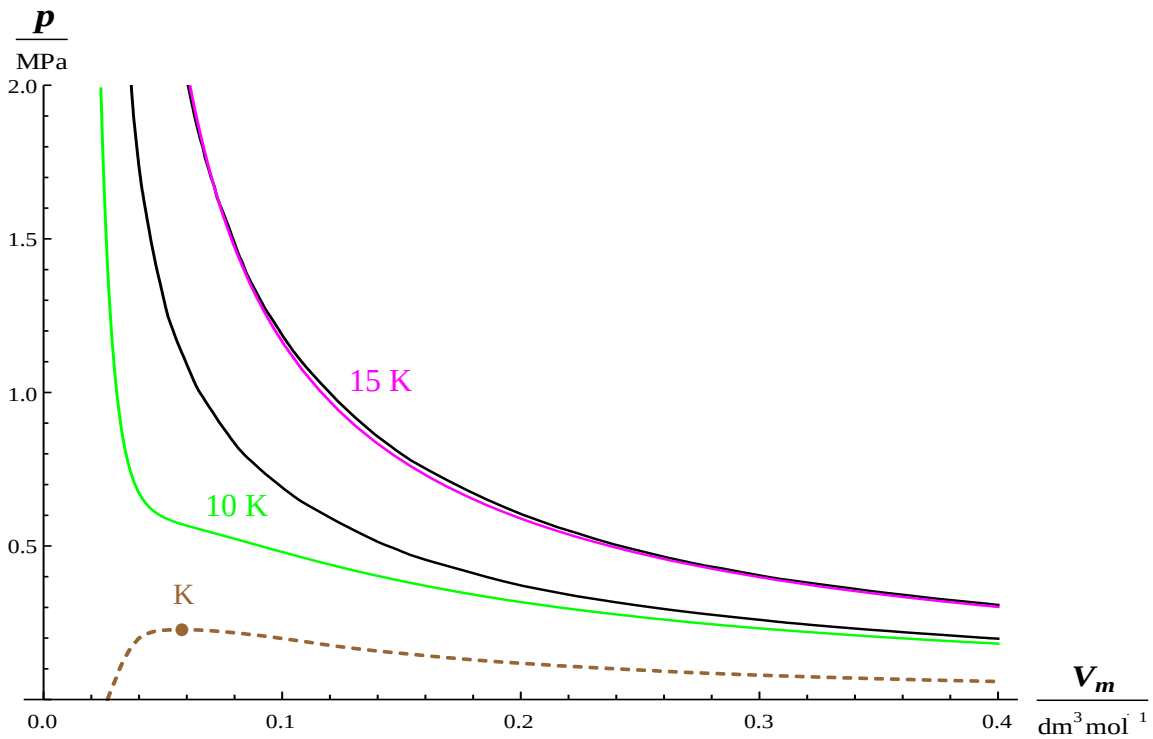


Obr. 2.125: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

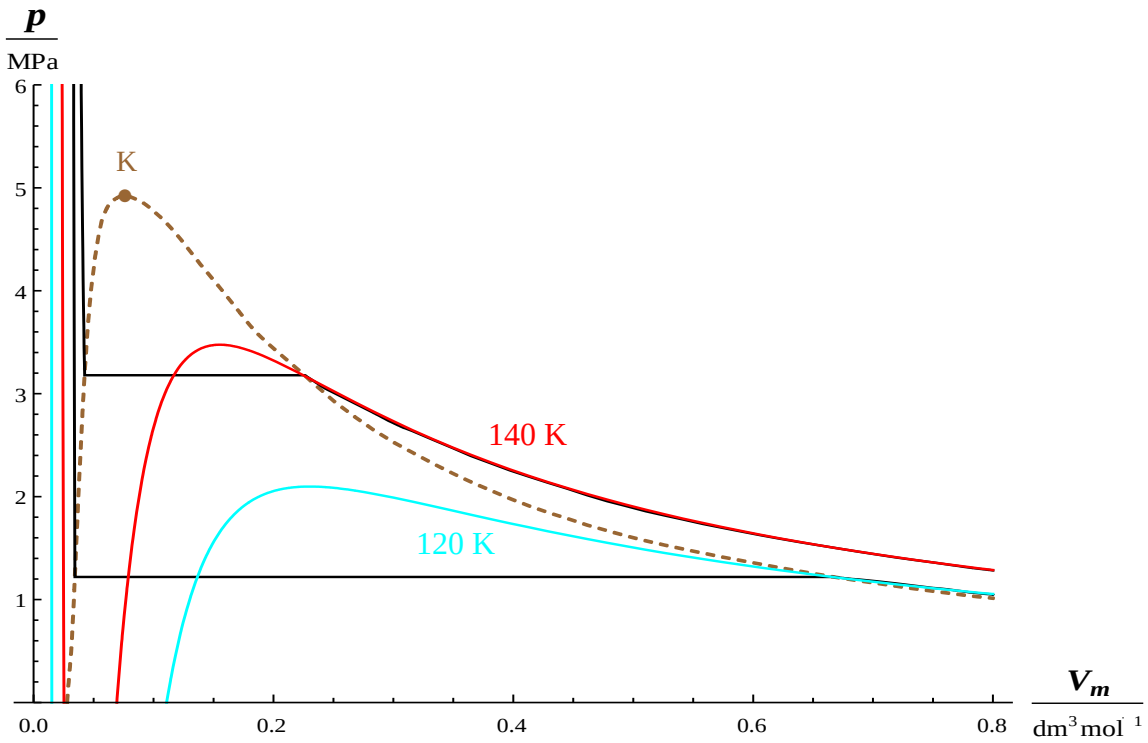


Obr. 2.126: Graf experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

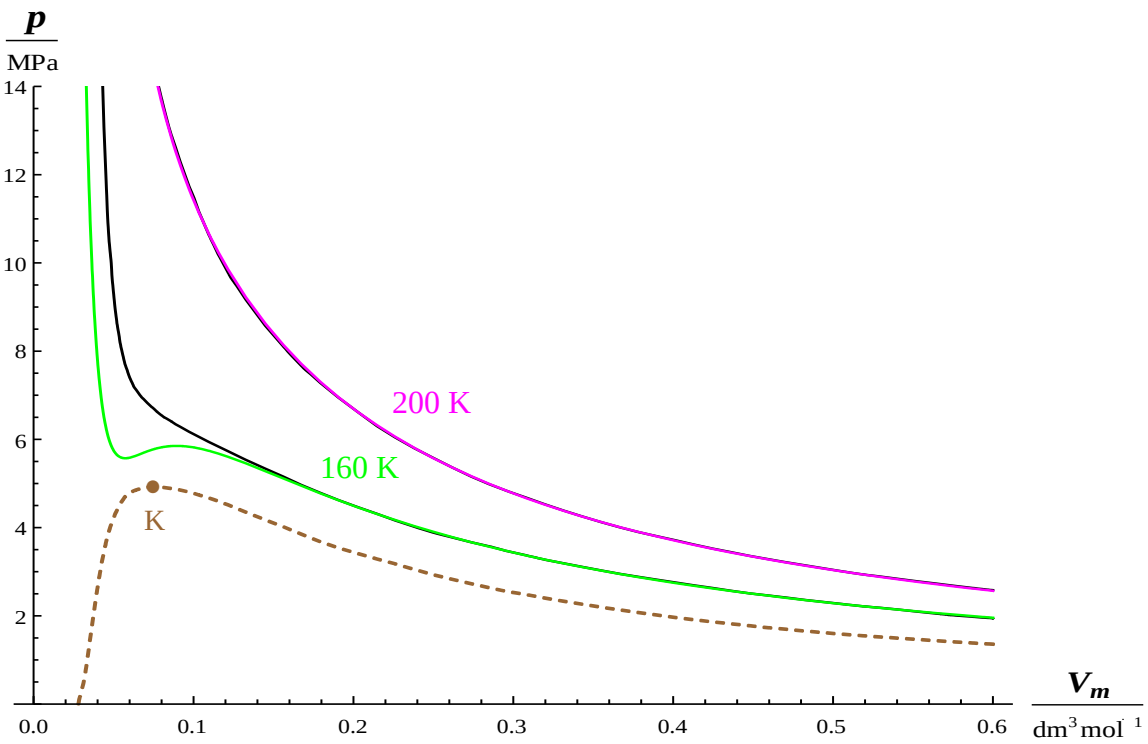


Obr. 2.127: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

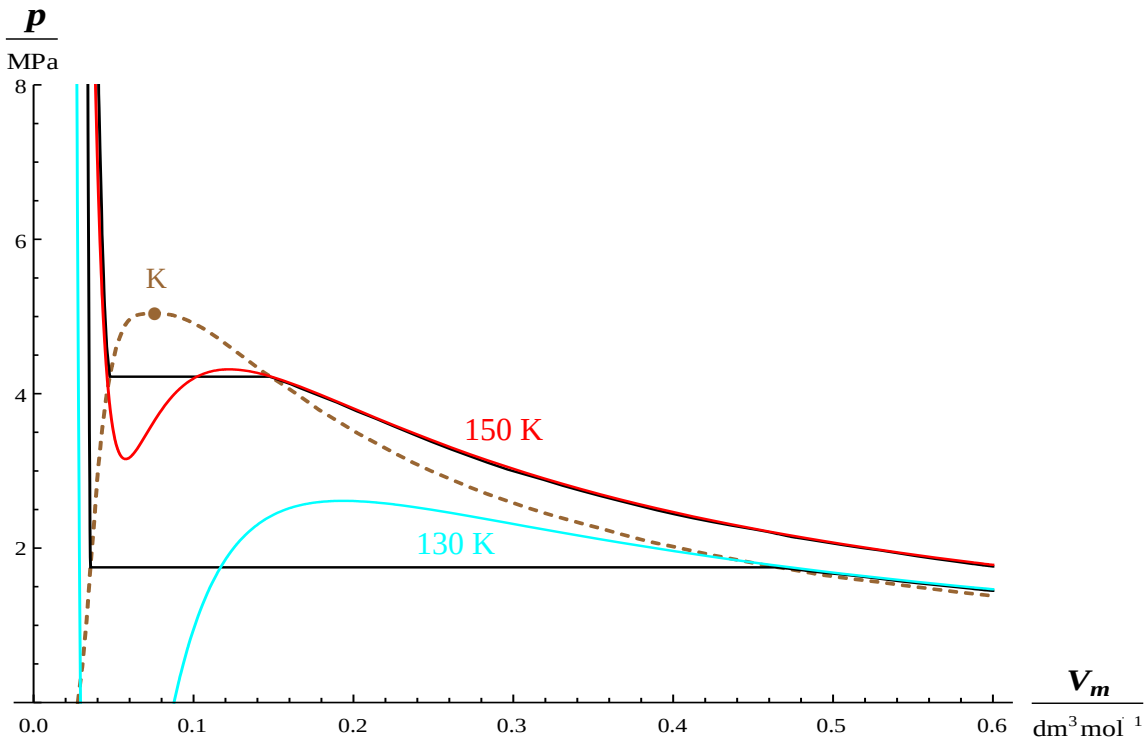


Obr. 2.128: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

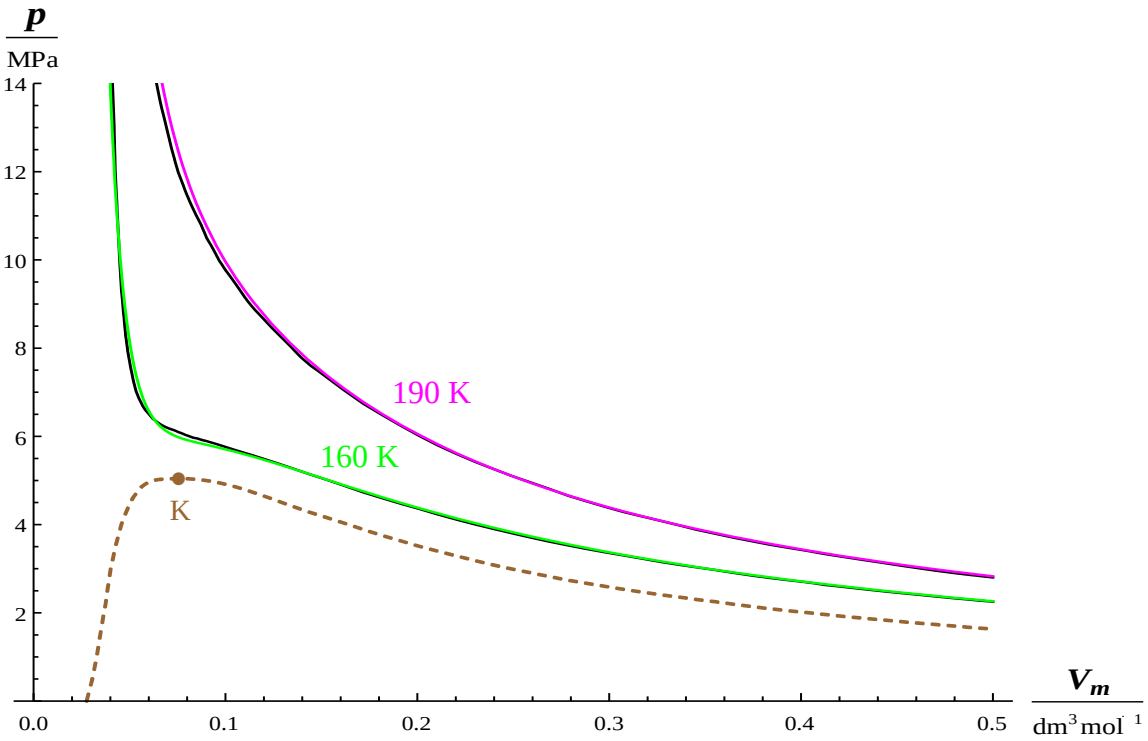


Obr. 2.129: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.130: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.131: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Oblast použitelnosti Beattie-Bridgemanovy stavové rovnice je omezená. Rovnice je velice přesná, ovšem jen v určitých intervalech objemů a tlaků. Proveďme proto opět rozbor grafů pro tuto rovnici (obr. 2.112 – 2.131).

Je zřejmé, že nejširší oblast použití bude mít tato rovnice u butanu (obr. 2.112 a 2.113), propanu (obr. 2.118 a 2.119) a kyslíku (obr. 2.130 a 2.131). Pro tyto tři plyny se velmi dobrá shoda projevuje v celém zobrazovaném oboru teplot a tlaků. Z grafů těchto plynů je také vidět, že pomyslná úsečka v oblasti nasycené páry je delší a posunutá k nižším hodnotám tlaku.

U amoniaku se ukazuje shoda vypočtených a skutečných izoterm jen v oblasti nenasycené páry (obr. 2.114), u nadkritických izoterm (obr. 2.115) je patrná pouze do hodnot tlaků nižších, než je tlak kritický.

Pro helium Beattie-Bridgemanova rovnice vyhovuje jen pro nadkritické teploty (obr. 2.127). Pro nižší teploty ji nelze použít (obr. 2.126). Je to způsobeno tím, že byla navržena tak, aby vyhovovala i pro vyšší tlaky a teploty než ostatní rovnice. Helium má ale mnohem menší hodnoty kritických veličin než ostatní plyny, obzvláště kritickou teplotu, a proto je tato rovnice pro tento plyn v podkritické oblasti nepoužitelná.

U ostatních plynů je oblast použitelnosti pro podkritické i nadkritické izotermy omezena kritickým objemem. Pouze při nadkritických hodnotách objemu popisuje rovnice chování těchto plynů velice přesně.

2.3.8 Benedictova-Webbova-Rubinova stavová rovnice

Benedict, Webb a Rubin publikovali v roce 1940 víceparametrovou stavovou rovnici, která má osm konstant a kterou lze použít ještě v širším oboru teplot a tlaků než rovnici Beattieovu-Bridgmanovu. Tato rovnice je klasickým příkladem komplikovanějších stavových rovnic. Četná a důkladná ověření prokázala, že patří k poměrně přesným a dostatečně flexibilním stavovým rovnicím.

Rovnici je možno psát ve tvaru:

$$p = T\,\Omega_{(d)} - \Phi_{(d)} - \frac{\Gamma_{(d)}}{T^2}, \tag{2.24}$$

kde

$$\Omega_{(d)} = Rd\cdot\left(1 + B_0 d + \beta d^2\right), \tag{2.25a}$$

$$\Phi_{(d)} = A_0 d^2 + \alpha d^3 - \alpha\mu d^6, \tag{2.25b}$$

$$\Gamma_{(d)} = C_0 d^2 - \gamma d^3\cdot\left(1 + \eta d^2\right)\cdot e^{-\eta d^2}, \tag{2.25c}$$

$$d = \frac{n}{V}. \tag{2.25d}$$

K výpočtům se obvykle používá tvar

$$\frac{p}{dRT} = 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}\right)d + \left(\beta - \frac{\alpha}{RT}\right)d^2 + \frac{\alpha\mu}{RT}d^5 + \frac{\gamma d^2}{RT^3}\left(1 + \frac{\eta}{d^2}\right)e^{-\eta d^2}. \tag{2.26}$$

Hodnoty jednotlivých konstant $A_0, B_0, C_0, \alpha, \beta, \gamma, \mu, \eta$ jsou jako u předchozí rovnice určovány experimentálně (tab. 2.8). Konstanty této rovnice jsou známy pro přibližně padesát látek, ale existuje celá řada vztahů, které umožňují jejich odhad na základě p_k, V_k, T_k a ω. K výpočtu lze použít např. následující vztahy

$$\begin{aligned}
&A_0 = 0{,}3131\,W_k^2 p_k, && \alpha = 0{,}05975\,W_k^3 p_k, && \mu = 0{,}001608\,W_k^3,\\
&B_0 = 0{,}1346\,W_k, && \beta = 0{,}04307\,W_k^2, && \eta = 0{,}04211\,W_k^2,\\
&C_0 = 0{,}1692\,W_k^2 T_k^2 p_k, && \gamma = 0{,}059416\,W_k^3 T_k^2 p_k, && W_k = \frac{RT_k}{p_k}.
\end{aligned} \tag{2.27}$$

V tab. 2.9 lze nalézt hodnoty konstant vypočtených podle těchto vztahů pro vybrané plyny.

Tato stavová rovnice, eventuálně její ještě komplikovanější modifikace, slouží k přesnému popisu stavového chování čistých plynů a plynných směsí. Rovnice vystihuje stavové chování i při vyšších hodnotách objemu (dvojnásobném) než objem kritický s průměrnou odchylkou 0,34 %, což je vzhledem k šířce oboru platnosti vynikající přesnost. Nevýhodou je vysoký počet konstant a složitost rovnice.

(Zpracováno podle [9], [16] a [17])

Konstanty \ Látka		Butan	Propan	Oxid uhličitý	Dusík	Oxid uhelnatý
A_0	(MPa dm^6 mol^{-2})	1,02180	0,69717	0,27112	0,10676	0,13590
B_0	(dm^3 mol^{-1})	0,12436	0,09738	0,04609	0,04074	0,05454
C_0	(MPa K^2 dm^6 mol^{-2})	100600	51561	13552	816,6	867,2
α	(Mpa dm^9 mol^{-3})	0,19073	0,09621	0,01772	0,00254	0,00371
β	(dm^6 mol^{-2})	0,039998	0,022532	0,005050	0,002328	0,002632
γ	(MPa K^2 dm^9 mol^{-3})	32060	13096,2	1630	73,81	105,4
μ	(dm^9 mol^{-3})	0,001101	0,0006085	0,0000646	0,0001272	0,000135
η	(dm^6 mol^{-2})	0,034	0,022032	0,004938	0,0053	0,006

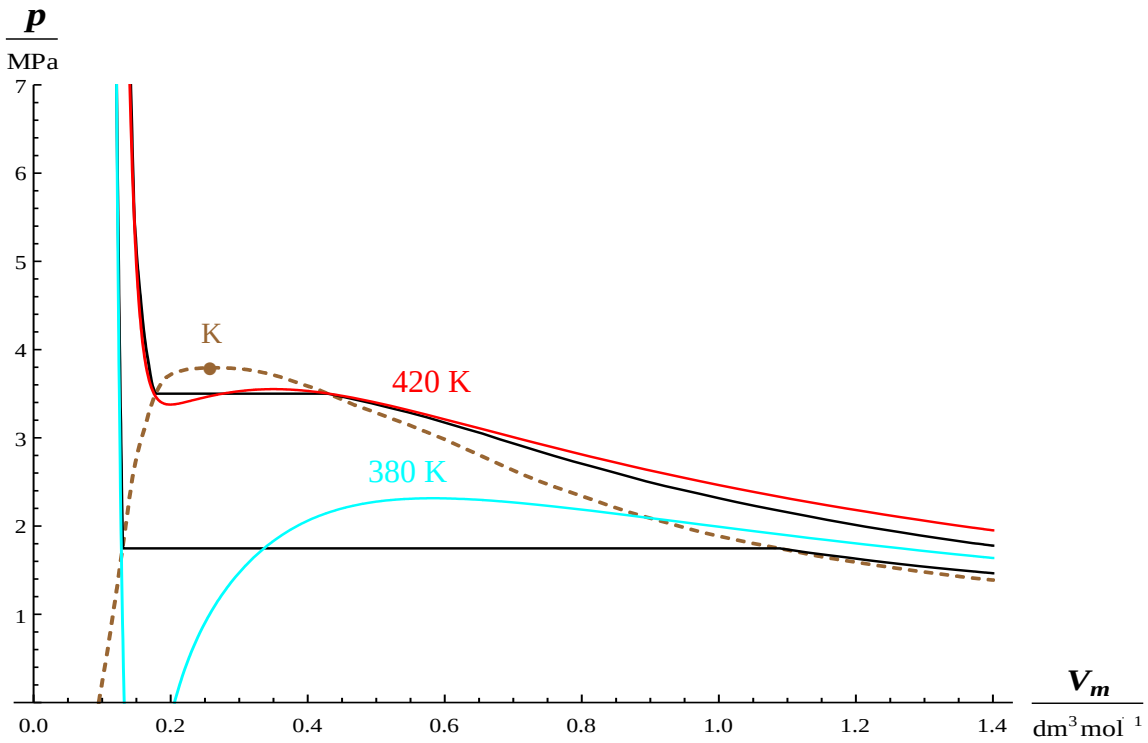
Tab 2.8: Experimentálně určené konstanty pro Benedictovu-Webbovu-Rubinovu rovnici pro vybrané plyny
(Zpracována podle [6], [8], [13] a [26])

Konstanty \ Látka		Amoniak	Vodík	Helium	Argon	Kyslík
A_0	(MPa dm^6 mol^{-2})	0,319442	0,018291	0,0025676	0,10006	0,10256
B_0	(dm^3 mol^{-1})	0,0407523	0,0287125	0,0255549	0,0342738	0,0343053
C_0	(MPa K^2 dm^6 mol^{-2})	28357,2	10,7237	0,0374466	1232,09	1324,35
α	10^{-6} (Mpa dm^9 mol^{-3})	18456,7	744,581	93,027	4862,19	4988,25
β	10^{-3} (dm^6 mol^{-2})	3,94811	1,95986	1,55251	2,79261	2,79774
γ	(MPa K^2 dm^9 mol^{-3})	3014,9	0,803289	0,00249658	110,17	118,528
μ	10^{-5} (dm^9 mol^{-3})	4,4628	1,56086	1,10046	2,65484	2,66216
η	10^{-3} (dm^6 mol^{-2})	3,86011	1,91618	1,51791	2,73036	2,73538

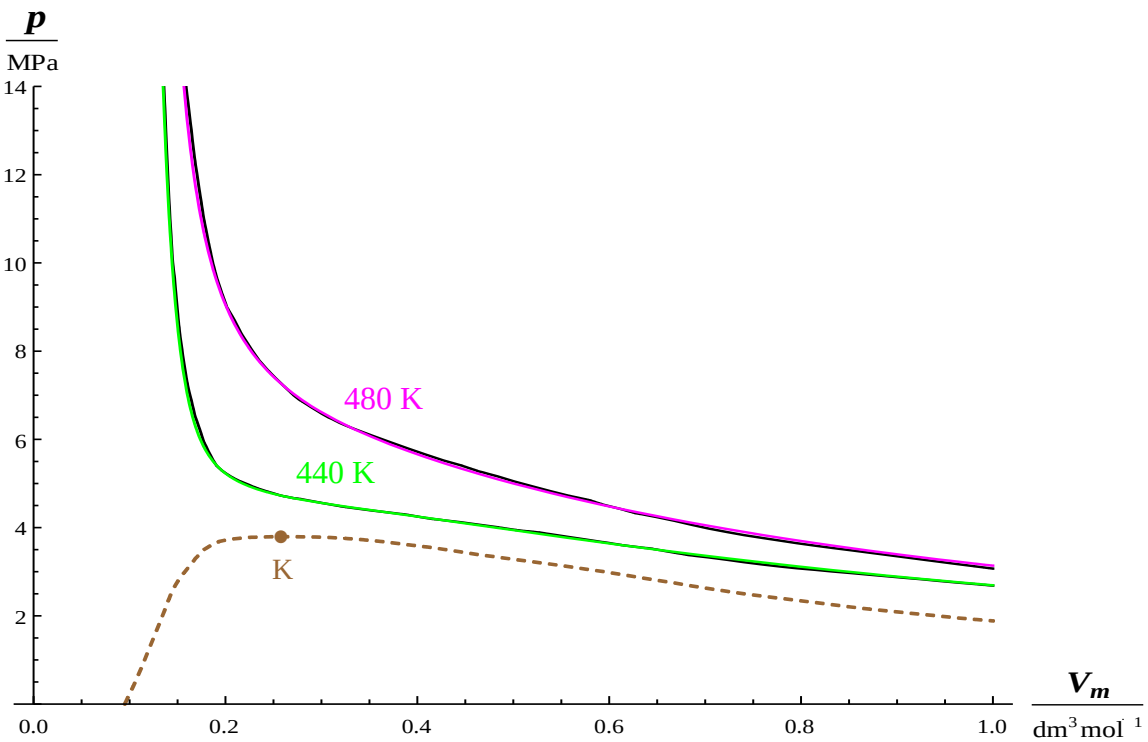
Tab 2.9: Konstanty pro Benedictovu-Webbovu-Rubinovu vypočtené dle vztahů (2.27) pro vybrané plyny
(Zpracována podle [16])

Následující grafy ukazují výsledky praktického výpočtu dle vztahu (2.26) a srovnání s experimentálními daty:

Butan

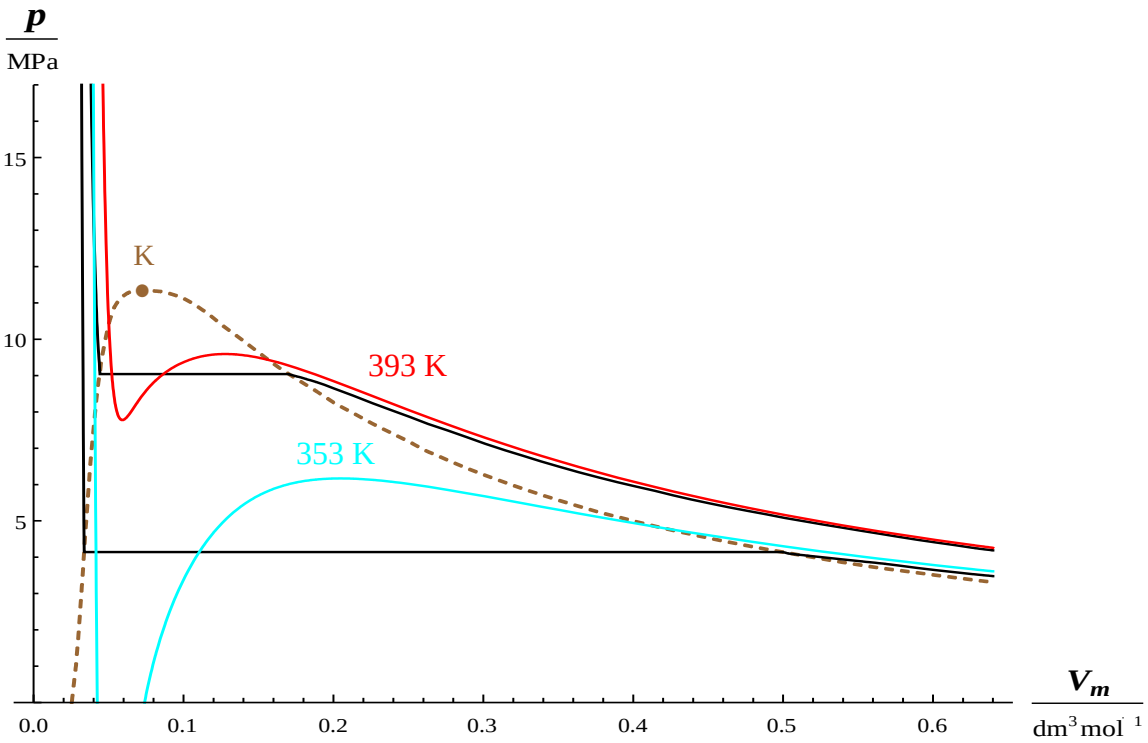


Obr. 2.132: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

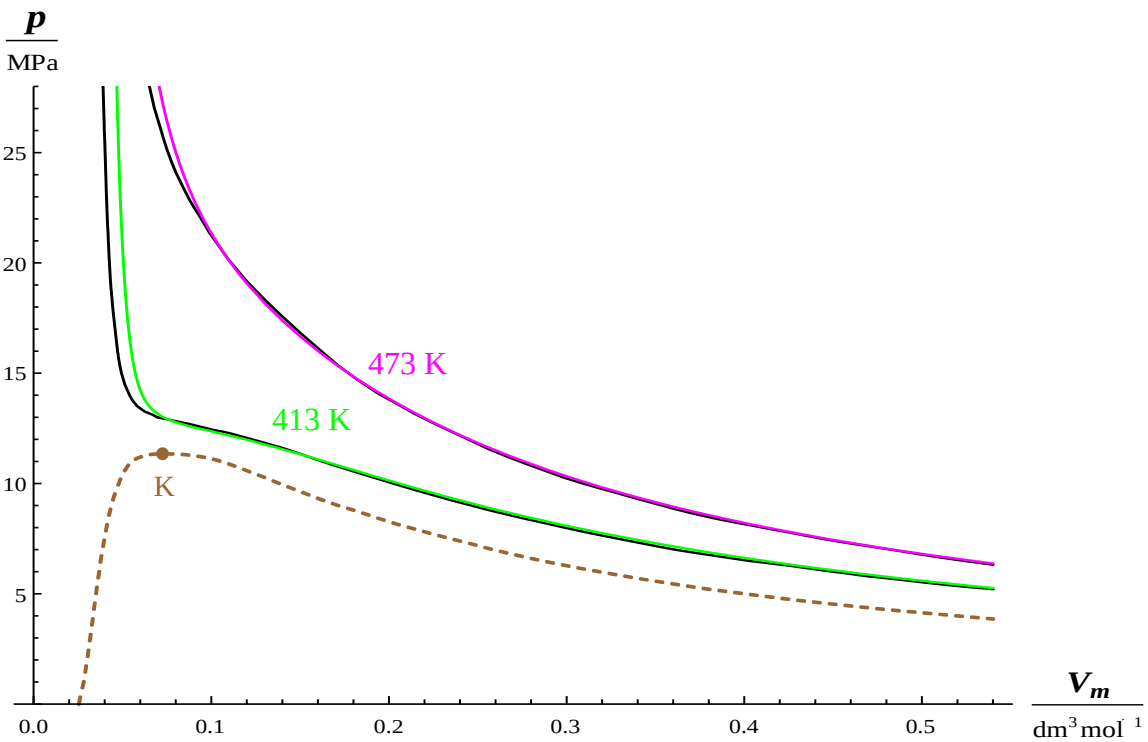


Obr. 2.133: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

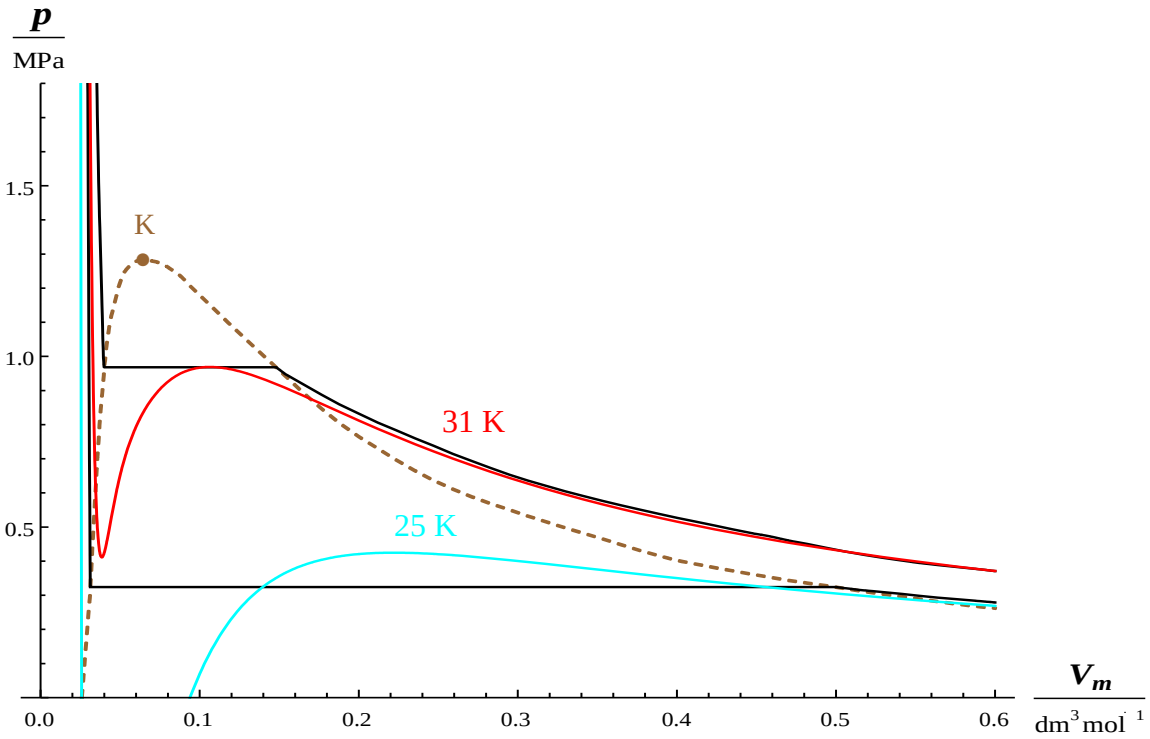


Obr. 2.134: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

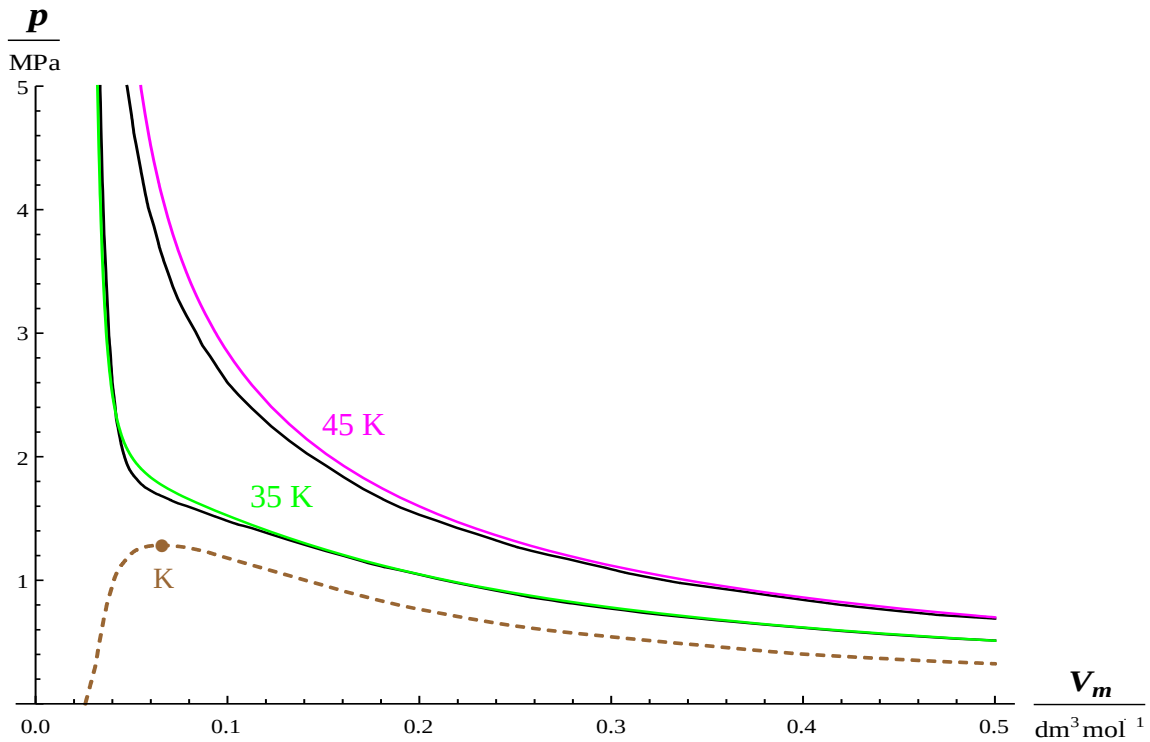


Obr. 2.135: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

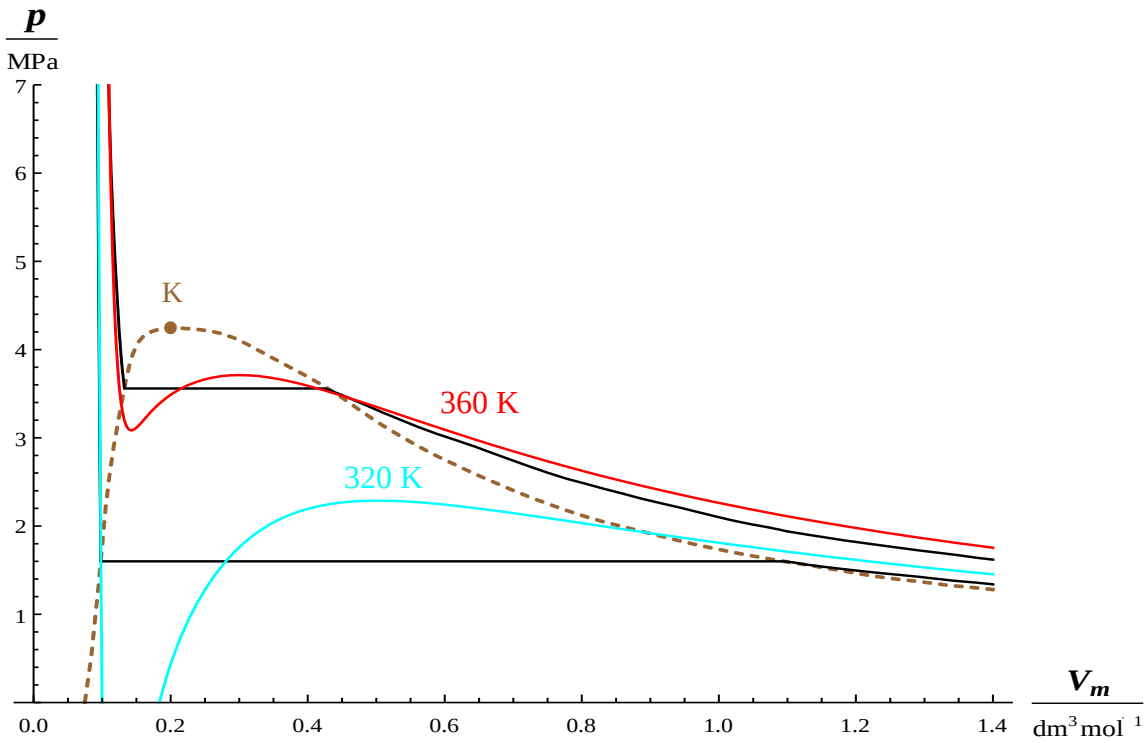


Obr. 2.136: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

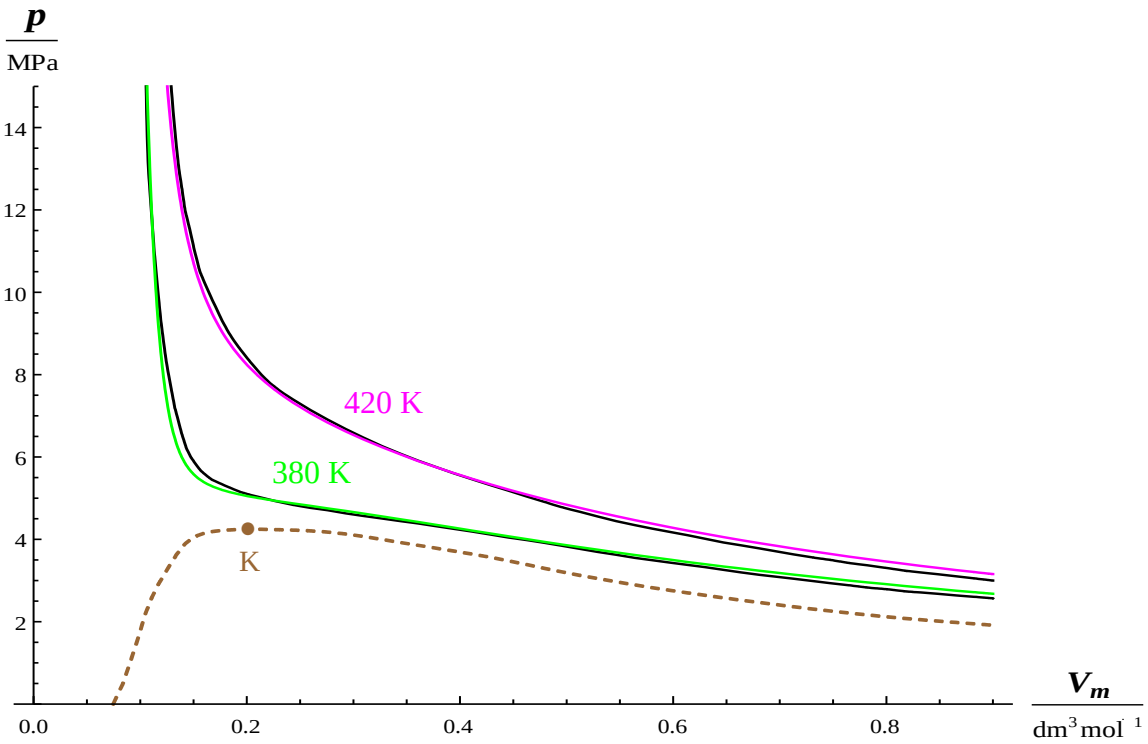


Obr. 2.137: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

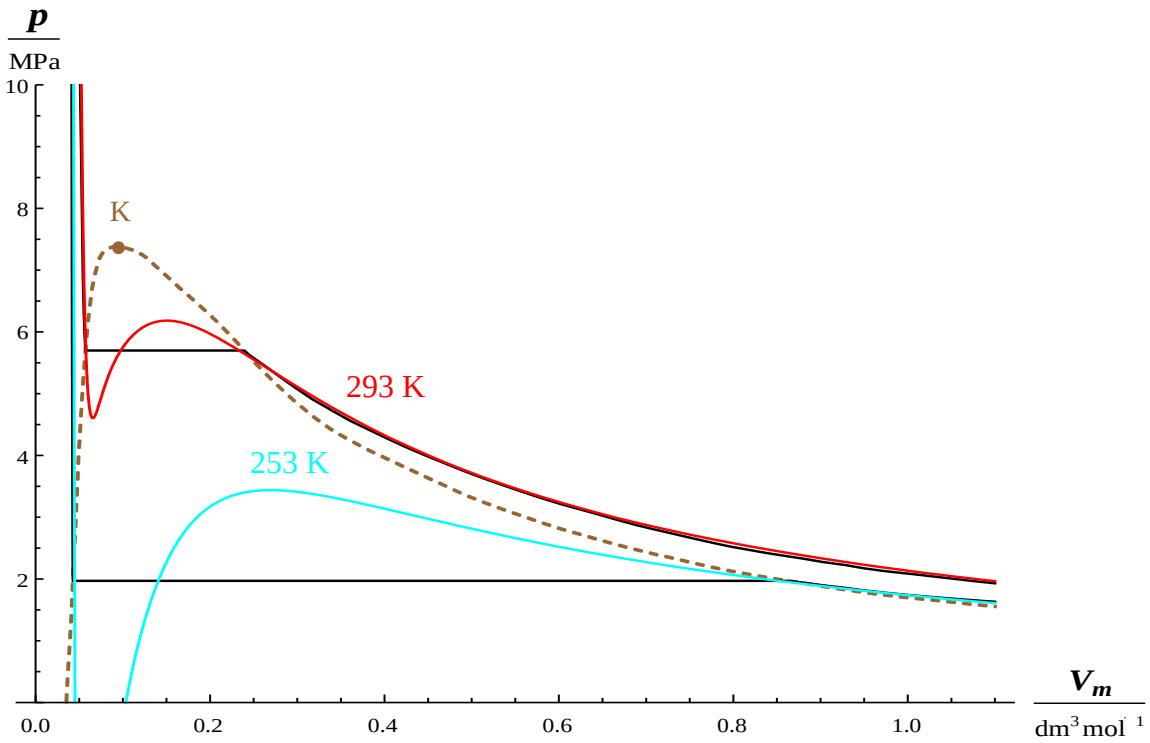


Obr. 2.138: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

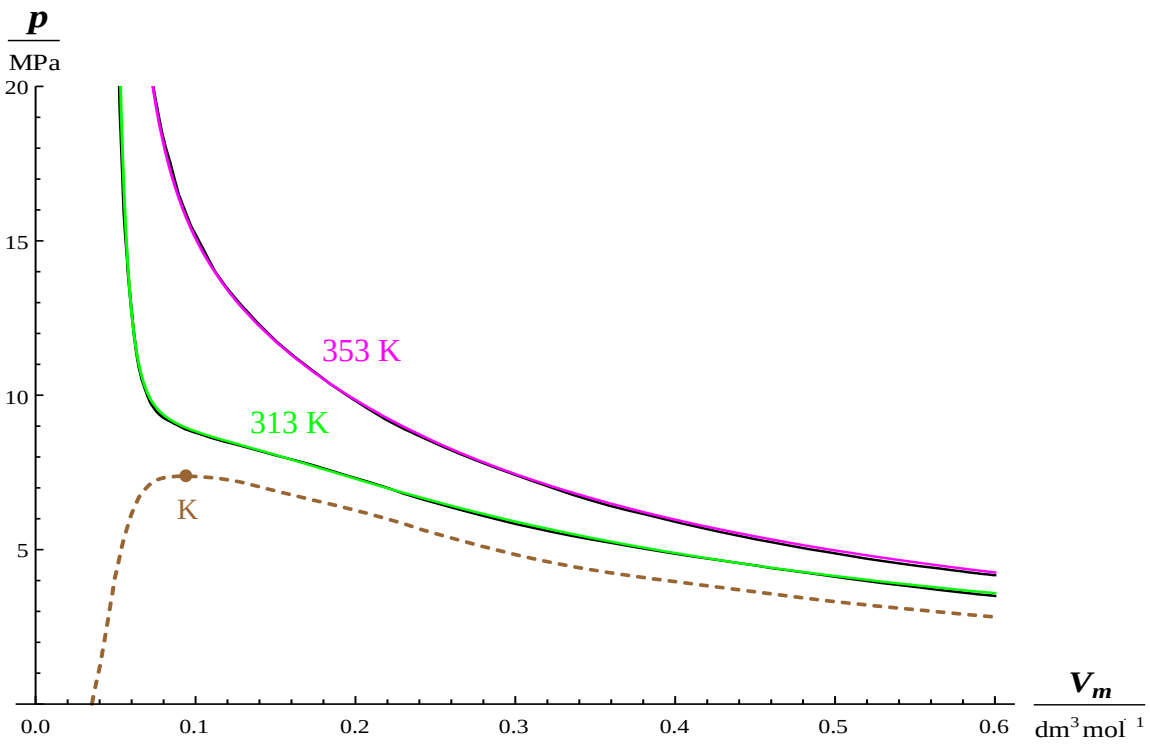


Obr. 2.139: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

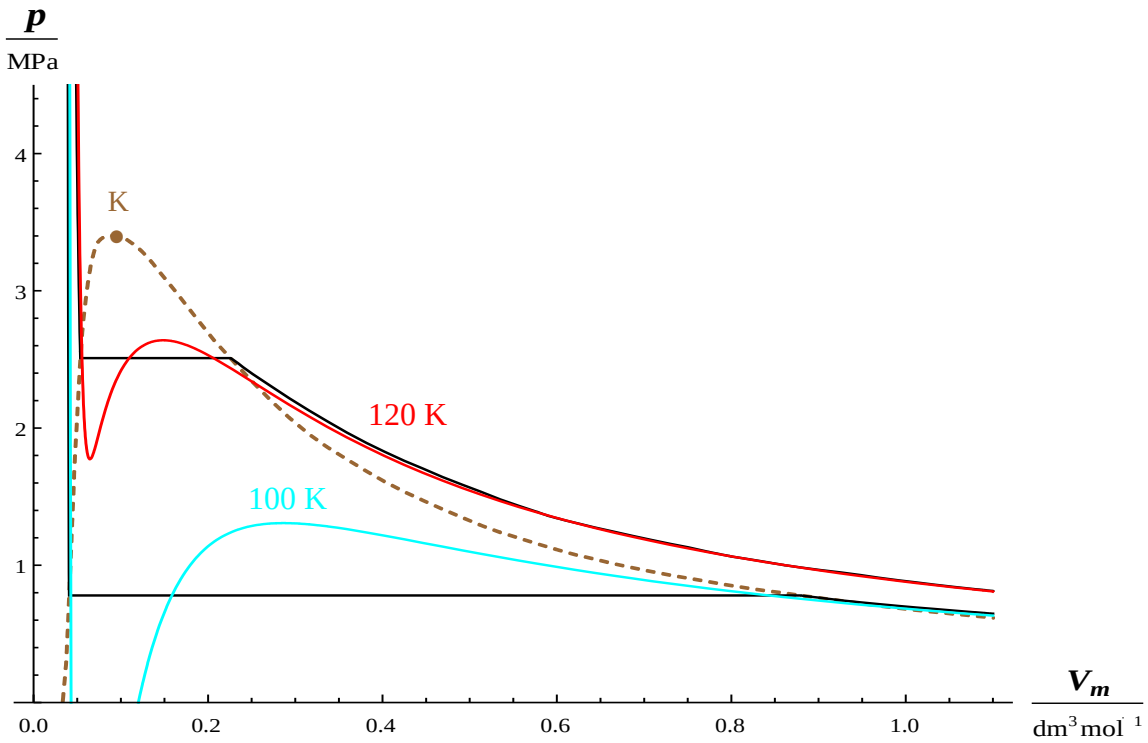


Obr. 2.140: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

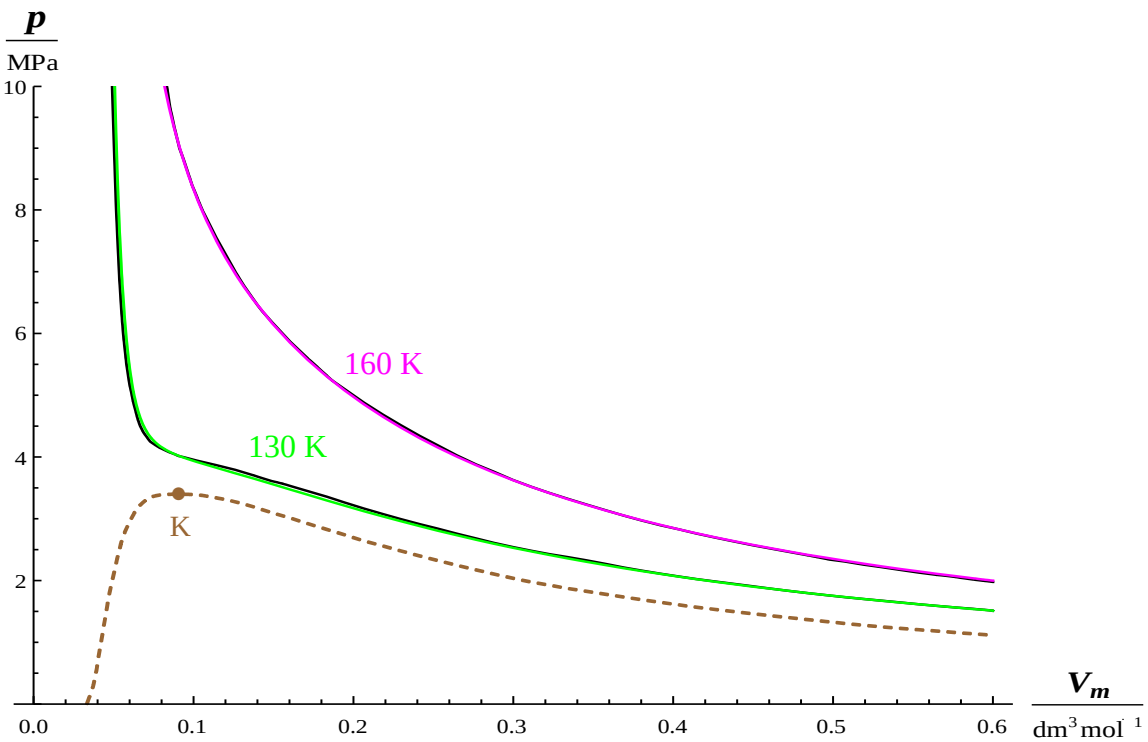


Obr. 2.141: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

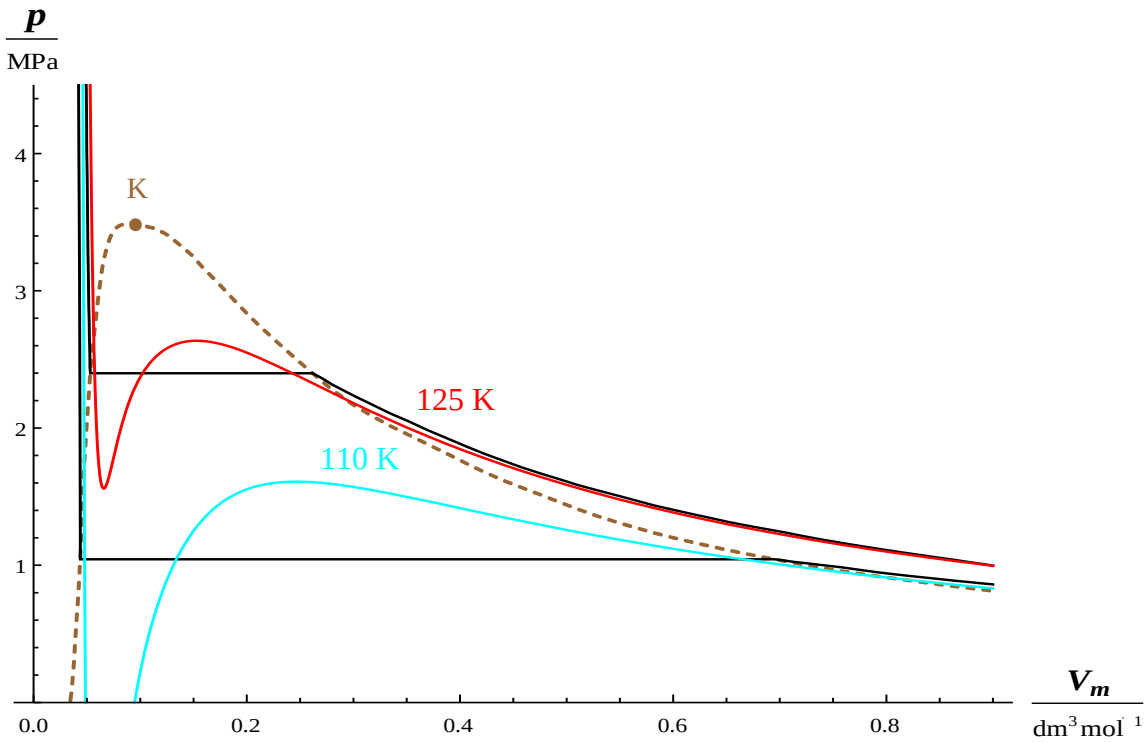


Obr. 2.142: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

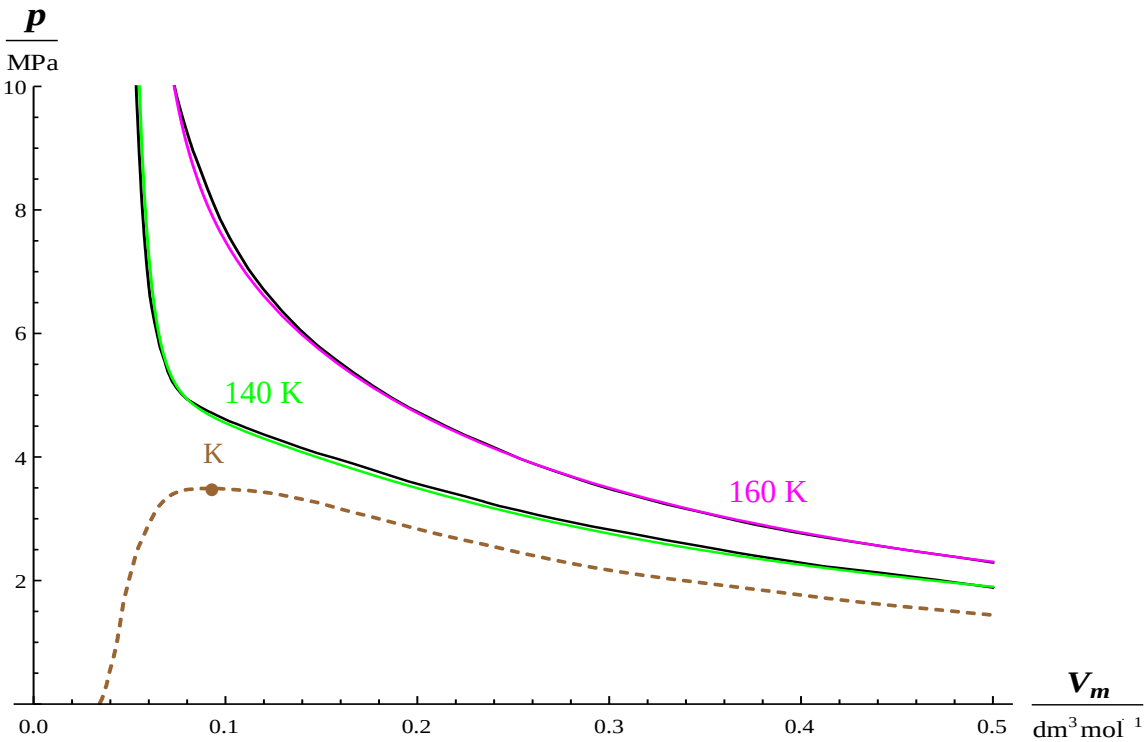


Obr. 2.143: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

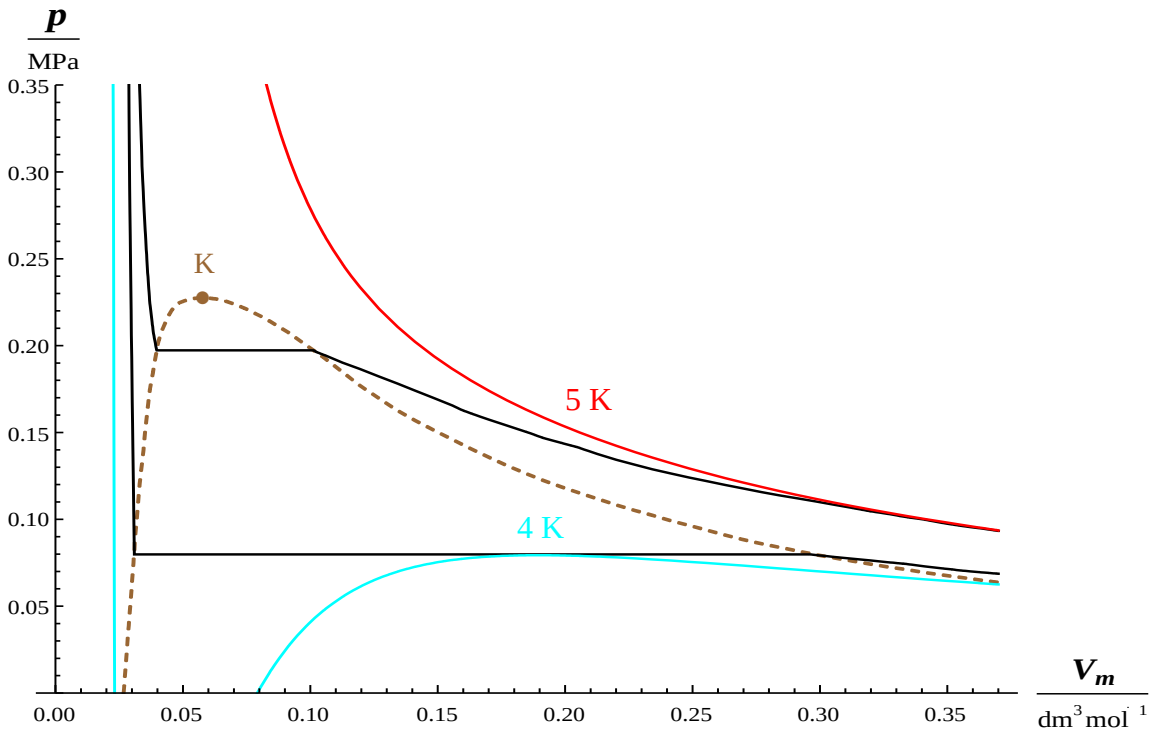


Obr. 2.144: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

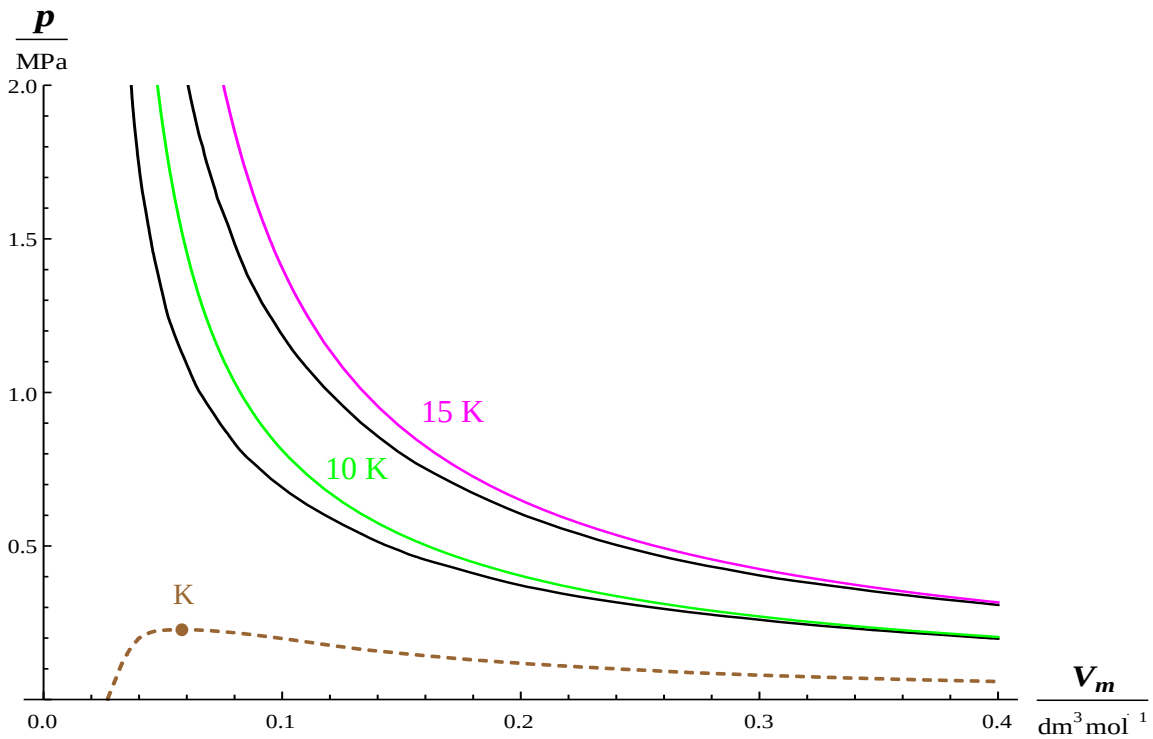


Obr. 2.145: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

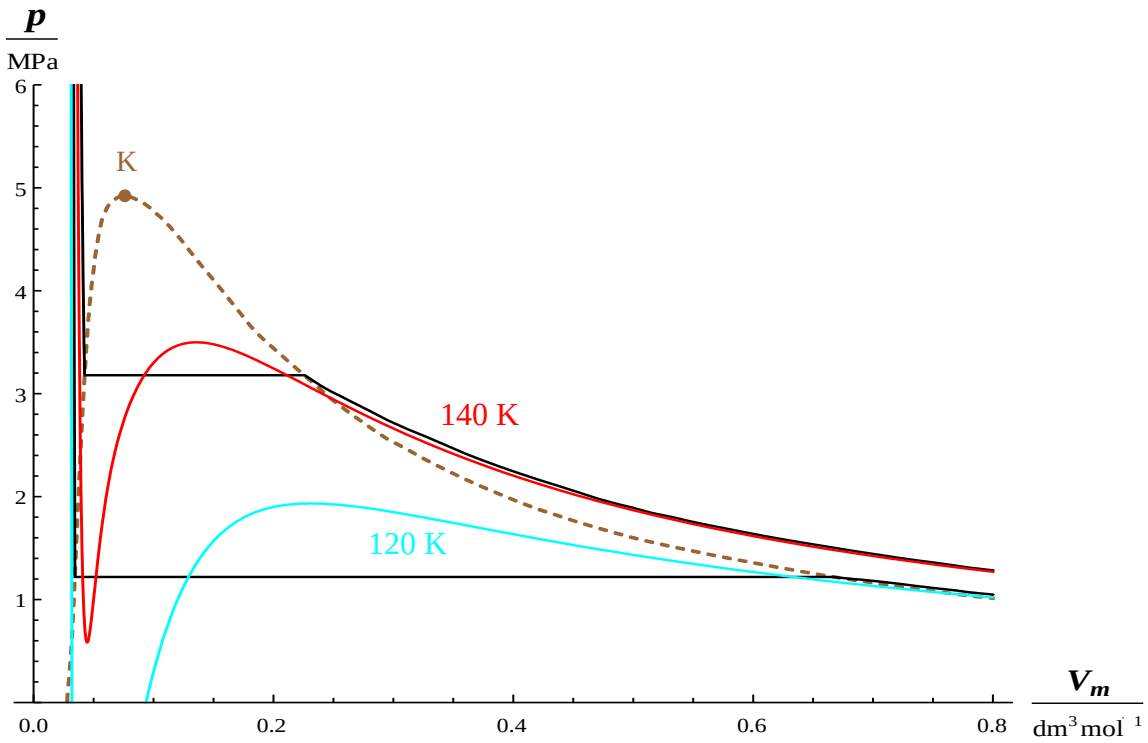


Obr. 2.146: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

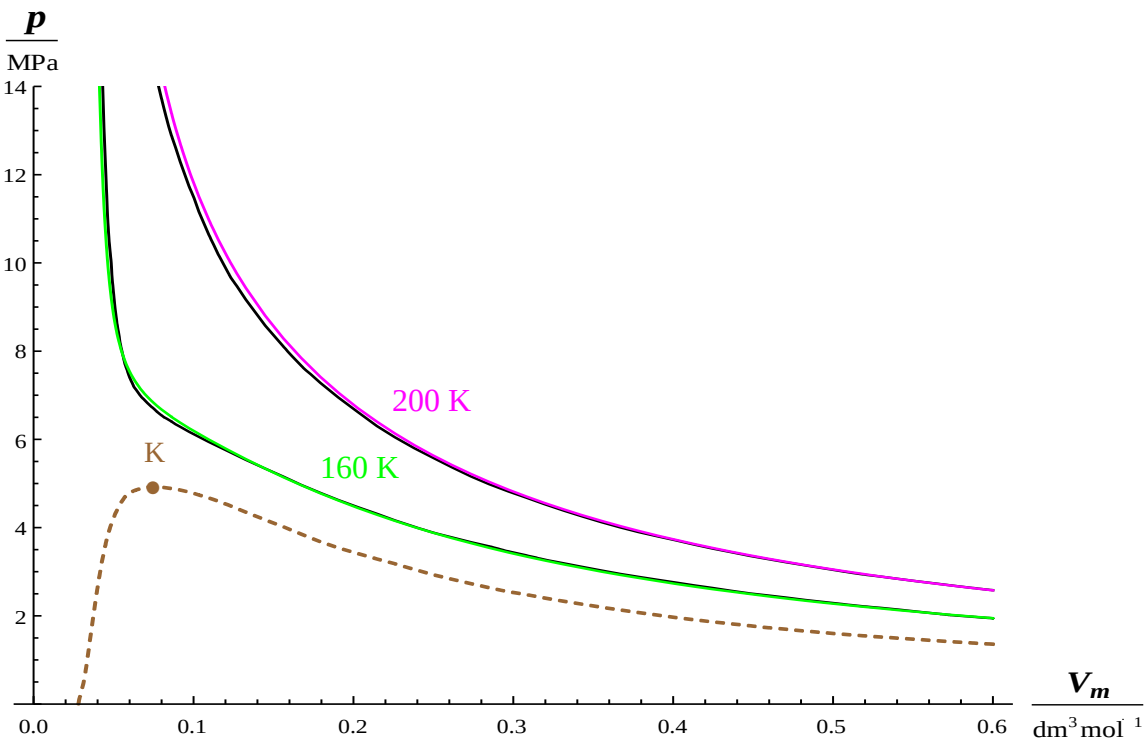


Obr. 2.147: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

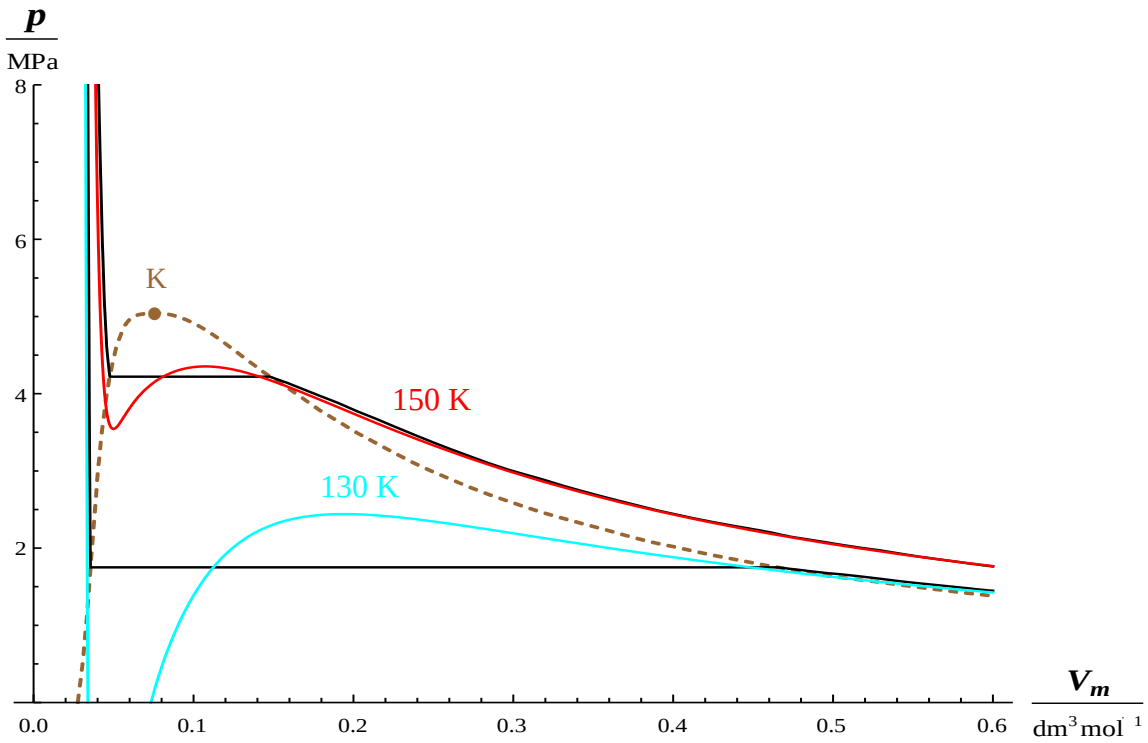


Obr. 2.148: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

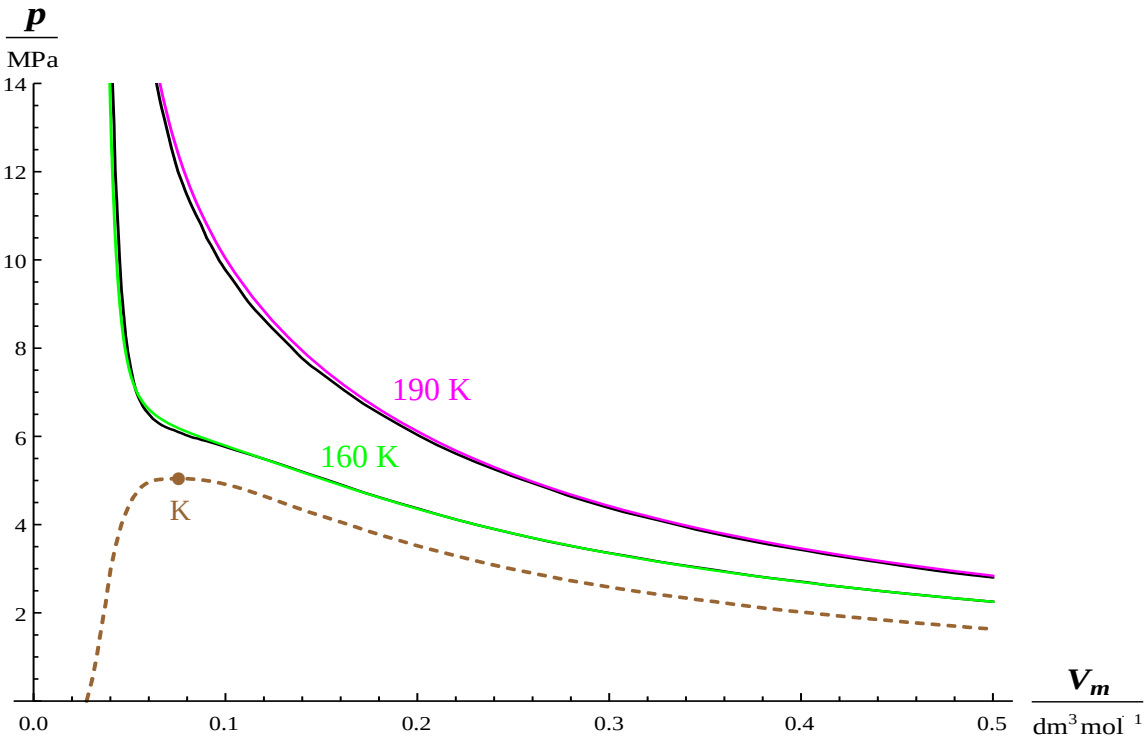


Obr. 2.149: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.150: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.151: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Z jednotlivých grafů vyplývá, že Benedictova-Webbova-Rubinova rovnice představuje další stavovou rovnici, která velmi přesně vystihuje stavové chování skoro všech vybraných plynů (obr. 2.133 – 2.151). Výjimku tvoří helium (obr. 2.146 a 2.147), u kterého jsou hlavně pro podkritické teploty znatelné rozdíly mezi vypočtenými a skutečnými křivkami. Tyto odchylky jsou způsobeny zejména vlastnostmi helia (nízké hodnoty kritických veličin).

Menší odchylky můžeme také pozorovat, u amoniaku (obr. 2.134) a u vodíku (obr. 2.137)

2.3.9 Wohlova stavová rovnice

Wohlova rovnice, pojmenovaná po A. Wohlovi, je definovaná na základě kritických hodnot stavových veličin. Používá se v případech, kdy nejsou k dispozici experimentálně zjištěné konstanty. Rovnice má tvar

$$p = \frac{RT}{V_m - i} - \frac{h}{TV_m(V_m - i)} + \frac{j}{T^2 V_m^3}, \tag{2.28}$$

kde

$$h = 6\ p_k T_k V_k^2, \qquad i = \frac{V_k}{4}, \qquad j = 4\ p_k T_k^2 V_k^3. \tag{2.29}$$

Konstanty *h, i, j* jsou vypočteny z kritických veličin (tab. 2.10).

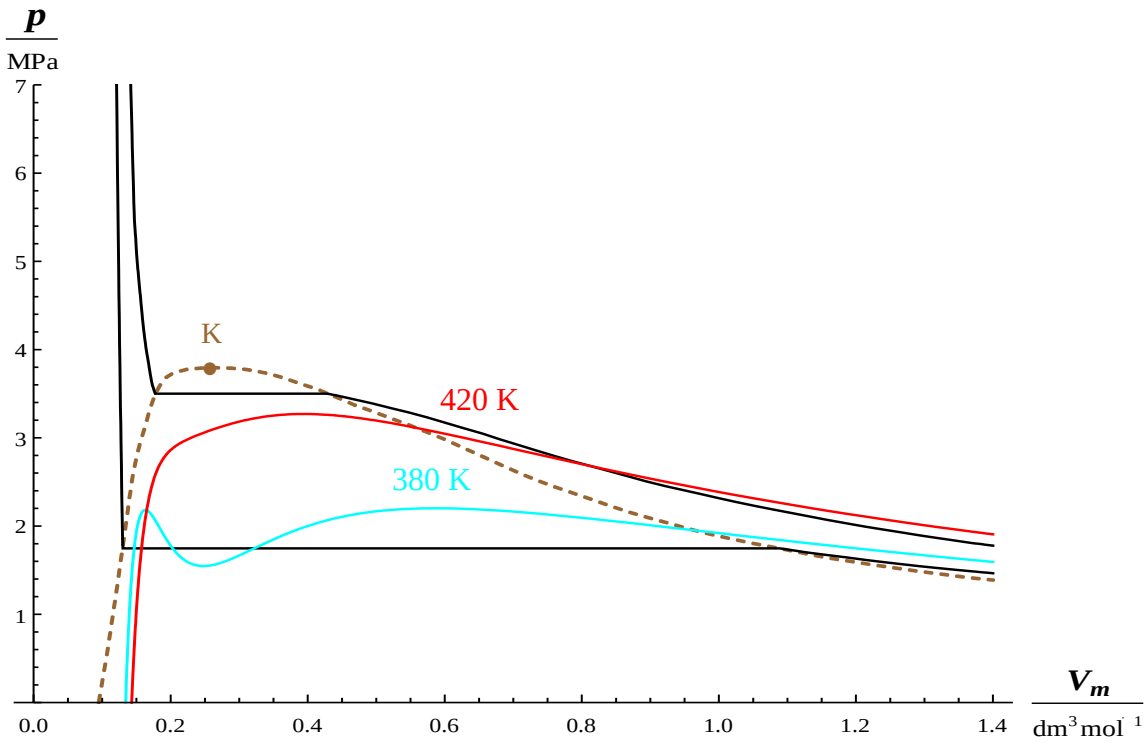
Látka	h (dm^6 MPa K mol^{-2})	i (dm^3 mol^{-1})	j (dm^9 MPa K^2 mol^{-3})
Butan	629,6660	0,063750	45510,5
Amoniak	142,2650	0,018125	2786,9
Vodík	1,07195	0,016250	1,532
Propan	388,4390	0,050750	19442,5
Oxid uhličitý	119,0750	0,023500	2269,5
Dusík	20,8997	0,022525	158,4
Oxid uhelnatý	24,1364	0,023275	199,1
Helium	0,0236905	0,014450	0,00474238
Argon	25,3114	0,018825	191,8
Kyslík	27,2995	0,019100	214,9

Tab. 2.10 Konstanty pro Wohlovu rovnici vypočtené dle vztahů (2.29) pro vybrané plyny
(Zpracována podle [32])

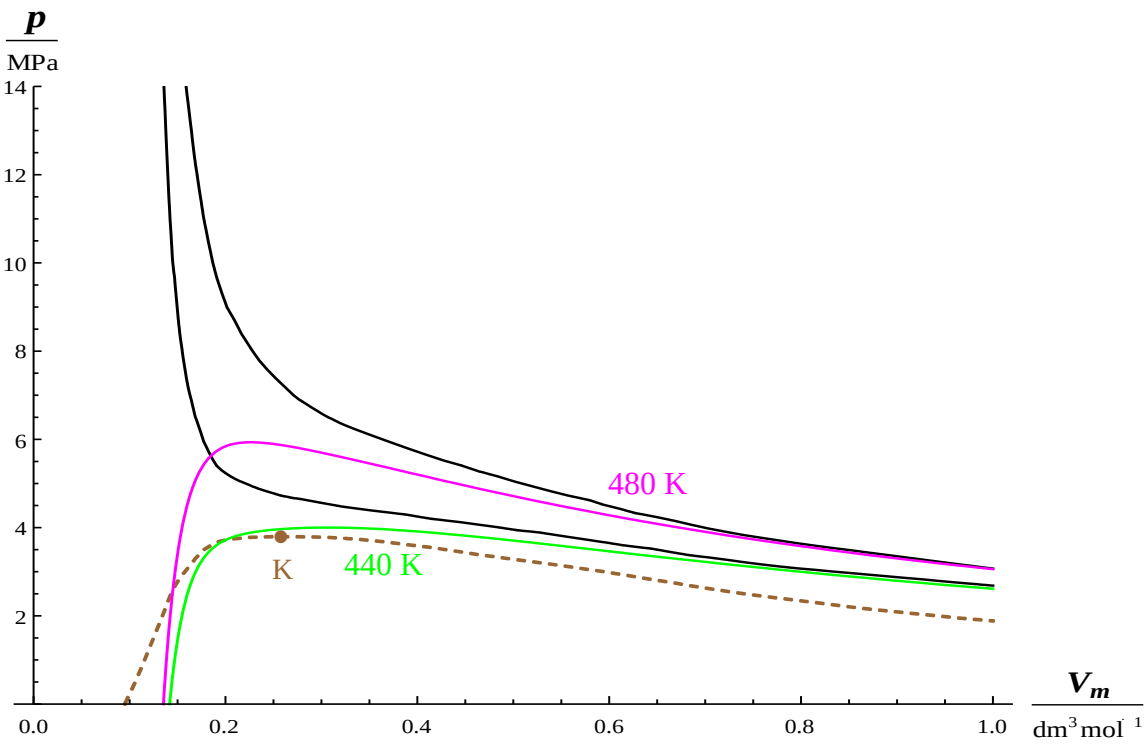
(Zpracováno podle [32])

Také pro tuto rovnici provedeme srovnání vypočtených stavových veličin pomocí vtahu (2.28) s veličinami získanými experimentálně:

Butan

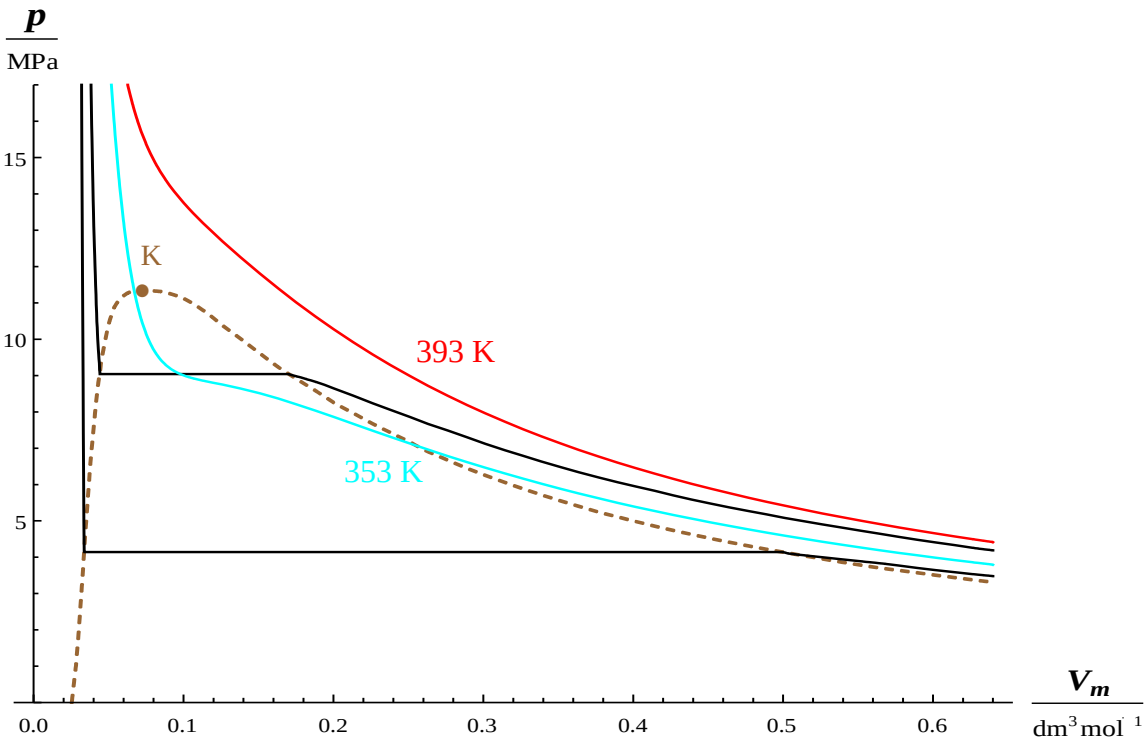


Obr. 2.152: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

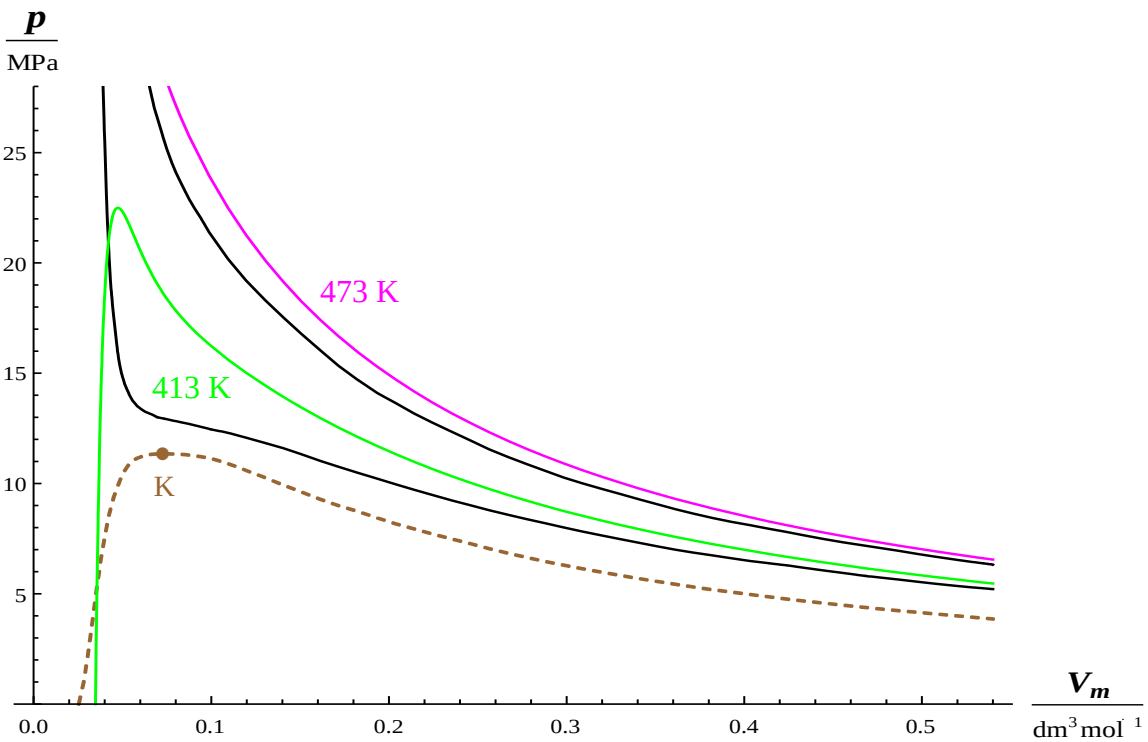


Obr. 2.153: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

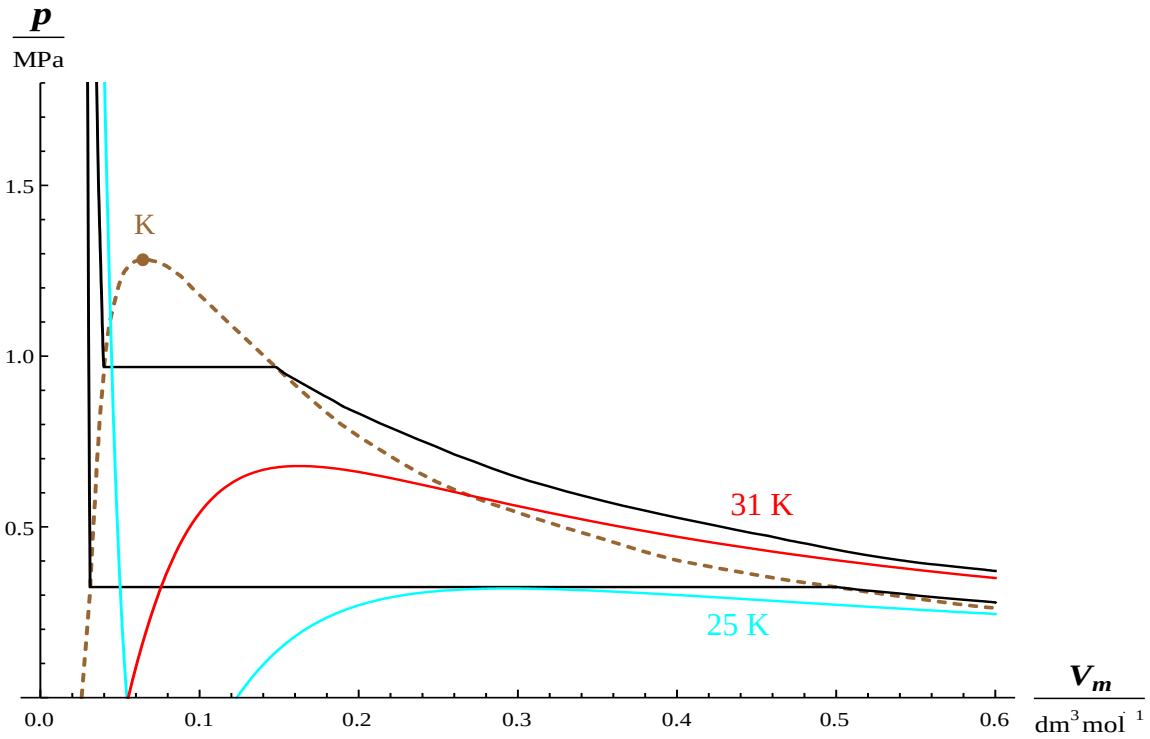


Obr. 2.154: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

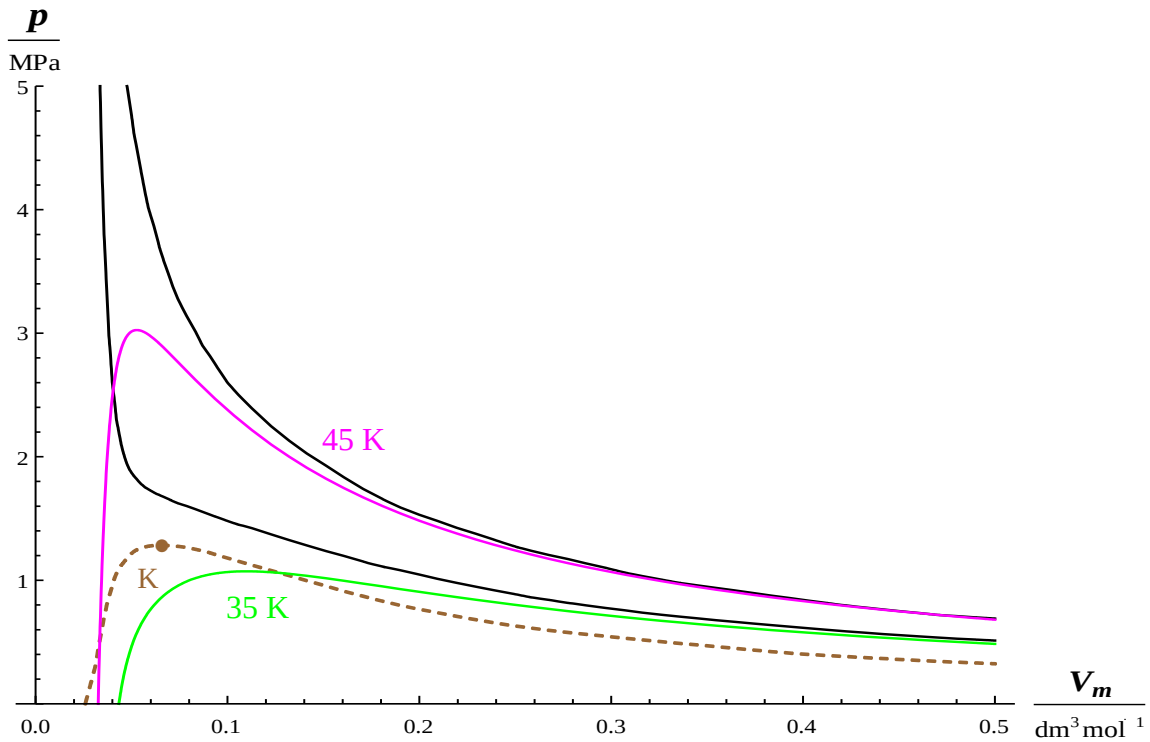


Obr. 2.155: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

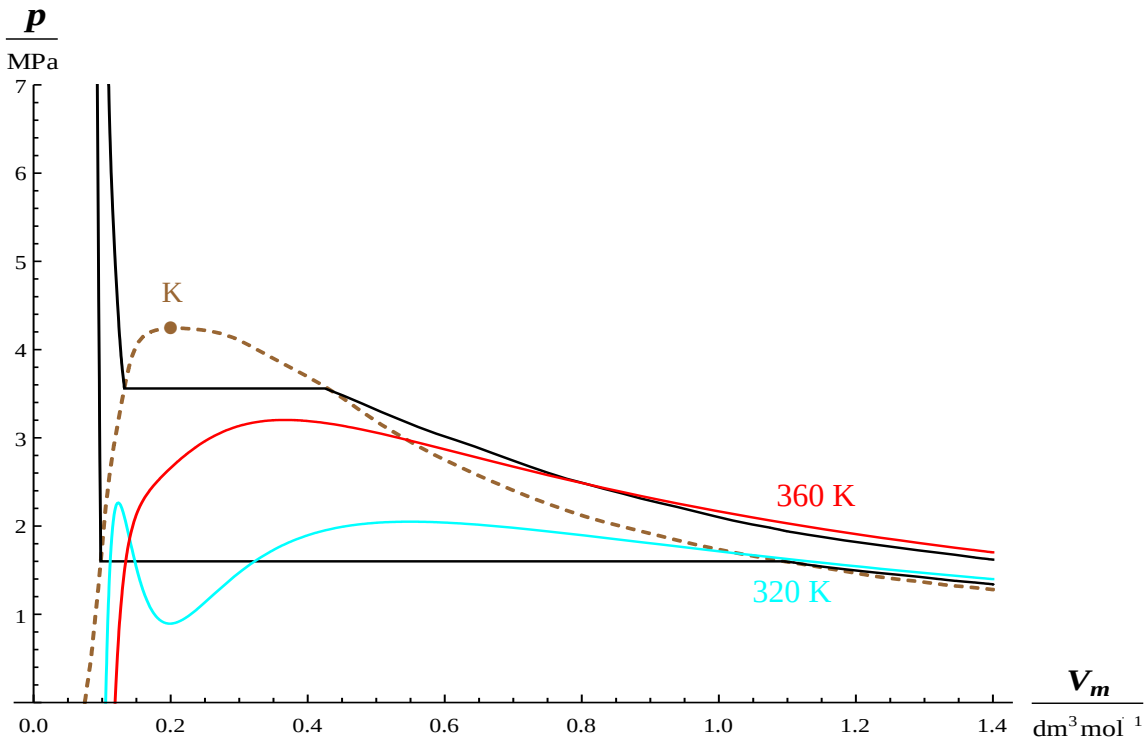


Obr. 2.156: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

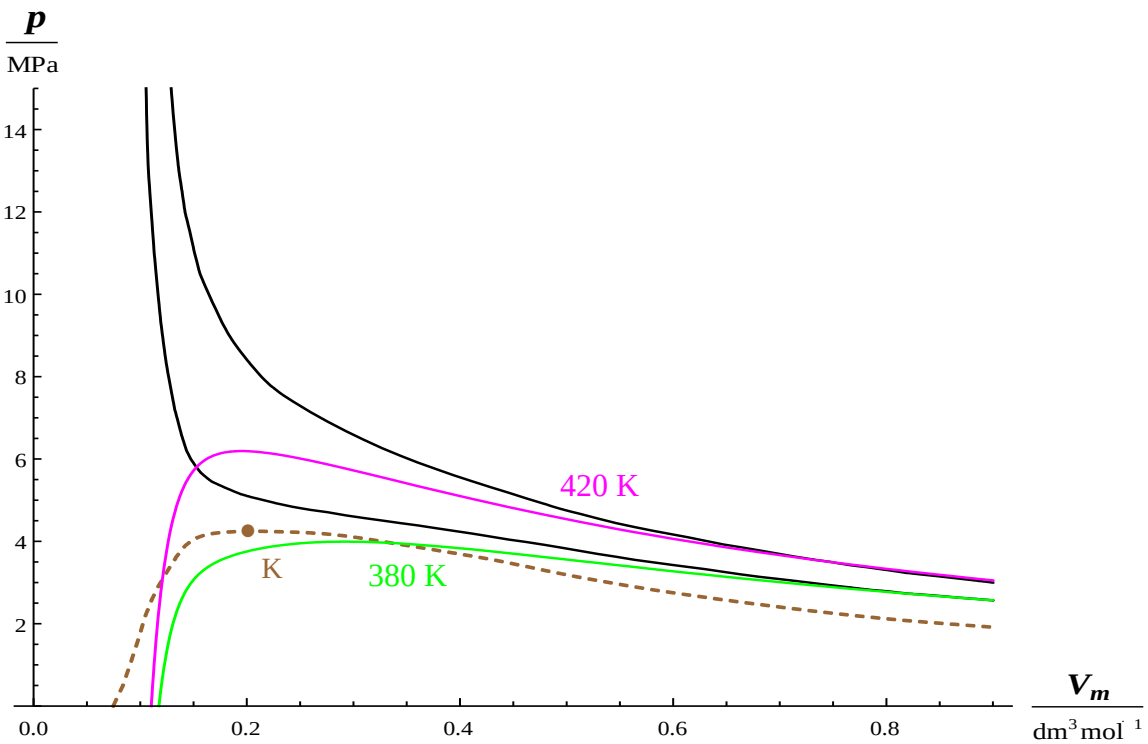


Obr. 2.157: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

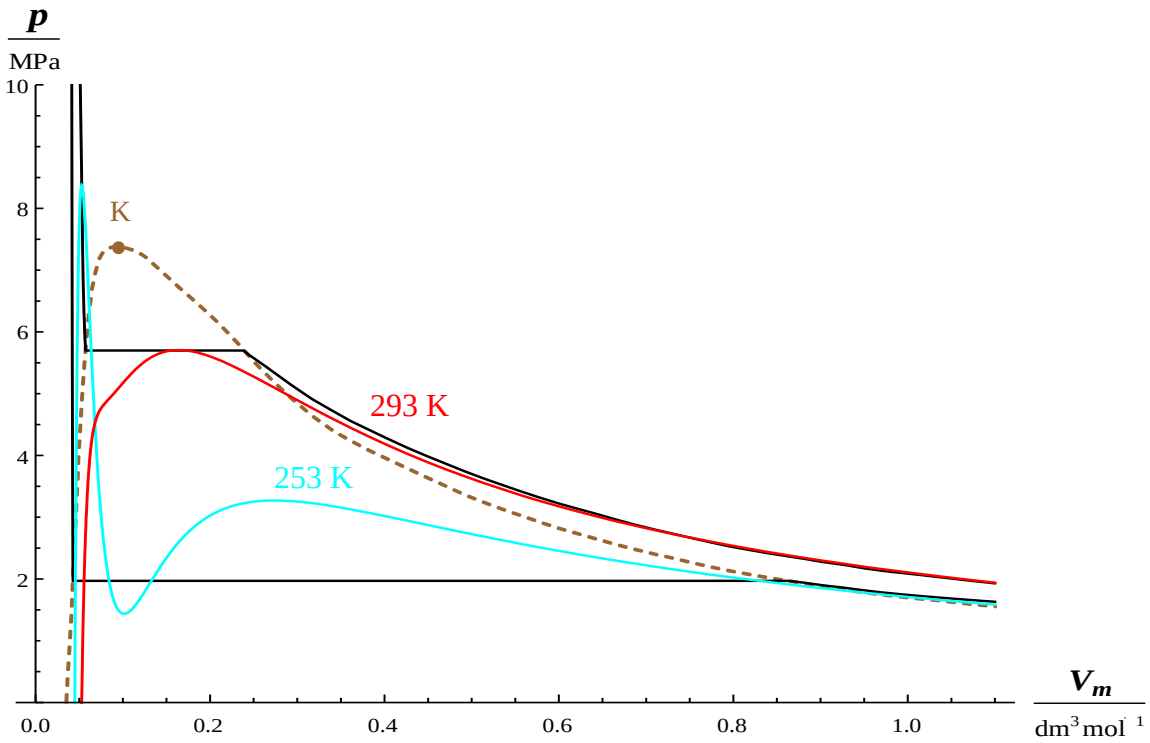


Obr. 2.158: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

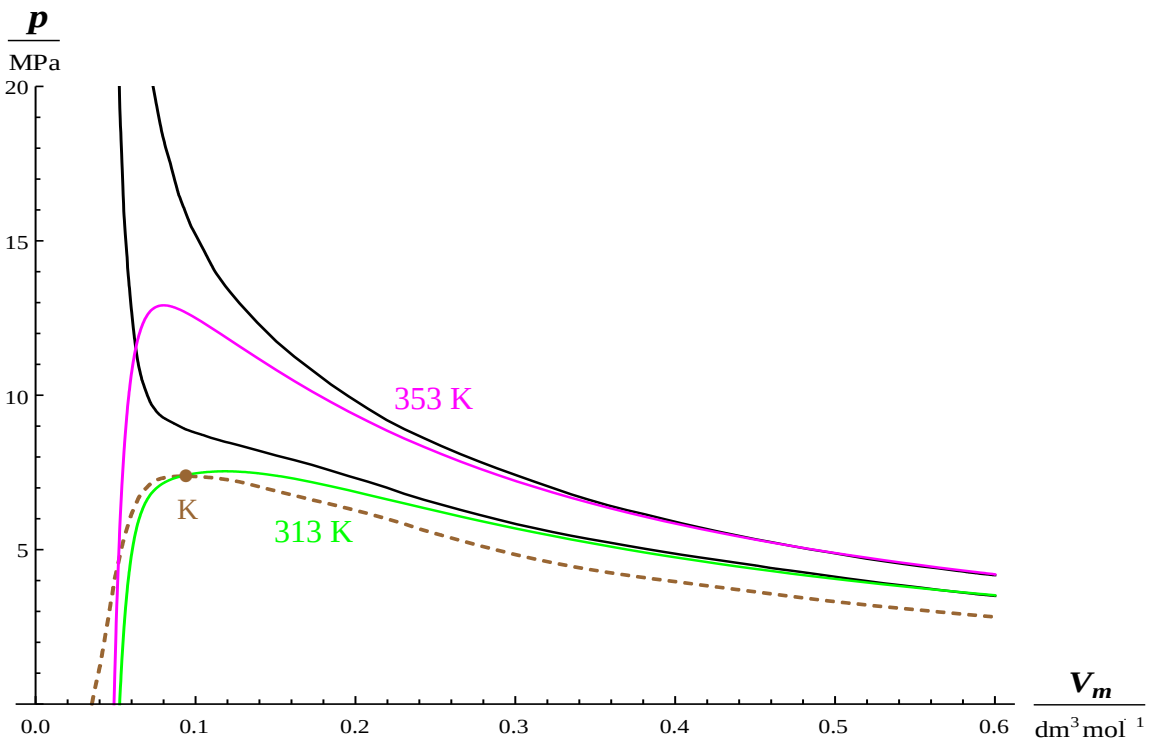


Obr. 2.159: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

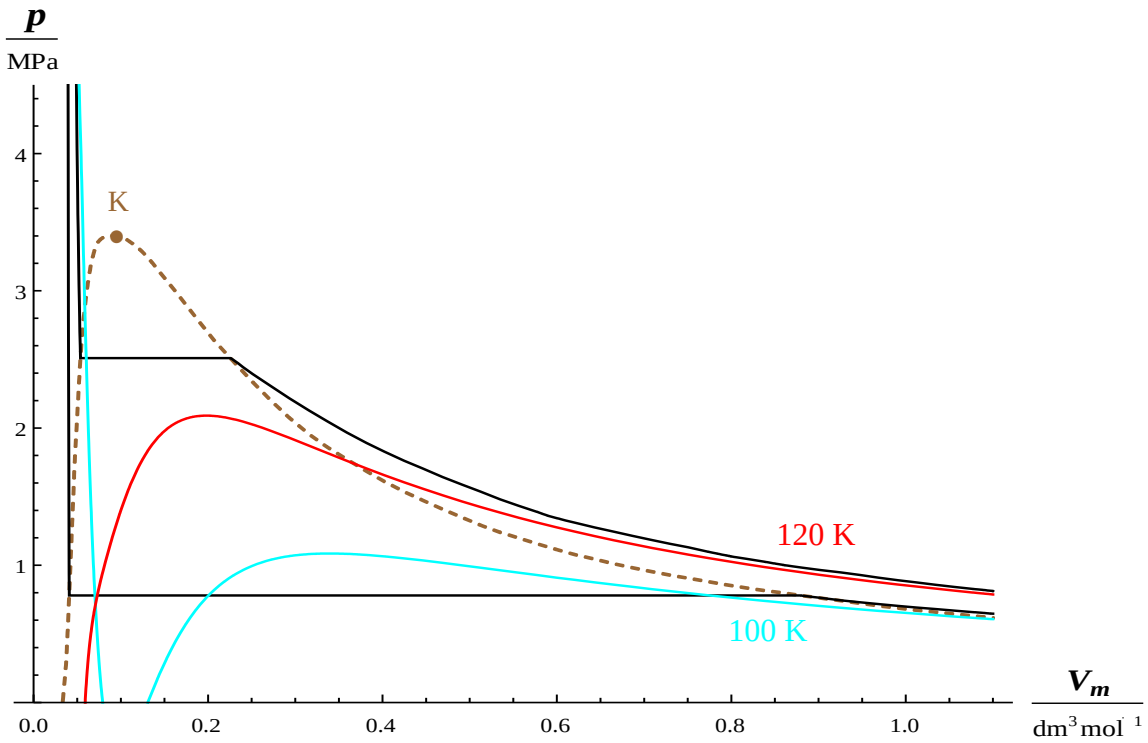


Obr. 2.160: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

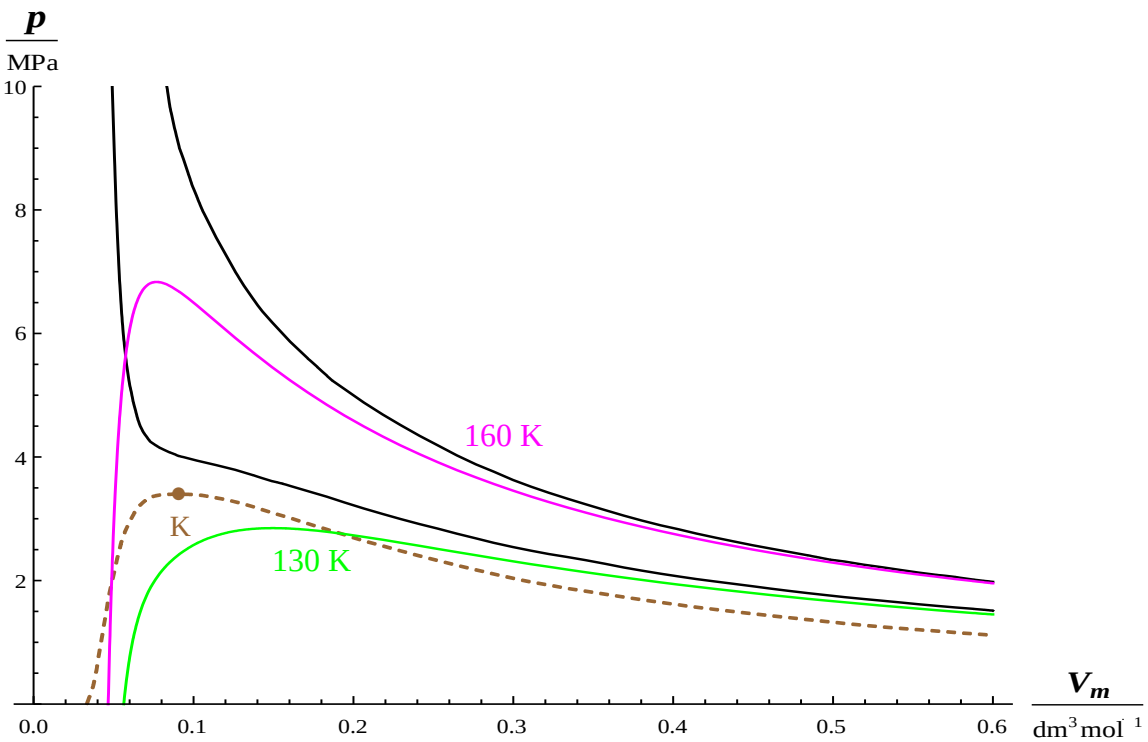


Obr. 2.161: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

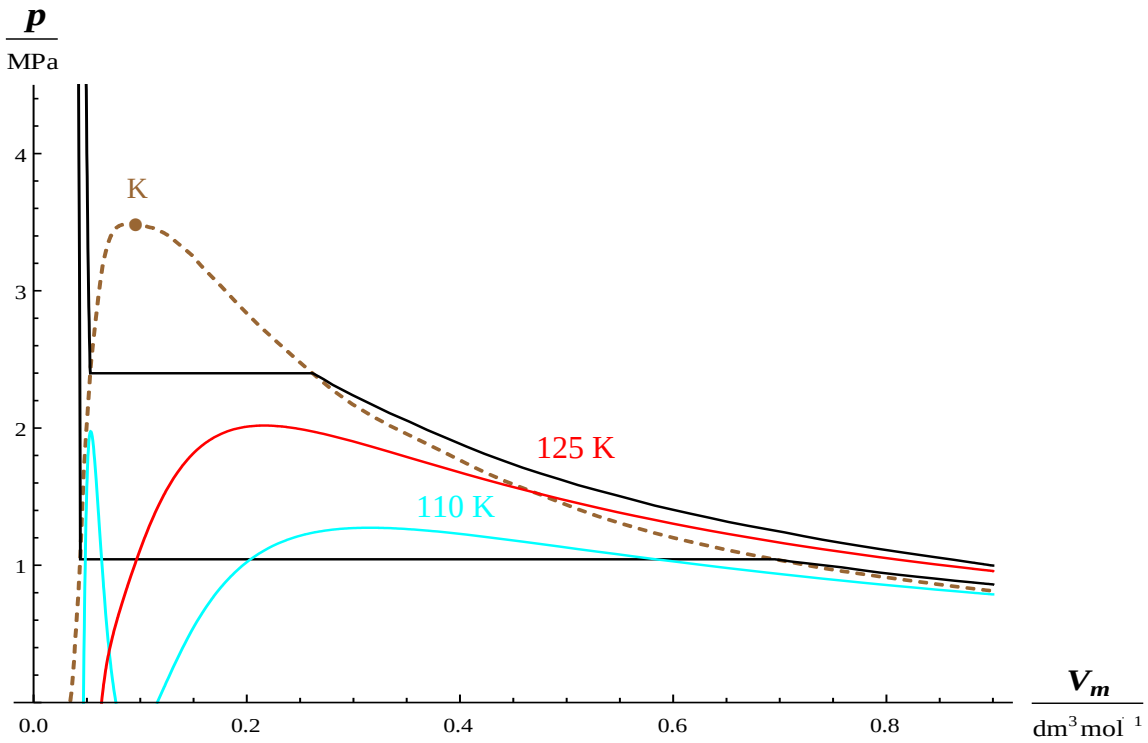


Obr. 2.162: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

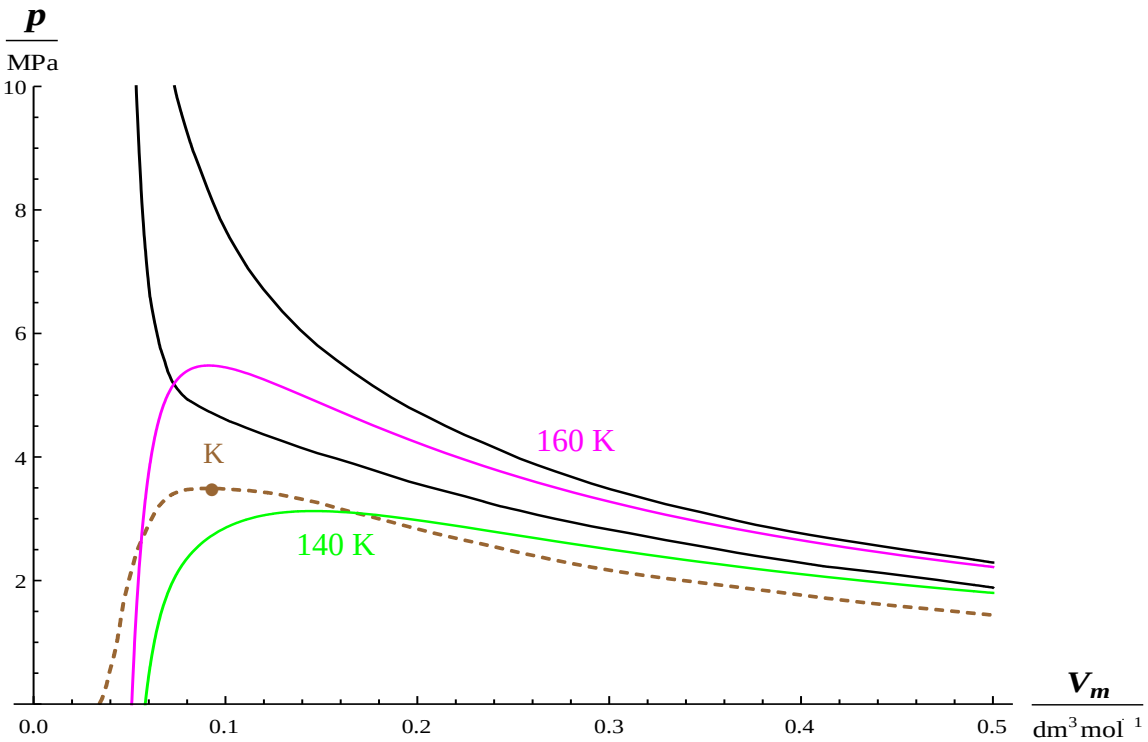


Obr. 2.163: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

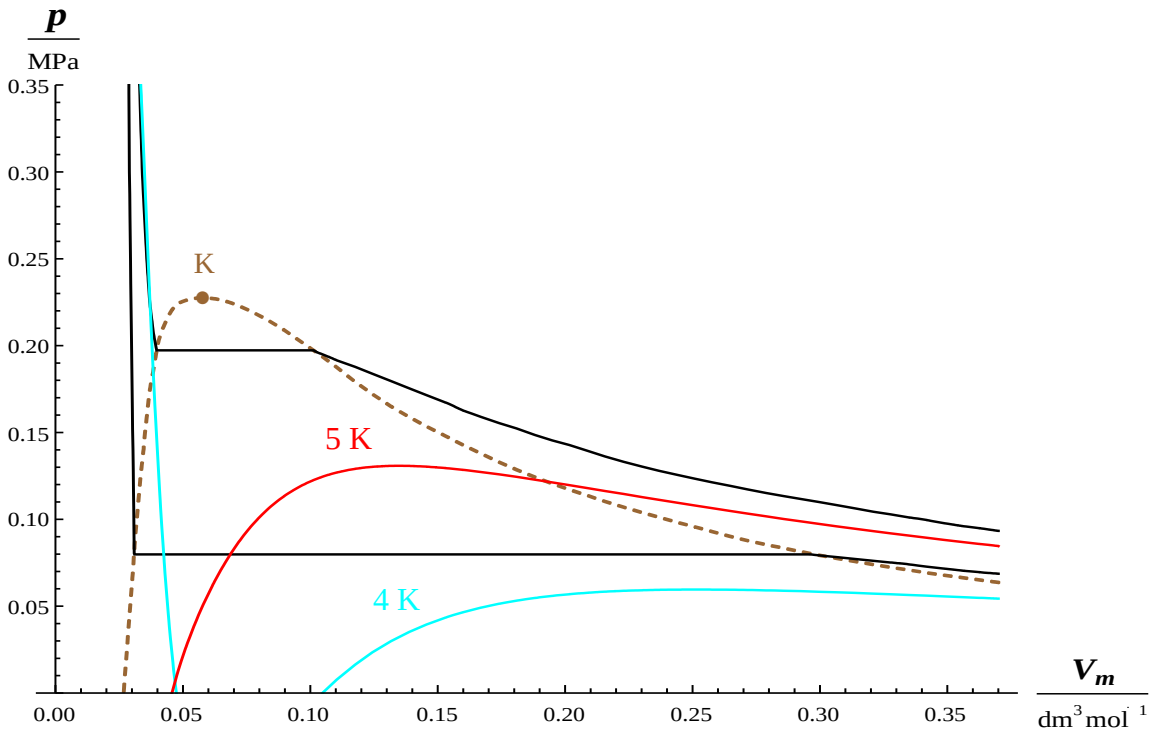


Obr. 2.164: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

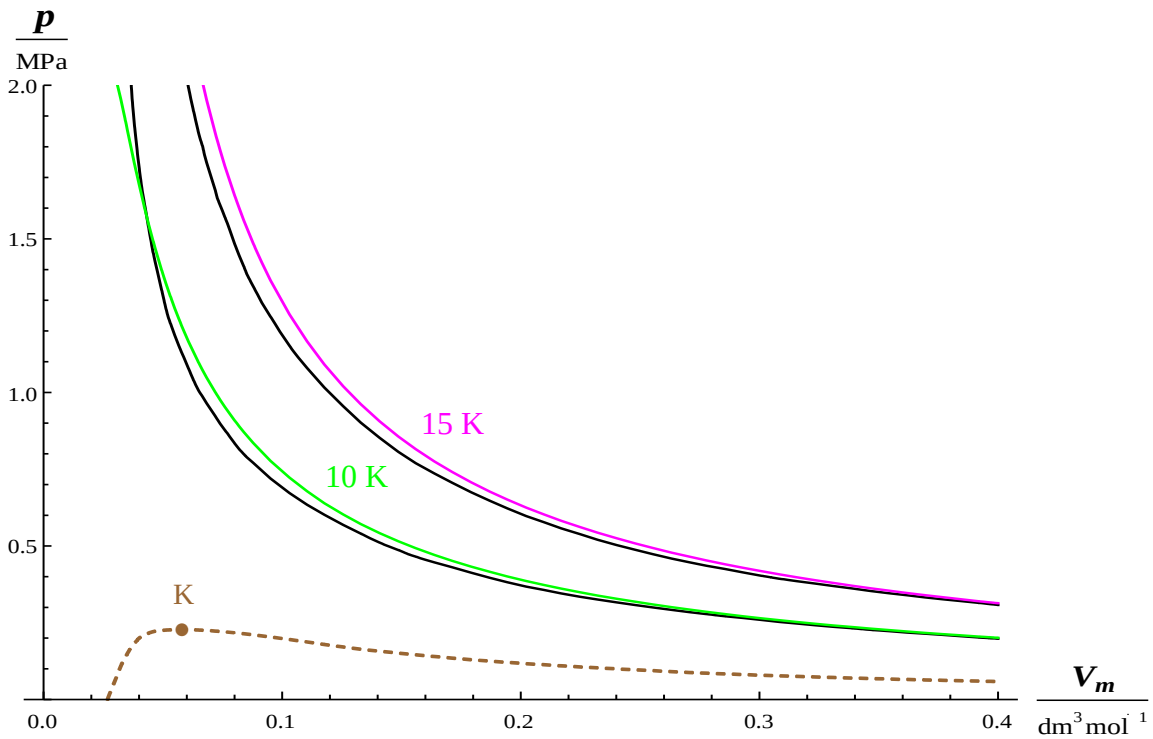


Obr. 2.165: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

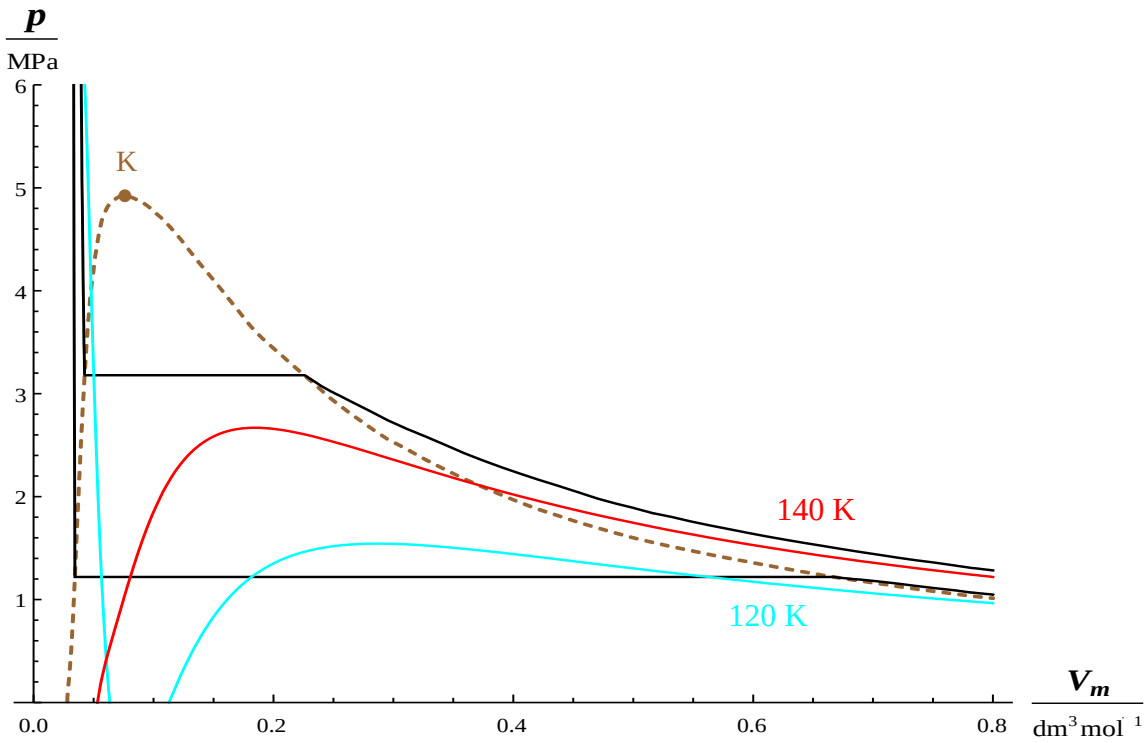


Obr. 2.166: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

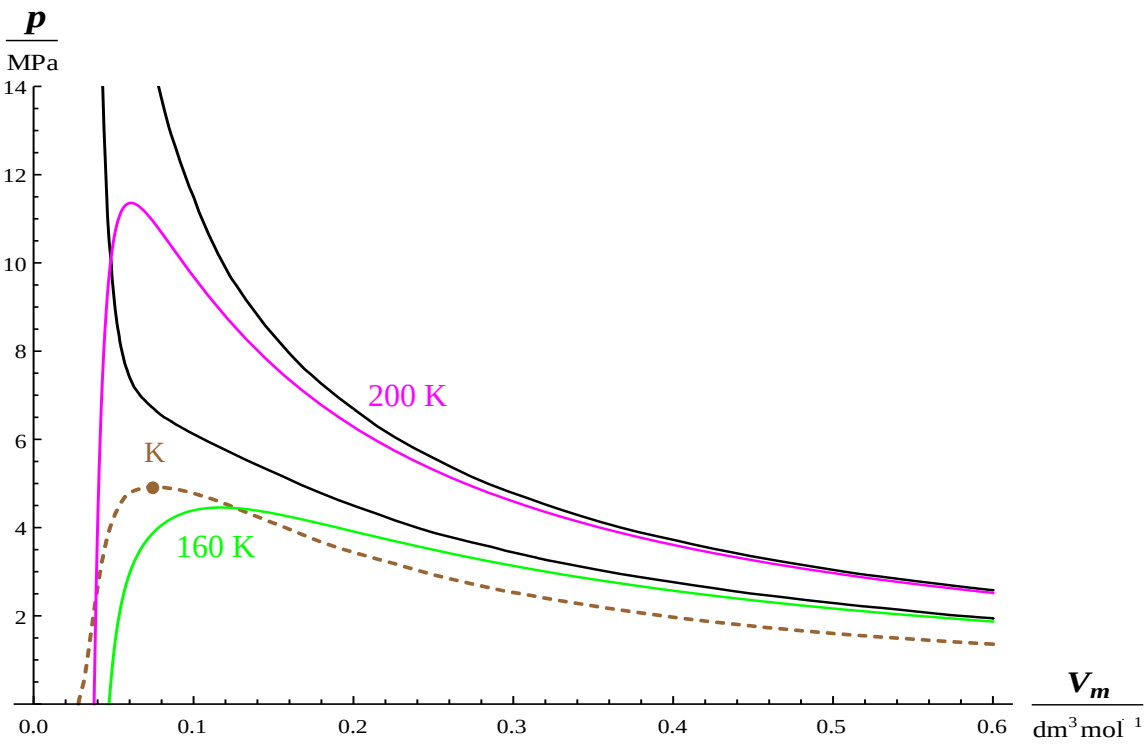


Obr. 2.167: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

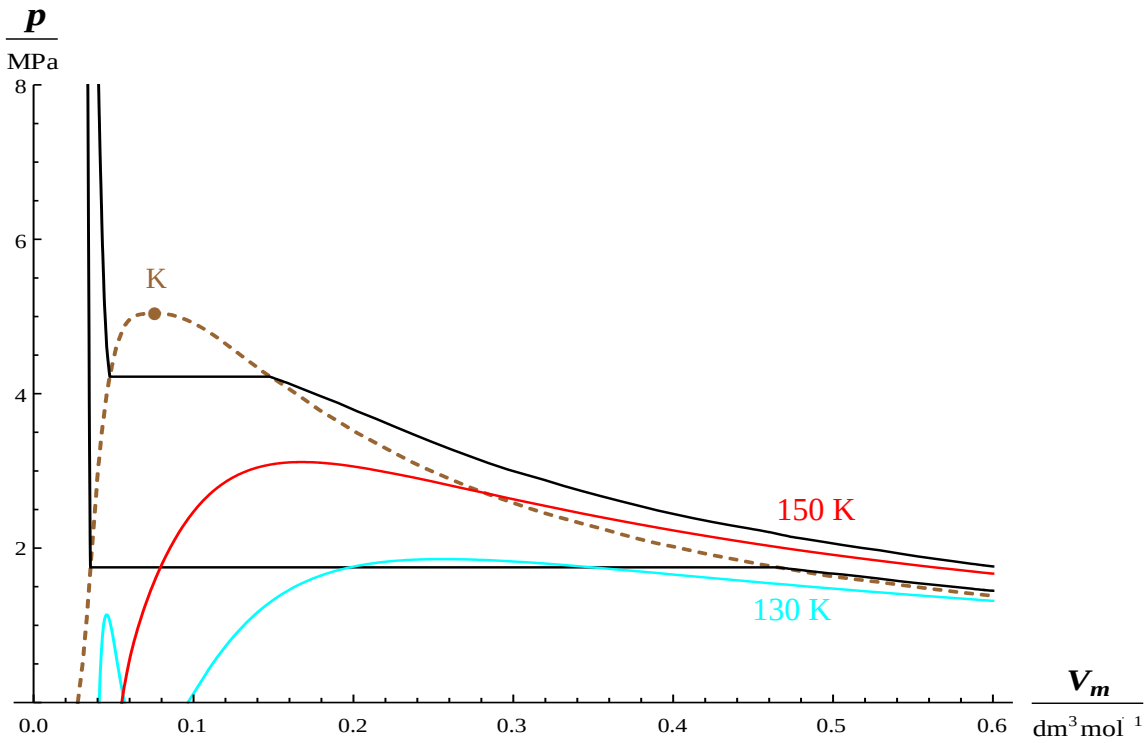


Obr. 2.168: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

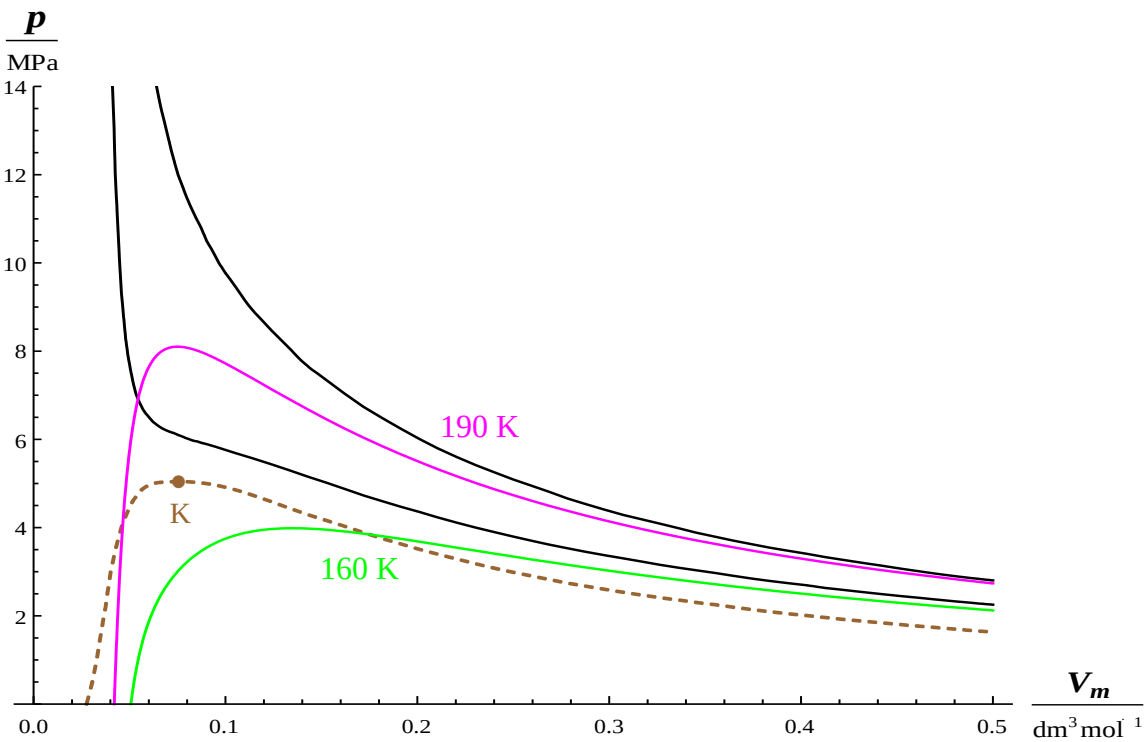


Obr. 2.169: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.170: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.171: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Wohlova stavová rovnice není příliš přesnou rovnicí pro popis stavového chování plynů. Z grafů pro podkritické teploty lze vypozorovat, že lze užít jen pro nadkritické hodnoty objemu. Pro menší objemy zcela nevyhovuje. Pro amoniak (obr. 2.154), vodík (obr. 2.156) a helium (obr. 2.166) se interval použitelnosti zkracuje pouze na oblast nenasycené páry.

Z grafů pro nadkritické teploty je zřejmé, že rovnice vyhovuje také jen pro hodnoty objemů, které jsou větší, než objem kritický. Wohlova rovnice v této oblasti tedy vyhovuje jen pro malé tlaky – s klesajícím tlakem se její přesnost zvětšuje. Pro amoniak (obr. 2.155) a vodík (obr. 2.157) jsou odchylky větší než u ostatních plynů, naopak u helia (obr. 2.167) jsou minimální (nízké hodnoty kritických veličin).

2.3.10 Viriální stavová rovnice

Jednou z možností, jak vyjádřit stavové chování plynů, je rozvoj s nekonečným počtem členů. Nekonečnou řadou se zpravidla vyjadřuje kompresibilitní faktor. Nezávisle proměnnou může být kterákoli stavová veličina, koeficienty u členů řady jsou závislé na jedné z dalších stavových veličin. Například tzv. tlakový rozvoj je vyjádřen řadou s mocninami tlaku, koeficienty jsou závislé na teplotě. Rozvoj má tvar

$$z = \frac{pV}{RT} = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \cdots \tag{2.30}$$

Nejvýznamnější je však rozvoj, který navrhl v roce 1901 Heike Kamerlingh-Onnes (1853–1926). Představuje jej řada, v níž je nezávisle proměnnou reciproký molární objem. V tomto případě má rozvoj tvar

$$z = \frac{pV}{RT} = A' + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \cdots \tag{2.31}$$

Vztahy (2.30) a (2.31) se nazývají viriální rozvoje. Koeficienty u mocnin p a $1/V_m$ jsou obecně závislé na teplotě a nazývají se první, druhý, třetí atd. viriální koeficient. První viriální koeficient ve vztazích (2.30) a (2.31) je roven jedné. Je pochopitelné, že čím větší počet vhodně volených viriálních koeficientů zahrneme do výpočtu, tím přesněji popíšeme chování reálného plynu. Teoreticky můžeme popsat stavové chování plynu viriálním rozvojem libovolně přesně. Pro praktické užití však postačuje rozvoj s druhým, případně i třetím viriálním koeficientem.

Viriálním rozvojem můžeme vystihnout nejen skutečné stavové chování plynů, ale i průběhy modelované stavovými rovnicemi. Ukážeme si rozvoj pomocí van de Waalsovy rovnice (2.4).

Pozměníme-li stavovou rovnici tak, aby na levé straně rovnice vystupoval pouze kompresibilitní faktor, budou viriální koeficienty rovny koeficientům u příslušných mocnin $1/V_m$ na pravé straně upravené stavové rovnice:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot V_m - b = RT \;\Rightarrow\; \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}. \tag{2.32}$$

Upravíme-li část pravé strany rovnice (2.32) takto

$$\frac{V_m}{V_m - b} = \frac{1}{1 - \dfrac{b}{V_m}}, \tag{2.33}$$

můžeme pak užít pro rozvoj mocninou řadu

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \qquad |x| < 1. \tag{2.34}$$

Samozřejmě, že výraz b/V_m je menší než jedna, a tedy můžeme psát

$$\frac{1}{1 - \dfrac{b}{V_m}} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \cdots \tag{2.35}$$

Dosazením do rovnice (2.32) dostaneme

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \ \dots \ - \frac{a}{V_m}. \tag{2.36}$$

Konečný viriální rozvoj pomocí van der Waalsovy rovnice lze tedy zapsat ve tvaru

$$pV_m = RT\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \ \dots\right]. \tag{2.37}$$

Ze vztahu (2.37) vidíme, že pro viriální koeficienty platí

$$A'' = 1, \quad B'' = b - \frac{a}{RT}, \quad C'' = b^2, \quad D'' = b^3, \quad E'' = b^4, \quad \dots \tag{2.38}$$

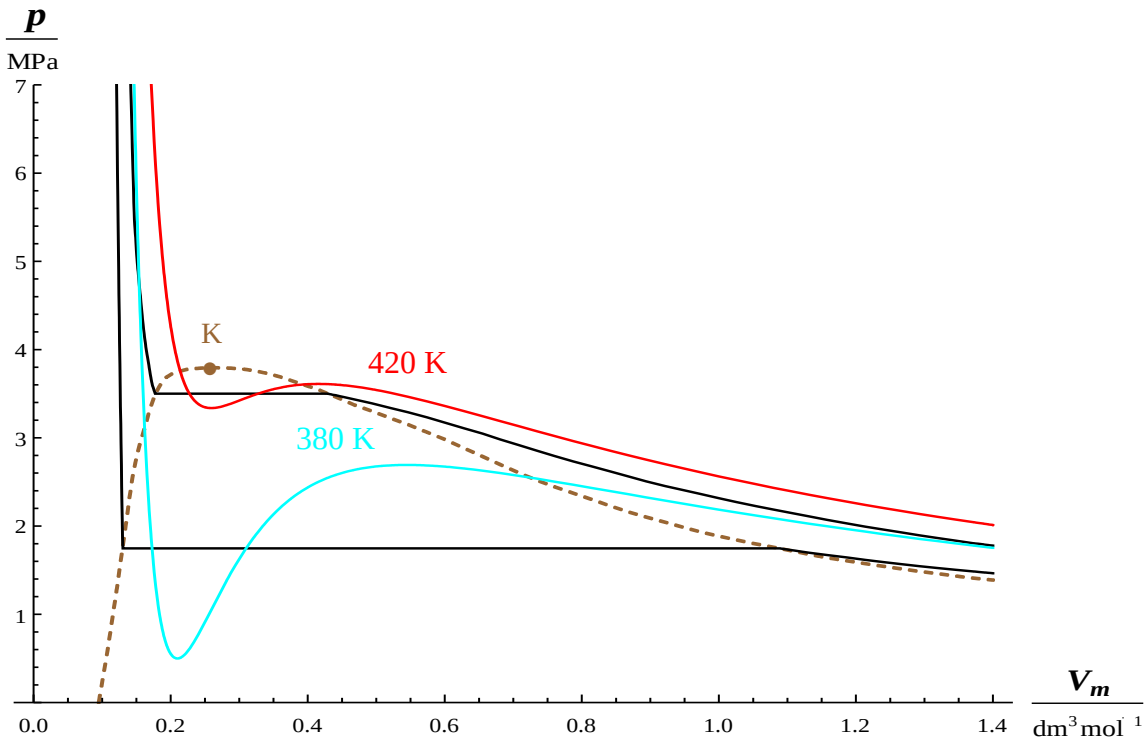
kde *a*, *b* jsou van der Waalsovy konstanty (tab. 2.2). Hodnoty koeficientu B'' vypočtené ze vztahu (2.38) jsou v dobrém souladu s hodnotami skutečného virálního koeficientu B'. Je vidět, že B'' je závislý na teplotě – při nízkých teplotách je záporný a při vysokých teplotách kladný (*b* je vždy kladné). Třetí, čtvrtý a další viriální koeficienty jsou v tomto rozvoji konstantní a kladné, což není zcela přesné přiblížení ke skutečným virilním koeficientům.

Z toho, co zde zatím bylo o viriální rovnici uvedeno, neplyne její skutečný význam. Mohli bychom soudit, že se jedná pouze o stavovou rovnici s volitelným počtem teplotně závislých koeficientů. Již dříve, než byl podán exaktní důkaz, se usuzovalo, že viriální koeficienty charakterizují vzájemné silové působení dvojic, trojic atd. molekul. Víme, že v silně zředěném plynu je možno zanedbat i silovou interakci dvojic molekul. Vystačíme si pak jen s prvním viriálním koeficientem a stavové chování plynu popisuje stavová rovnice ideálního plynu. Viriální rozvoj se dvěmi viriálními koeficienty by měl správně popisovat stavové chování plynu, kde usuzujeme jen interakce dvojic molekul, současná interakce tří a více molekul není uvažována. Obdobně by tomu mělo být pro viriální rozvoj s větším počtem členů.

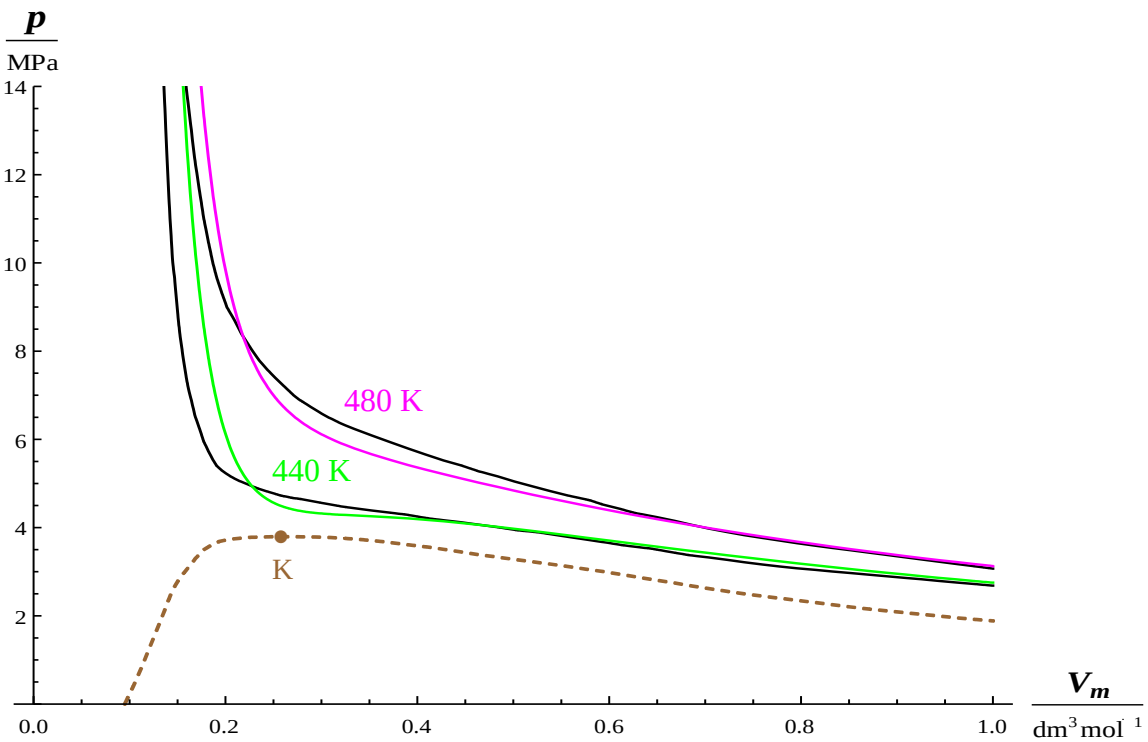
(Zpracováno podle [9], [24] a [34])

I u poslední rovnice provedeme srovnání vypočtených izoterm podle vztahu 2.37 s izotermami experimentálními:

Butan

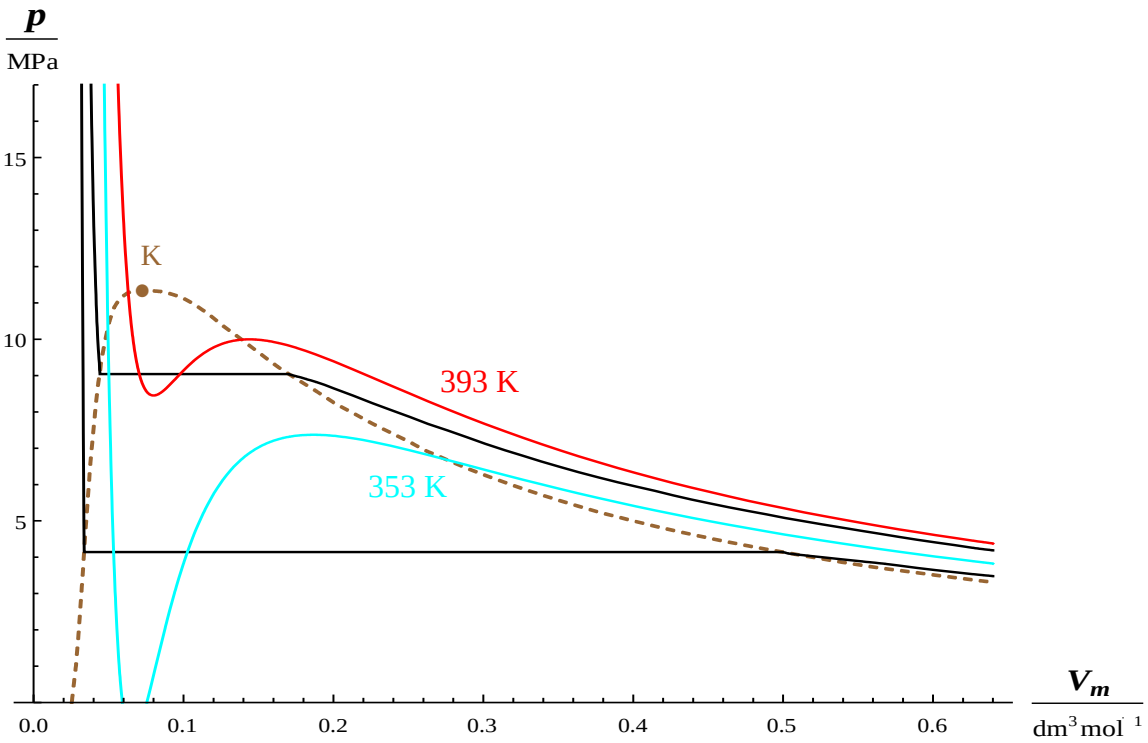


Obr. 2.172: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (podkritické teploty)

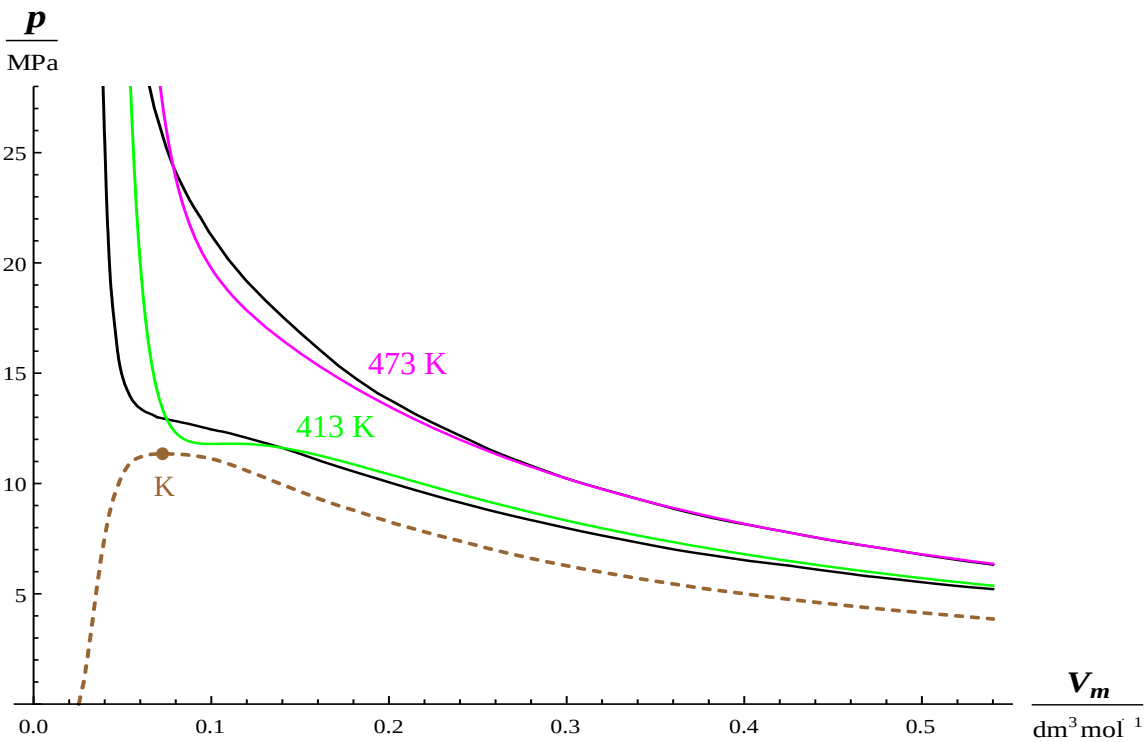


Obr. 2.173: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro butan (nadkritické teploty)

Amoniak

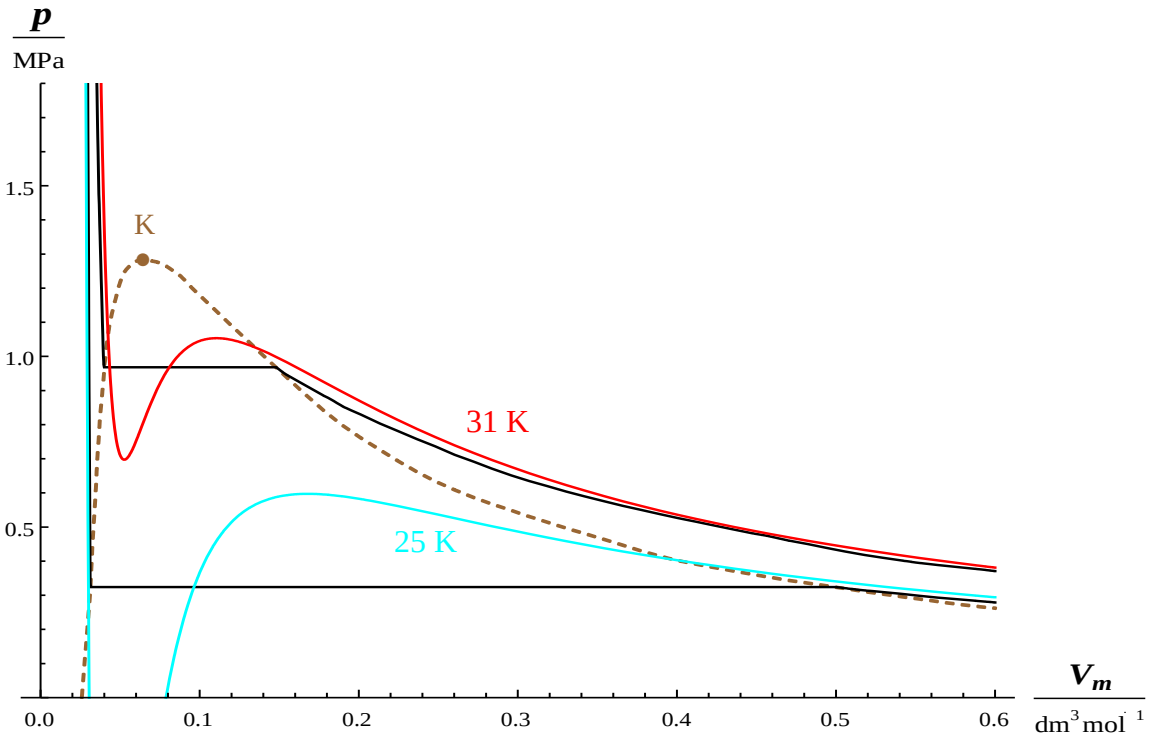


Obr. 2.174: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (podkritické teploty)

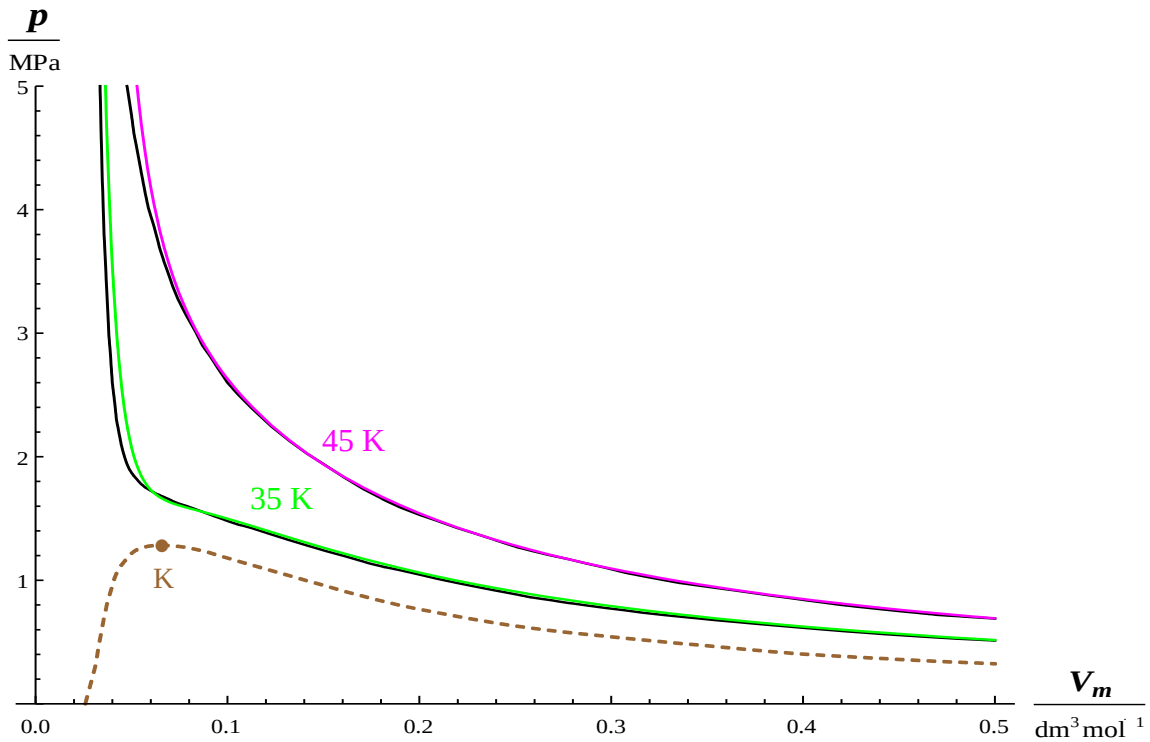


Obr. 2.175: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro amoniak (nadkritické teploty)

Vodík

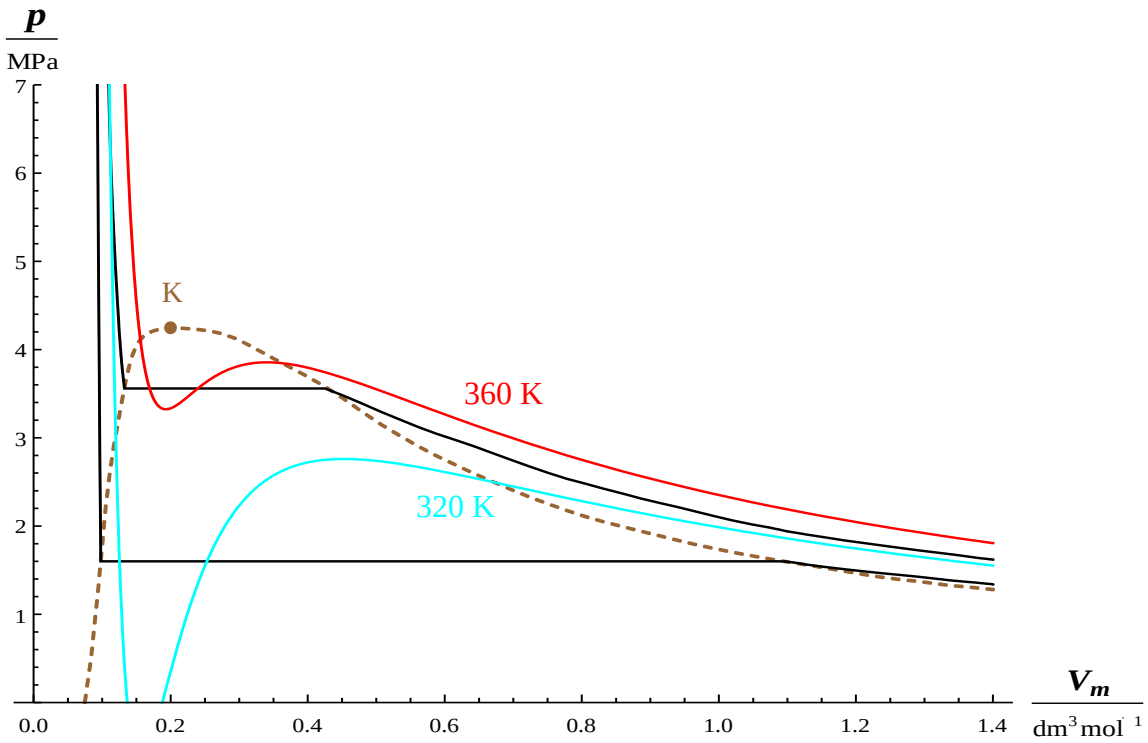


Obr. 2.176: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (podkritické teploty)

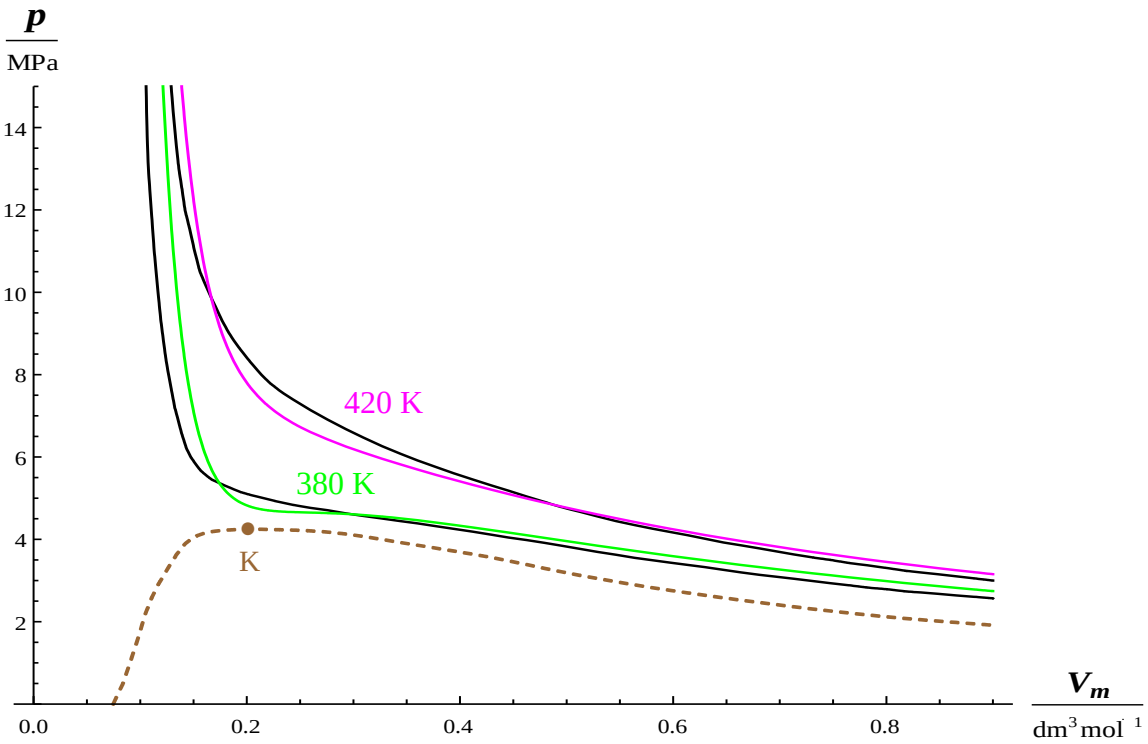


Obr. 2.177: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro vodík (nadkritické teploty)

Propan

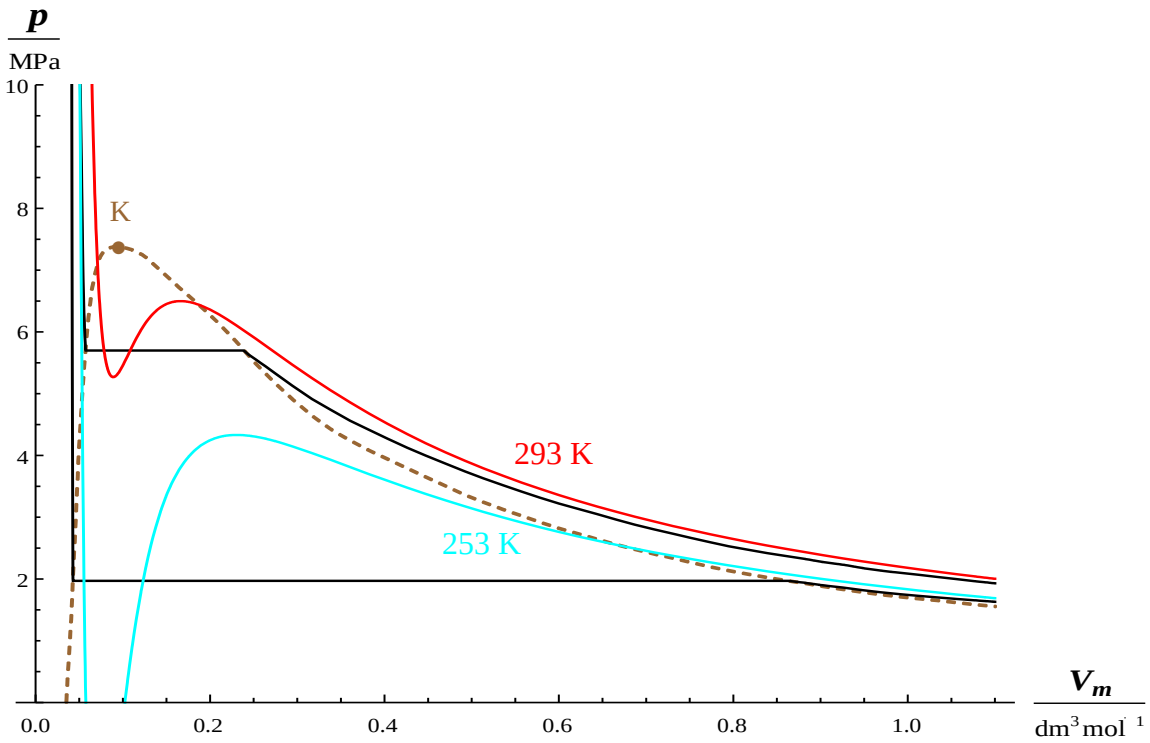


Obr. 2.178: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (podkritické teploty)

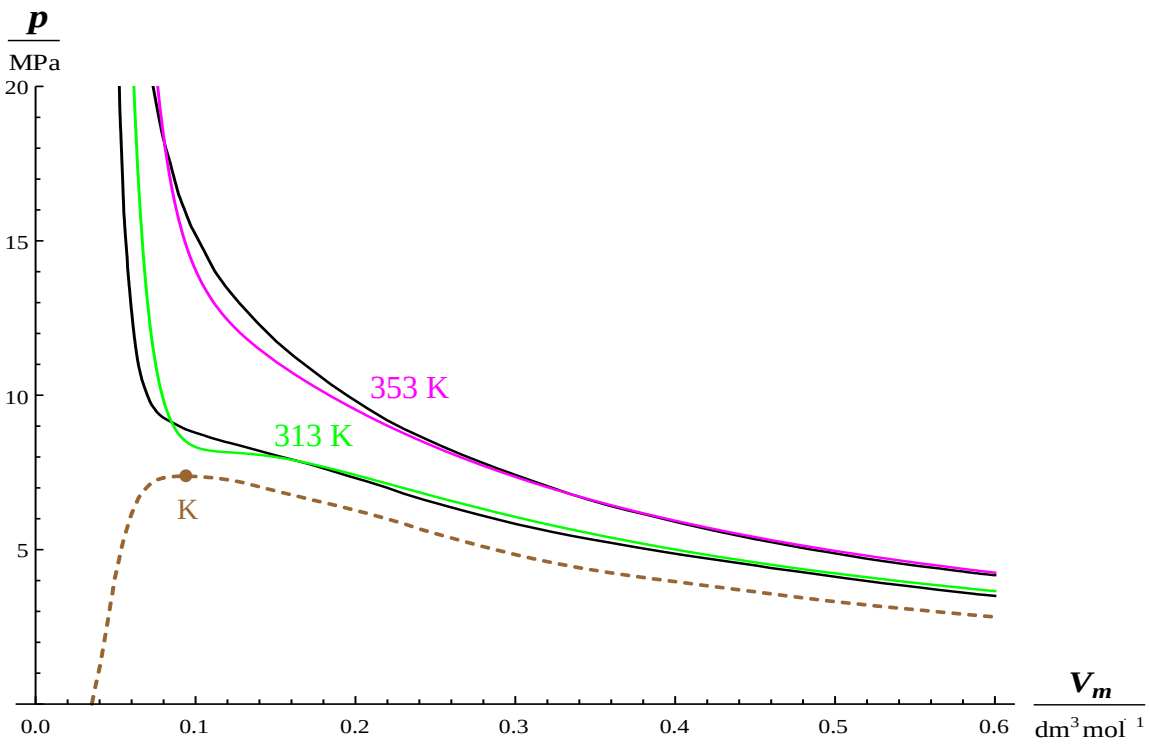


Obr. 2.179: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro propan (nadkritické teploty)

Oxid uhličitý

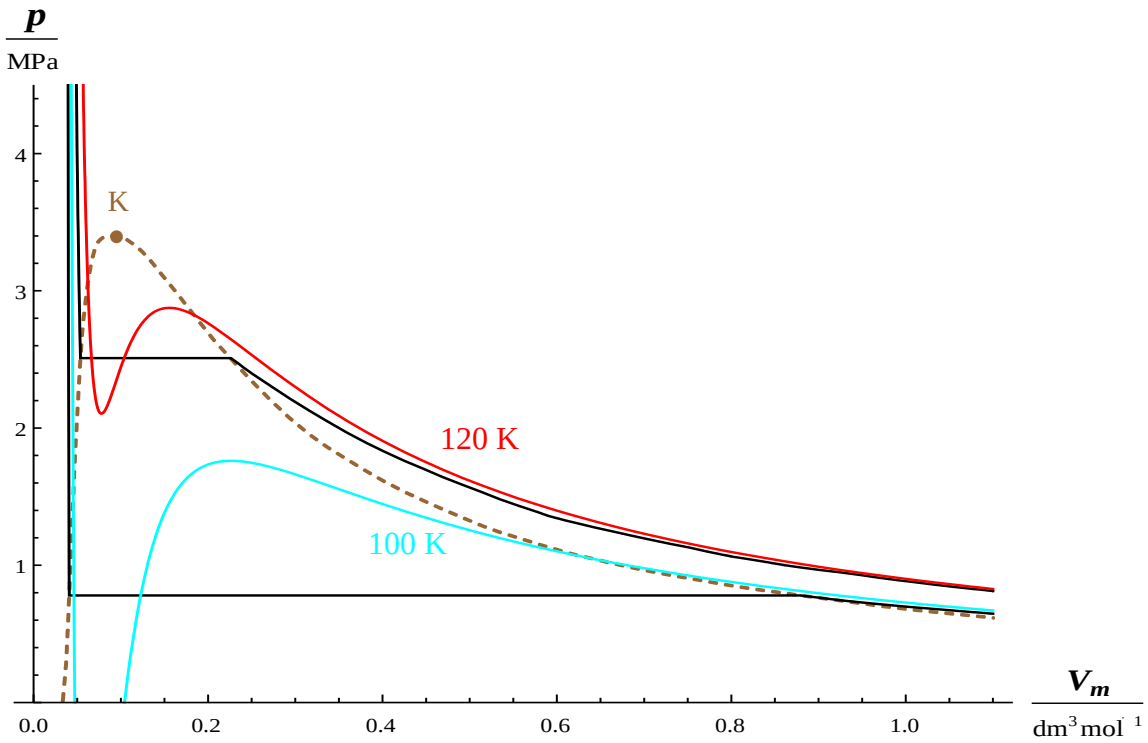


Obr. 2.180: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (podkritické teploty)

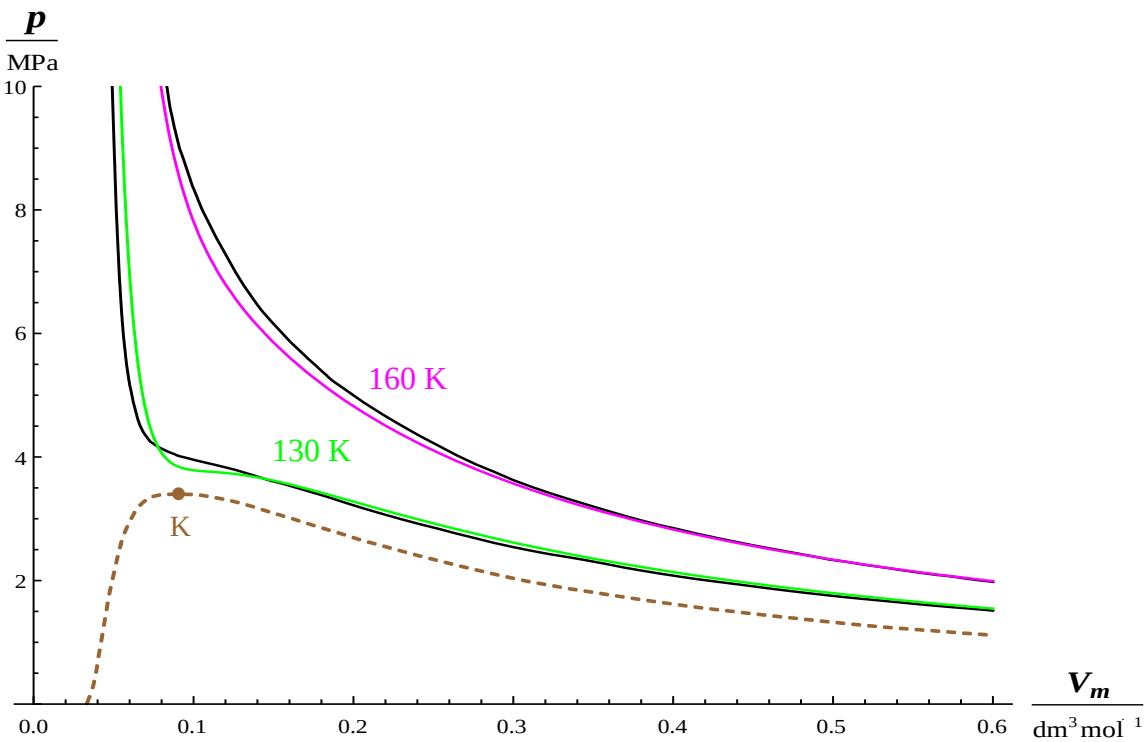


Obr. 2.181: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhličitý (nadkritické teploty)

Dusík

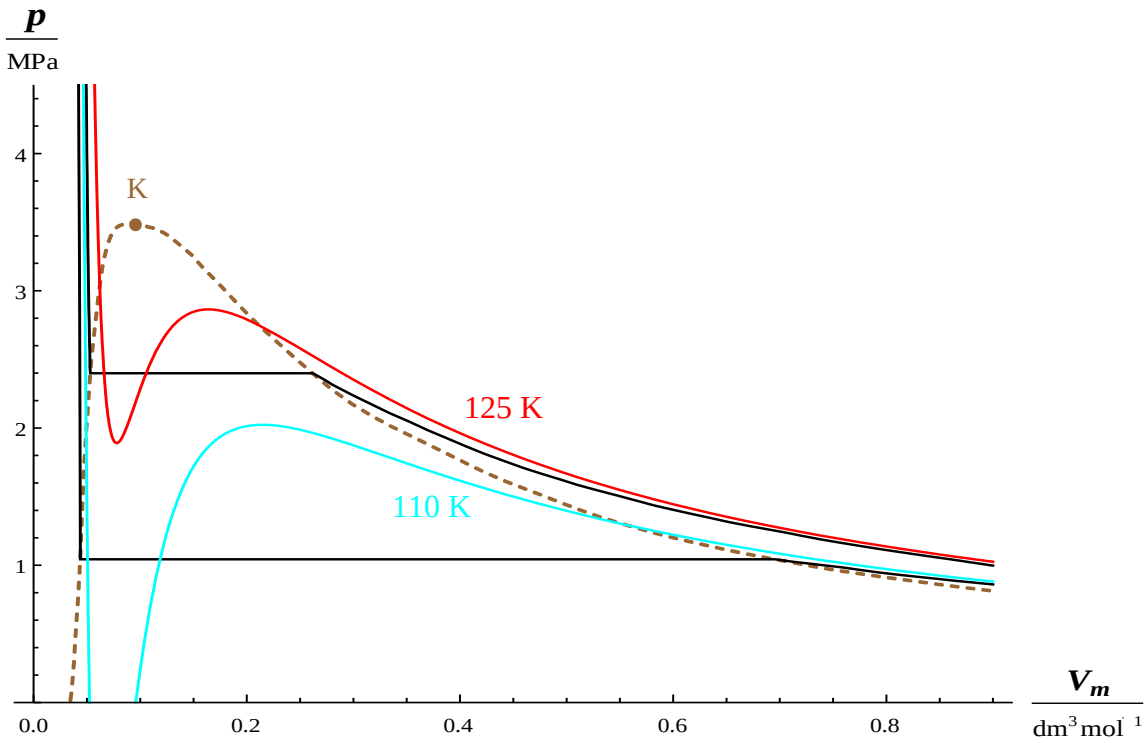


Obr. 2.182: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (podkritické teploty)

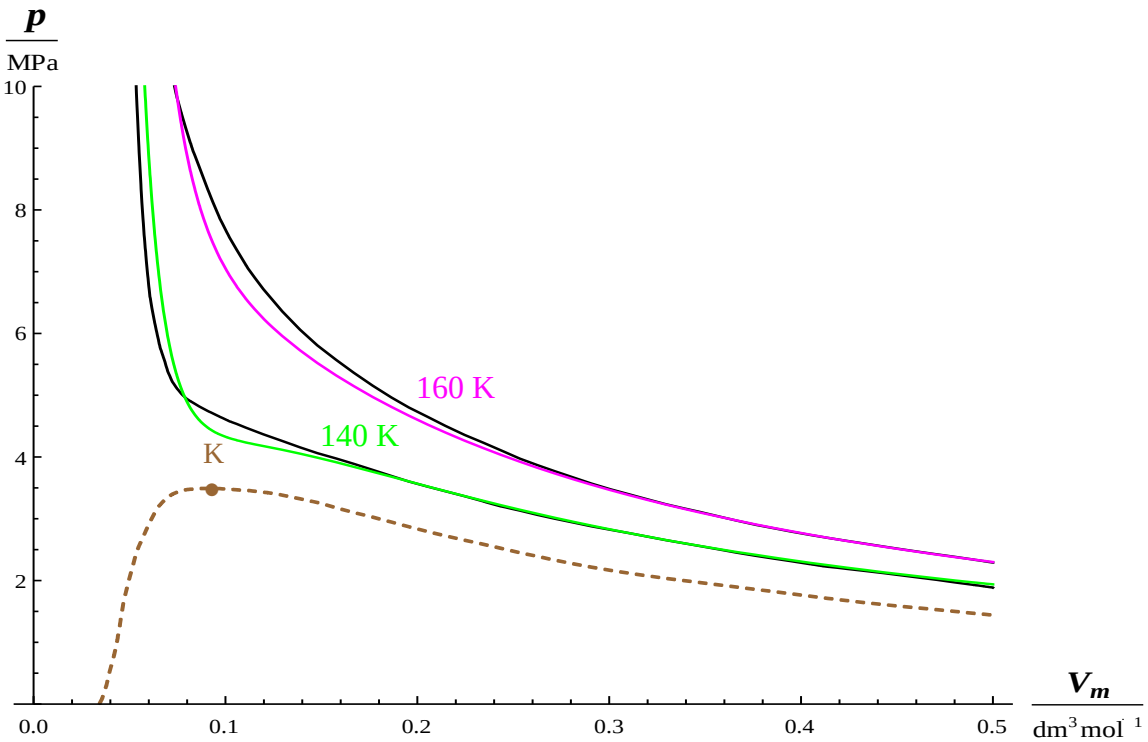


Obr. 2.183: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro dusík (nadkritické teploty)

Oxid uhelnatý

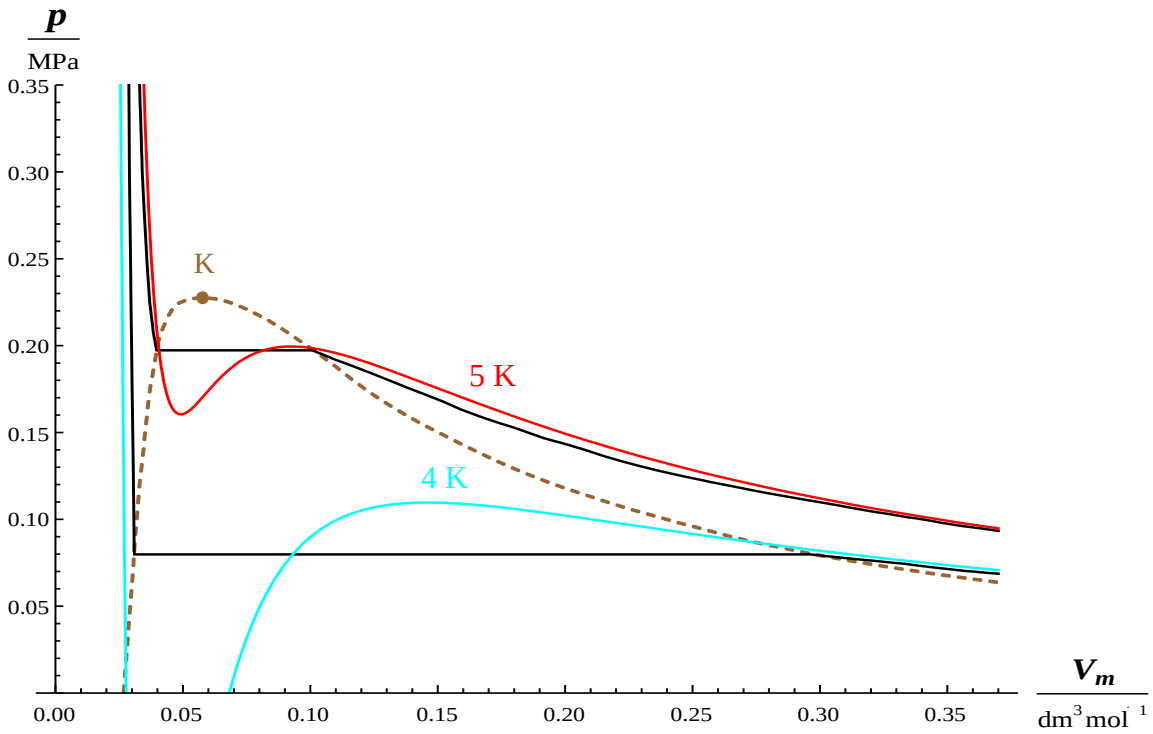


Obr. 2.184: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (podkritické teploty)

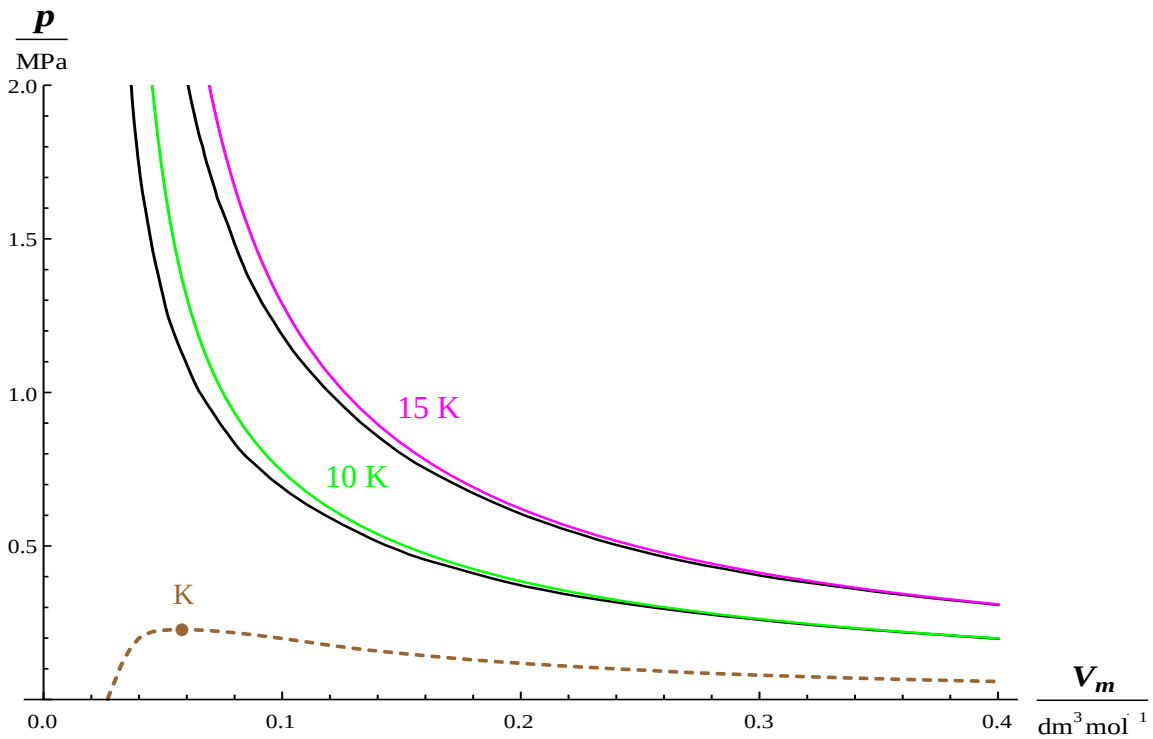


Obr. 2.185: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro oxid uhelnatý (nadkritické teploty)

Helium

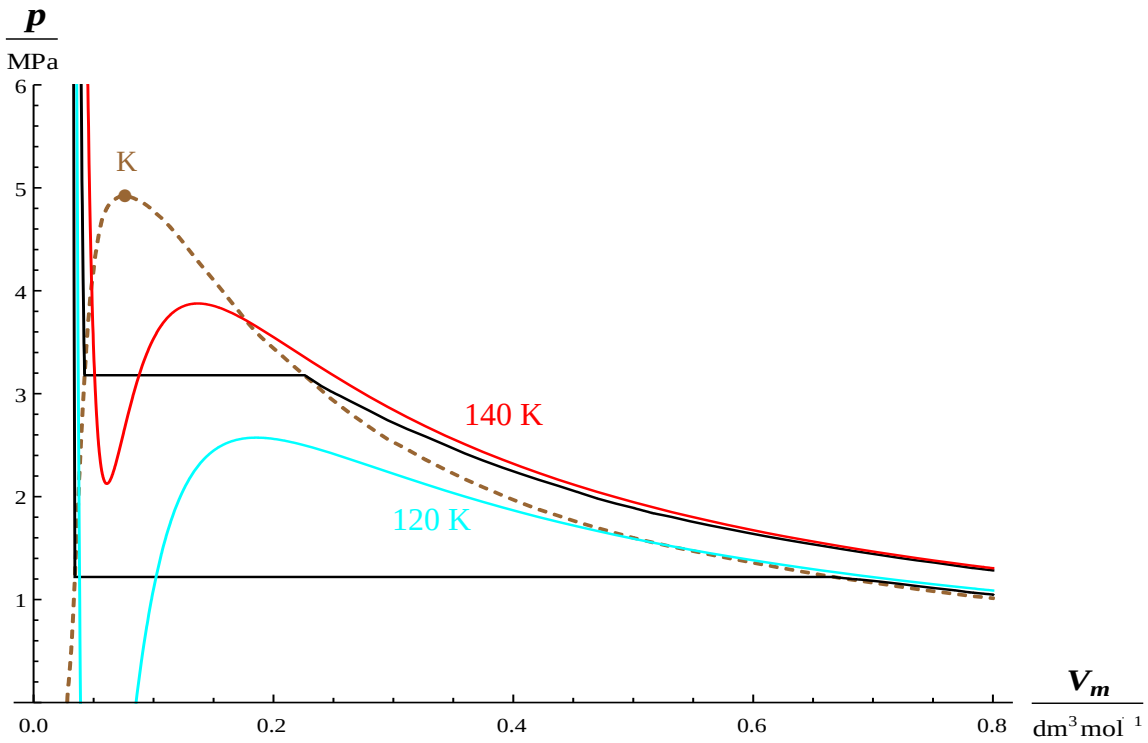


Obr. 2.186: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (podkritické teploty)

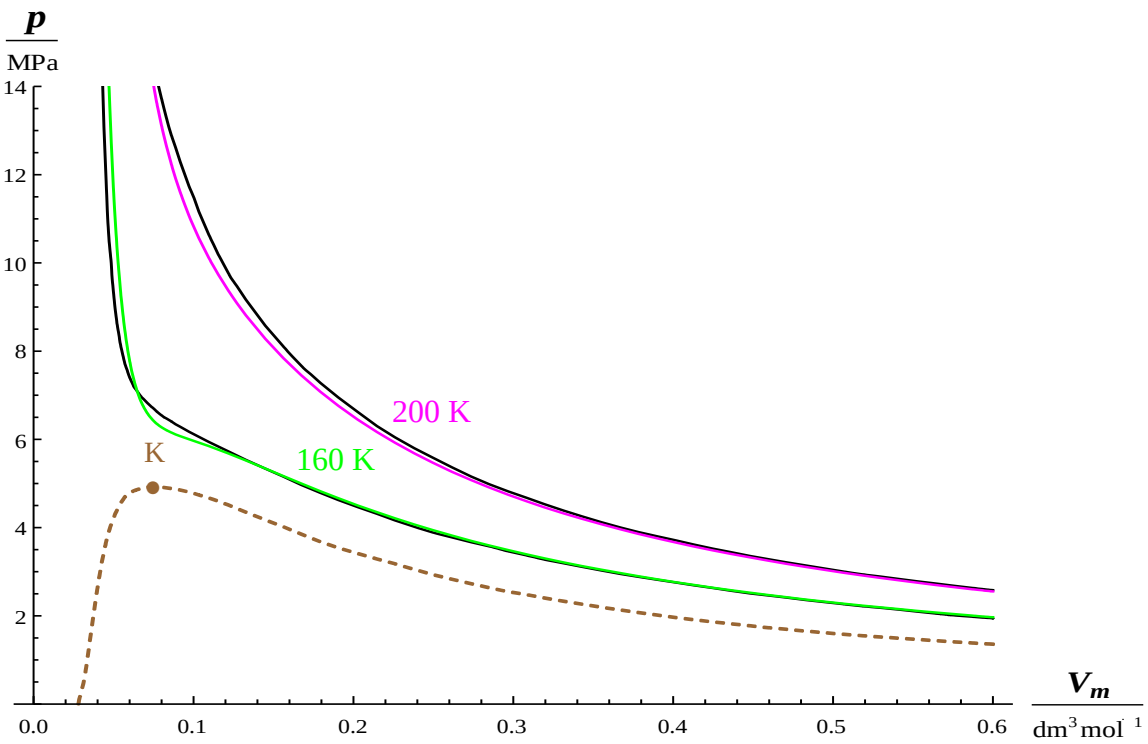


Obr. 2.187: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro helium (nadkritické teploty)

Argon

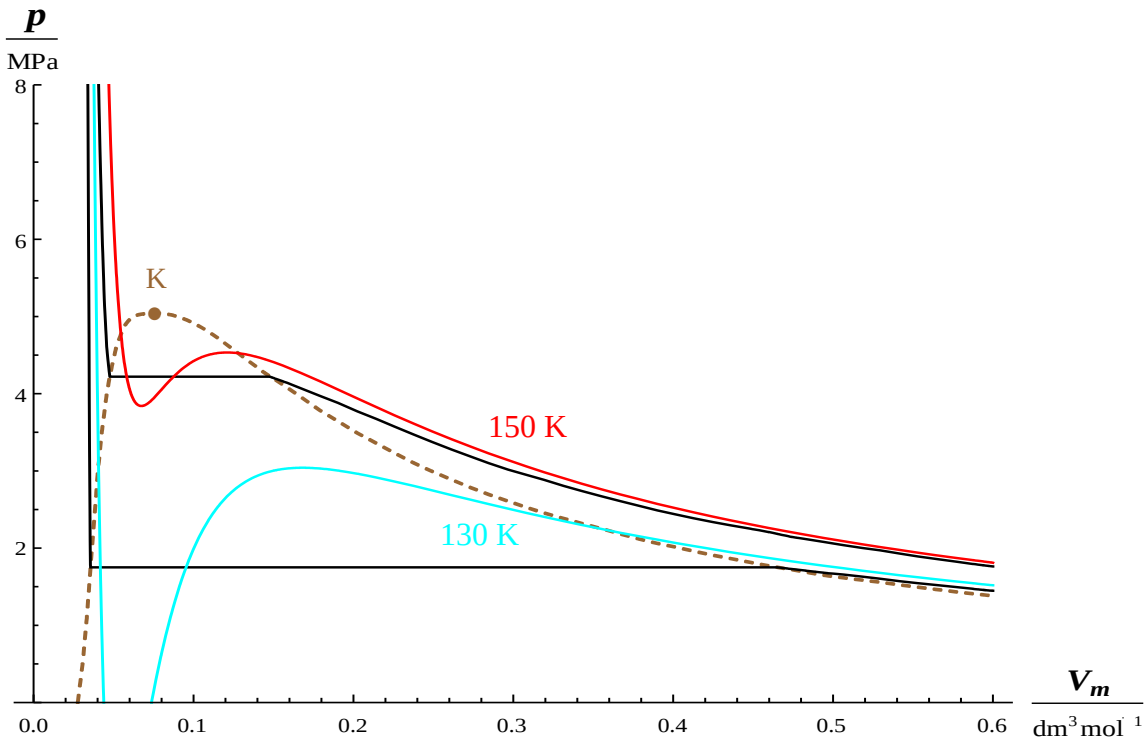


Obr. 2.188: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (podkritické teploty)

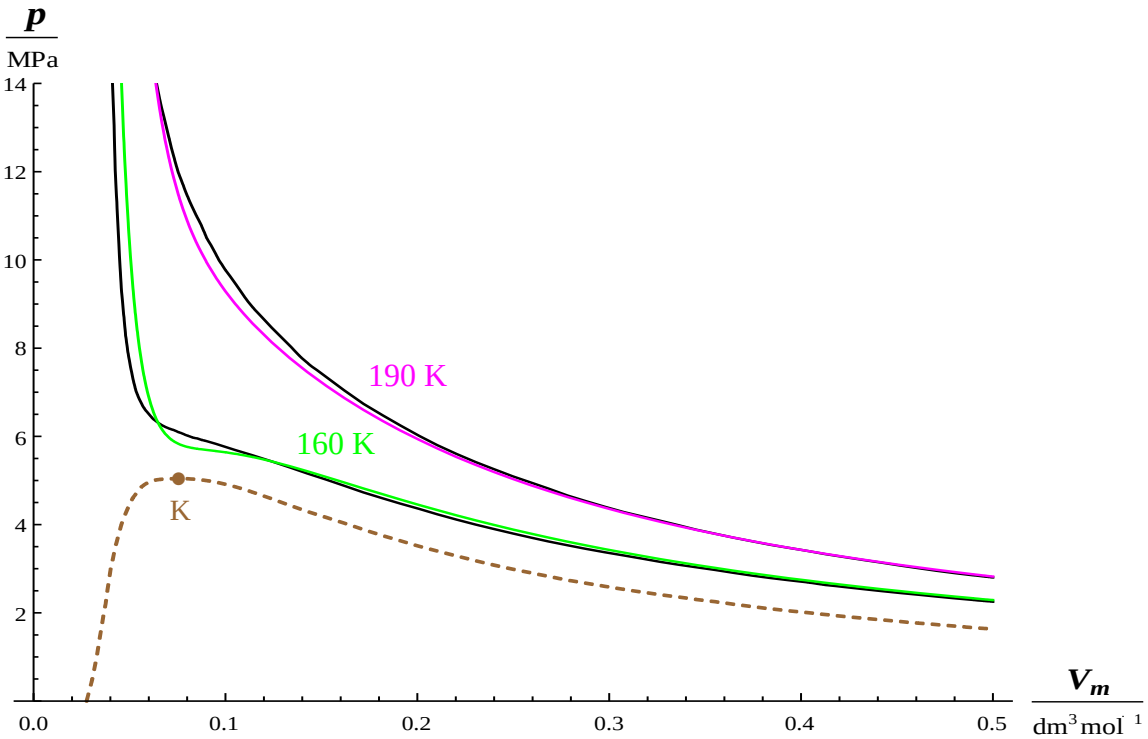


Obr. 2.189: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro argon (nadkritické teploty)

Kyslík



Obr. 2.190: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (podkritické teploty)



Obr. 2.191: Graf vypočtených a experimentálně zjištěných izoterm pro kyslík (nadkritické teploty)

Viriální rovnice představuje poslední z vybraných stavových rovnic. Vzhledem k tomu, že byla definována na základě van der Waalsovy rovnice, prokazuje i podobné výsledky. Pro podkritické izotermy se oblasti nenasycené páry stavové chování nijak neliší od van der Waalsovy rovnice, v oblasti mokré páry je pomyslná úsečka méně posunuta k větším hodnotám objemu a také tlaku. V oblasti kapalné fáze vykazuje rovnice poloviční odchylky než van der Waalsova rovnice.

Prohlédme-li si grafy pro nadkritické teploty, zjistíme, že odchylky vypočtených a skutečných křivek jsou v oboru hodnot podkritických objemů mnohem menší než u van der Waalsovy rovnice.

Pro tuto rovnici jsem zvolil jen pět viriálních koeficientů (při použití právě pěti koeficientů se vypočtené izotermy nejvíce přibližovaly experimentálně zjištěným, v ostatních případech byly výsledky více nepřesné.)

Je zřejmé, že viriální rovnici můžeme použít ve velkém rozsahu tlaků a že je přesnější než van der Waalsova rovnice.

Diskuze

V této kapitole bych chtěl shrnout a provést srovnání všech grafů a rovnic z kapitoly 2.3 (částečné závěry jsem už uvedl v podkapitolách). Pro porovnání jednotlivých rovnic jsem stanovil tato kritéria:

- přesnost rovnice
- oblast použití rovnice (obory hodnot tlaků, objemů a teplot)
- počet a druh parametrů v rovnici, složitost a typ rovnice
- popis stavového chování zvolených plynů jednotlivými rovnicemi

Přesnost rovnice

Přesnost dané rovnice zkoumám jen v oblasti možného použití dané rovnice.

Rovnice jako jsou Benedictova-Webbova-Rubinova, Pengova-Robinsonova, Beattie-Bridgemanova a Redlichova-Kwongova považuji za velmi přesné stavové rovnice. Tyto rovnice popisují velice přesně stavové chování vybraných plynů.

Nejpřesnější z nich jsou Pengova a Benedictova rovnice. Benedictova rovnice dává pro většinu plynů výborné výsledky, ovšem pro helium vykazuje znatelné odchylky (viz str. 111). Naopak je tomu u Pengovy rovnice. Ta popisuje stavové chování helia mnohem přesněji (viz str. 85). U některých plynů jsou dokonce zřejmé i menší odchylky než u rovnice Benedictovy. Je to způsobeno tím, že je do rovnice zahrnutý tzv. acentrický faktor, který zohledňuje velikost a tvar atomů a molekul.

Redlichova a Beattieova rovnice vystihují chování plynů s přibližně stejnou přesností (pro amoniak, propan a oxid uhličitý je Beattieova rovnice přesnější). V porovnání s předchozími rovnicemi se tyto dvě rovnice více odklání od skutečných izoterm. Rozdíl mezi těmito rovnicemi je možné pozorovat také u helia. Zatímco Redlichova rovnice popisuje chování helia poměrně přesně (str. 37), Beattieova rovnice je pro helium hlavně pro nízké teploty nepoužitelná (str. 98).

Z ostatních rovnic je poměrně přesná Dietericiho rovnice. Pro podkritické teploty je dokonce pro několik plynů (butan, amoniak, propan, oxid uhličitý) mnohem přesnější než Redlichova rovnice, ovšem v celkovém výsledku Redlichou rovnici nijak nepředčí.

Ze zbylých rovnic je relativně přesnou Berthelotova rovnice (viz str. 52) a jako další v pořadí bych vybral virální rovnici, která je v oblasti použitelnosti více přesnější než van der Waalsova rovnice (viz str. 139). Na poslední místo jsem zařadil Wohlovu stavovou rovnici, která jeví největší odchylky při popisu stavového chování vybraných plynů (viz str. 126).

Oblast použití dané rovnice

Podrobný rozbor oblastí použití jednotlivých rovnic jsem uvedl již přímo v podkapitolách odpovídajících rovnic.

Nejširší interval použití má Benedictova-Webbova-Rubinova, Pengova-Robinsonova a viriální stavová rovnice. Lze je užít v širokém rozsahu teplot (až 1000 K) a tlaků (až do sto MPa). Je to dáno tvary těchto stavových rovnic. Oblast použití Beattie-Bridgemanovy rovnice je ovlivněna druhem plynu. Nejnižší obor tlaků, kde rovnice dávají ještě použitelné výsledky, má Wohlova, Berthelotova a Dietericiho rovnice. U Dietericiho rovnice je navíc oblast použití omezena teplotou. Lepší vlastnosti vykazují v tomto ohledu Redlichova-Kwongova a van der Waalsova rovnice. Ty můžeme užít i pro vyšší tlaky než předchozí typy rovnic.

Počet a druh parametrů v rovnici, složitost a typ rovnice

Do své práce jsem si vybral dvě víceparametrové stavové rovnice – Benedictovu-Webbovu-Rubinovu a Beattie-Bridgemanovu rovnici. Benedictova rovnice obsahuje osm konstant, Beattieova jen pět konstant. Obě rovnice jsou sice dosti složité na výpočty stavových veličin, ale za to popisují velice přesně chování vybraných plynů. (V Beattieově rovnici jsem použil jen experimentálně určené konstanty, u Benedictovy rovnice jsem byl nucen pro polovinu plynů použít při výpočtu konstant empirické vztahy).

Poměrně složitou je i Pengova-Robinsonova stavová rovnice. Tvarem se tato rovnice liší od všech ostatních, ale ukázalo se, že je také velice přesná. Výpočty se v rovnici provádějí pomocí kritických veličin a acentrického faktoru. V tab. 2.6 je vidět, že pro větší a složitější molekuly (butan, propan, amoniak a oxid uhličitý) je ω mnohem větší než pro jednouché molekuly, popř. atomy (helium, vodík). Pro tyto plyny je dokonce záporný. Velikost acentrického faktoru ve značné míře ovlivňuje výsledky Pengovy rovnice.

Z dvouparametrových stavových rovnic jsem zvolil rovnice van der Waalsovu, Berthelotovu, Redlichovu-Kwongovu a Dietericiho. I když ve všech těchto rovnicích vystupují jen dvě konstanty a rovnice jsou relativně jednoduché, jejich výsledky jsou značně odlišné. Redlichova-Kwongova a Dietericiho rovnice podávají realističtější pohled na chování plynů. To je způsobeno tvarem rovnic a také přesností konstant. Např. pro Berthelotovu rovnici jsou konstanty vypočtené z kritických veličin. Kdyby byly určeny experimentálně, dosáhlo by se lepší přesnosti. Dietericiho rovnice je exponenciálního tvaru a má tedy trochu jiné vlastnosti než ostatní dvouparametrové rovnice.

Méně známou rovnicí se třemi konstantami je Wohlova stavová rovnice. Tvarem se podobá Redlichově Kwongově rovnici. Konstanty v ní jsou určeny přímo z vlastností plynů v kritickém bodě. To má za následek, že je rovnice méně přesná. Lepší přesnosti by se jistě opět dosáhlo, kdyby byly konstanty určeny experimentálně.

Poslední rovnicí je rovnice viriální. Není sice skutečnou viriální rovnicí se skutečnými viriálními koeficienty, ale svými výsledky předčí některé dvouparametrové rovnice (van der Waalsovu a Wohlovu rovnici).

Popis stavového chování vybraných plynů jednotlivými rovnicemi

V posledním bodě prozkoumám, u kterých plynů jeví jednotlivé stavové rovnice největší odchylky (samozřejmě s ohledem na oblast použitelnosti dané rovnice)

Rovnice:	Plyn:
Van der Waalsova:	butan, amoniak, propan
Berthelotova:	butan, amoniak, propan
Redlichova-Kwongova:	butan, amoniak, propan
Dietericiho:	butan, propan
Pengova-Robinsonova:	amoniak
Beattie-Bridgemanova:	amoniak, oxid uhelnatý, helium
Benedictova-Webbova-Rubinova:	helium, vodík
Wohlova:	amoniak, vodík, helium
Viriální:	butan, amoniak, propan

V seznamu se nejvíce vyskytuje butan, amoniak, propan a helium. Pro tyto plyny je těžší přesně popsat jejich stavové chování. U prvních třech je to způsobeno vysokou kritickou teplotou, u amoniaku také ještě vysokým kritickým tlakem. Helium má naopak příliš nízkou kritickou teplotu a jeho vlastnosti se při nízkých (podkritických) teplotách liší od ostatních plynů.

Shrnutí

Pro rychlý přehled jsem v tabulce 2.11 shrnul všechny vyzkoumané poznatky o vybraných stavových rovnicích.

Ve sloupci přesnost jsou uvedena čísla, jejichž hodnoty představují, s jakou přesností daná rovnice popisuje stavové chování vybraných plynů: 1 – nejpřesnější, 8 – velmi nepřesná. Obdobně ve sloupci oblast použití platí: 1 – široká, 8 – úzká.

Rovnice	Přesnost*	Oblast použití	Tvar rovnice	Počet konstant
van der Waalsova	7	4	jednoduchý	2
Berthelotova	5	8	jednoduchý	2
Redlichova-Kwongova	3	3	jednoduchý	2
Dietericiho	4	5	jednoduchý	2
Pengova-Robinsonova	1	1	složitý	1
Beattieova-Bridgemanova	2	6	složitý	5
Benedictova-Webbova-Rubinova	1	2	složitý	8
Wohlova	8	7	jednoduchý	3
Viriální	6	1	složitý	2

* Přesnost je posuzována pouze v oblasti použití dané rovnice

Tab 2.11: Shrnutí poznatků o všech použitých stavových rovnicích

Závěr

Znalost vlastností plynů a jejich chování je důležitá pro různá odvětví vědy, techniky a průmyslu. V této práci jsem se snažil popsat vlastnosti a chování vybraných plynů pomocí různých stavových rovnic. Pro zavedení základních zákonů a dějů v plynech jsem použil ideální model plynu, na něj jsem navázal modelem reálným.

Pro popis reálného modelu jsem použil následující stavové rovnice: čtyři dvouparametrové rovnice (van der Waalsova, Berthelotova, Redlichova-Kwongova a Dietericiho stavová rovnice), jednu tříparametrovou rovnici (Wohlova stavová rovnice), dále dvě víceparametrové rovnice (Beattie-Bridgemanova a Benedictova-Webbova-Rubinova stavová rovnice), rovnici viriální a speciální rovnici (Pengova-Robinsonova stavová rovnice). Výpočty podle uvedených stavových rovnic jsem provedl pro deset vybraných plynů – butan, amoniak, vodík, propan, oxid uhličitý, dusík, oxid uhelnatý, helium, argon, kyslík. Plyny i užité rovnice jsem zvolil na základě nalezených experimentálních dat a dostupných konstant, které se vyskytují v jednotlivých rovnicích. Experimentální data ve formě $I - p$ nebo $T - S$ digramů jsem převzal z webů vědeckých institutů nebo z technické literatury (viz přílohy č. 1 – 10). Konstanty do rovnic i samotné rovnice jsem nalezl v uvedené literatuře.

Částečné výsledky ze stavových rovnic jsem uvedl již v kapitole 2.3. Podrobný rozbor a srovnání rovnic podle několika kritérií jsem popsal v diskuzi.

Z výsledků práce vyplývá (viz tab. 2.11), že neexistuje univerzální stavová rovnice, použitelná pro libovolný plyn a pro libovolnou oblast použití. Ze všech sledovaných stavových rovnic vychází jako nejvhodnější pro popis chování plynů Pengova-Robinsonova rovnice. Velmi přesně popisuje stavové chování všech vybraných plynů. Má širokou oblast použití (vyhovuje jak pro helium – velmi nízké teploty a tlaky, tak pro butan – naopak velmi vysoké teploty a tlaky). Pro výpočty je potřeba jen jediná konstanta (nepočítám také potřebné kritické veličiny, které jsou ale snadno dostupné). Menší nevýhodou je složitost rovnice.

Nalezené tepelné diagramy s experimentálními daty jsou změřené a vynesené do grafů s určitou chybou, kterou autoři v uvedených publikacích neuvádějí. Je tedy zřejmé, že i srovnání jednotlivých rovnic je třeba uvažovat jen jako jisté přiblížení. Také pro přesnější závěry uvedené v diskuzi, by bylo zapotřebí použít více experimentálních dat.

V této práci jsem vybrané stavové rovnice a plyny zkoumal jen z makroskopického pohledu. Výsledky by šlo rozšířit také o poznatky, které by vyplynuly z porovnání s ohledem na mikroskopickou strukturu plynů. Např. jak složení plynů ovlivňuje výsledky stavové rovnice, jak velikost a počet konstant souvisí s interakcemi mezi molekulami apod. Jednou z možností je také použít takové stavové rovnice, které mají již tyto poznatky zahrnuty ve svém základě (již zmíněná Pengova-Robinsonova rovnice).

Přílohy č. 1 – 10 poskytují tepelné diagramy, ze kterých jsem čerpal experimentální hodnoty. Tabulky experimentálně zjištěných hodnot a grafické animace (PowerPoint) lze nalézt na přiloženém CD (příloha č. 11 a 12). Všechny výpočty i grafické znázorně-

ní jsem provedl v programu Mathematica. K těmto materiálům mohu pro případné zájemce dodat i zdrojové kódy. V tomto programu mám také k dispozici vytvořené animace[3].

Věřím, že výsledky mé práce lze použít i k zatraktivnění výuky vysokoškolského kurzu termodynamiky nebo pro případné zájemce z řad středoškolských studentů v rámci fyzikálních seminářů.

Stanovený cíl diplomové práce byl splněn.

[3] V případě zájmu mě můžete kontaktovat na emailu prusak.jiri@seznam.cz.

Seznam tabulek

Tab. 2.1: Kritické veličiny vybraných plynů 19

Tab. 2.2: Van der Walsovy experimentálně určené konstanty pro vybrané plyny 26

Tab. 2.3: Konstanty pro Berthelotovu rovnici vypočtené dle vztahů (2.13) pro vybrané plyny 41

Tab. 2.4: Experimentálně určené konstanty pro Redlichovu-Kwongovu rovnici pro vybrané plyny 53

Tab. 2.5: Kostanty pro Dietericiho rovnici vypočtené dle vztahů (2.17) pro vybrané plyny 65

Tab. 2.6: Hodnoty ω pro Pengovu-Robinsonovu rovnici pro vybrané plyny 77

Tab. 2.7: Experimentálně určené konstanty pro Beattieovu-Bridgmanovu rovnici pro vybrané plyny 89

Tab. 2.8: Experimentálně určené konstanty pro Benedictovu-Webbovu-Rubinovu rovnici pro vybrané plyny 103

Tab. 2.9: Konstanty pro Benedictovu-Webbovu-Rubinovu vypočtené dle vztahů (2.27) pro vybrané plyny 103

Tab. 2.10: Konstanty pro Wohlovu rovnici vypočtené dle vztahů (2.29) pro vybrané plyny 115

Tab. 2.11: Shrnutí poznatků o všech použitých stavových rovnicích 143

Seznam příloh

Přílohy v dokumentu:

Příloha č. 1: $p - I$ diagram butanu
Příloha č. 2: $p - I$ diagram amoniak
Příloha č. 3: $T - S$ diagram vodíku
Příloha č. 4: $p - I$ diagram propanu
Příloha č. 5: $p - I$ diagram oxidu uhličitého
Příloha č. 6: $p - I$ diagram dusíku
Příloha č. 7: $T - S$ diagram oxidu uhelnatého
Příloha č. 8: $T - S$ diagram helia
Příloha č. 9: $p - I$ diagram argonu
Příloha č. 10: $p - I$ diagram kyslíku

Přílohy na CD:

Příloha č. 11: Tabulky experimentálních hodnot
Příloha č. 12: Grafické animace

Seznam použité literatury

Knihy:

[1] BAKULE, Roman a Jaromír BROŽ. *Molekulová fyzika: skripta pro posluchače matematicko-fyzikální fakulty*. 1. vyd. Praha: MFF UK, 1982, 216 s.

[2] BAKULE, Roman a Jaromír BROŽ. *Molekulová fyzika*. 2. vyd. Praha: UK, 1989, 216 s.

[3] BISKUPIČ, Stanislav. *Fyzikálna chémia*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1991, 292 s. ISBN 80-050-0931-3.

[4] BOUBLÍK, Tomáš. *Chemická termodynamika: stavy hmoty, termodynamika a statistická termodynamika*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2006, 189 s. ISBN 80-246-1256-9.

[5] DUFEK, Milan. *Termodynamika látkových soustav: Příklady a úlohy.* 2., přeprac. vyd. Praha: ČVUT, 1993, 129 s. ISBN 80-010-0973-4.

[6] FAGHRI, Amir a Yuwen ZHANG. *Transport phenomena in multiphase systems* [online]. Burlington, Mass.: Elsevier Academic Press, 2006, 1030 s. [cit. 2012-03-8]. ISBN 0-12-370610-6. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=bxndY2KSuQsC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

[7] FISCHER, Oldřich. *Fyzikální chemie: 1. díl*. 1. vyd. Praha: SPN, 1983, 140 s.

[8] FOGIEL, Max. *The handbook of mechanical engineering* [online]. Piscataway, N.J.: Research, 2004 [cit. 2012-02-10]. ISBN 08-789-1980-5. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=4vlaqRzki4MC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

[9] HÁLA, Eduard a Anošt REISER. *Fysikální chemie 1*. 2. vid. Praha: Academia, 1971, 428 s.

[10] HLOUŠEK, Jiří. *Termomechanika*. 2. vyd. Brno: VUT, 2000, 297 s. ISBN 80-214-1720-X.

[11] KOLÁŘOVÁ, Helena, Radek ŠULC a Vít ŠEDIVÝ. *Základy fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2002, 159 s. ISBN 80-010-2634-5.

[12] MÚČKA, Viliam. *Chemická termodynamika*. 1. vid. Praha: ČVUT, 1981, 192 s.

[13] NAG, P. *Engineering thermodynamics: third edition* [online]. 3rd ed. New Delhi: Tata McGraw Hill, 2005 [cit. 2012-01-20]. ISBN 0-07-059114-8. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=91MZ2ZOb3n8C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

[14] NAYYAR, Mohinder L. *Piping handbook: Part C. Piping Systems: Chapter C8: Cryogenic Piping Systems* [online]. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2000 [cit. 2011-06-16]. ISBN 0-07-047106-1. Dostupné z: http://www.scribd.com/doc/65403665/Cryogenic-Piping-System

[15] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie I*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999, 229 s. ISBN 80-708-0360-6.

[16] NOVÁK, Josef. *Termodynamické vlastnosti plynů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2007, 222 s. ISBN 978-80-7080-003-4.

[17] NOVÁK, Josef, Jaroslav MATOUŠ a Josef ŠOBR. *Chemická termodynamika I: Stavové chování a termodynamické vlastnosti reálných tekutin*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986, 148 s.

[18] OBDRŽÁLEK, Jan a Alois VANĚK. *Termodynamika a molekulová fyzika*. 2., opr. a rozš. vyd. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Pedagogická fakulta, 2000, 226 s. ISBN 80-7044-283-2.

[19] POLING, Bruce a George THOMSON. *Perry's chemical engineers' handbook* [online]. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008 [cit. 2012-01-15]. ISBN 0-07-154209-4. Dostupné z: http://liakatas.org/chemblog/wp-content/uploads/2011/02/02-physical-and-chemical-data.pdf

[20] RAO, Y. *An introduction to thermodynamics* [online]. Rev. ed. Hyderabad: Universities Press, 2004 [cit. 2012-01-26]. ISBN 8173714614. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=iYWiCXziWsEC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

[21] RAUNER, Karel. *Fyzika 7: učebnice pro základní školy a víceletá gymnázia*. 1. vyd. Plzeň: Fraus, 2005, 136 s. ISBN 80-723-8431-7.

[22] RAŽNJEVIĆ, K. *Termodynamické tabuľky*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1984, 313 s.

[23] SILBER, Rostislav. *Výpočty pro jaderné chemiky: chemická termodynamika a reakční kinetika*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003, 92 s. ISBN 80-010-2578-0.

[24] SVOBODA, Emanuel a Roman BAKULE. *Molekulová fyzika*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 275 s. ISBN 80-200-0025-9.

[25] VACEK, Václav a Jiří NOŽIČKA. *Příručka z termodynamiky s příklady*. 1. vyd. Praha: ČVUT, 1993, 113 s. ISBN 80-01-01008-2.

Webové stránky

[26] ALADRO, Camilo. Development of a Three Dimensional Pressure-Volume-Temperature Model for use in Teaching Environments. In: *DSpace@MIT* [online]. USA, květen 2004 [cit. 2011-06-2]. Dostupné z: http://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/32804/57587796.pdf?sequence=1

[27] Carbon dioxide: Pressure-Entaplphy Diagram. In: *ChemicaLogic Corporation* [online]. USA, 12. listopad 1999 [cit. 2011-06-15]. Dostupné z: http://www.chemicalogic.com/download/co2_mollier_chart_met.pdf

[28] Encyklopedie plynů. *Air Liquide* [online]. Slovakia, 2010 [cit. 2012-03-12]. Dostupné z: http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=48&CountryID=33&LanguageID=17

[29] KLELL, Manfred, Harald KINDERMANN a Christian JOGL. Thermodynamics of gaseous and liquid hydrogen storage. In: *HyCentA* [online]. Austria: HyCentA Research GmbH, 11. červen 2008 [cit. 2011-06-18]. Dostupné z: http://www.hycenta.tugraz.at/Image/Thermodynamics%20of%20gaseous%20and%20liquid%20hydrogen%20storage.pdf

[30] Pressure-Entaplphy Diagram: n-Butane (C_4H_{10}). In: *ChemicaLogic Corporation* [online]. USA, 2001 [cit. 2011-06-15]. Dostupné z: http://www.chemicalogic.com/mollier/Butane.jpg

[31] Pressure-Entaplphy Diagram: Propane (C_3H_8). In: *ChemicaLogic Corporation* [online]. USA, 2000 [cit. 2011-06-15]. Dostupné z: http://www.chemicalogic.com/mollier/Propane.jpg

[32] Real gas. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 17. únor 2012 [cit. 2011-06-26]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas

[33] Temperature-Entropy Diagram for He. In: PERINIĆ, Goran. *Cryogenic gems* [online]. 17. listopad 2000 [cit. 2011-06-9]. Dostupné z: http://gperinic.web.cern.ch/gperinic/T_S_diag.htm

[34] The Virial Expansion of van der Waals Equation. GANS, Paul. *Physical Chemistry I Lectures* [online]. New York University, 19. únor 2003 [cit. 2012-03-10]. Dostupné z: http://public.whut.edu.cn/wlhxyd/index/main.files/xiti/syjx/scholar.chem.nyu.edu/0651/notes/pchem/node32.html

Abstract

Knowledge of the gases quality is very important for different branches of science, technology and industry. I tried to describe character and behaviours of the chosen gases using different state equations in this dissertation. I used an optimal model of a gas. For putting basic rules and processes in the gases I picked up the threads of this model. I choose the selected state equations for the description of a real model. I performed the calculations of a state equation for the concrete gases and the equation on the basis discovered experimental dates and accessible constants which are found in each equation.