

Posudek bakalářské práce

Michal Haubner: Prediction of thermodynamic properties of gas mixtures using the Peng-Robinson equation of state. Czech Technical University in Prague, June 2015.

V hodnocení předložené bakalářské práce je třeba předeslat, že práce svým rozsahem, obsahem i formou splňuje beze zbytku požadavky na tyto práce kladené. Práce je psána v anglickém jazyce dobrou angličtinou, což je třeba rovněž pozitivně hodnotit. Ačkoliv název práce hovoří o „předpovědi termodynamických vlastností“, práce je v jednom ohledu širší (zahrnuje i měření), v dalším ohledu naopak užší (z vlastností se soustřeďuje na rychlost zvuku, byť v posloupnosti kritické veličiny a tepelné kapacity, stavová rovnice, rychlost zvuku).

Pro dvě chladiva, perfluoroethan (C_2F_6) a perfluoropropan (C_3F_8), byly v práci otestovány vybrané metody odhadu kritických veličin a tepelných kapacit založené na skupinově-příspěvkovém přístupu. Kritické veličiny pak byly použity pro vyhodnocení konstant PR stavové rovnice, která pak byla spolu s tepelnými kapacitami využita pro výpočty rychlosti zvuku.

Práce zahrnuje teoretickou (výpočtovou) a experimentální část, vypočtené hodnoty rychlosti zvuku ve třech připravených směsích dusíku a perfluoropropanu byly porovnány s experimentálními hodnotami, které autor práce sám naměřil. V tomto bodě se práce poněkud odchyluje od zadání, které požadovalo tyto úkony provést pro směs chladiv perfluoroethan + perfluoropropan. Důvody pro toto odchýlení od zadání jsem v práci nenašel.

Po formální stránce je práce vypracována přehledně s logickou strukturou, nicméně z typografického hlediska lze vytknout některé nedostatky (viz poznámky níže).

Práci hodnotím stupněm B.

Níže uvedené připomínky a dotazy nikterak nesnižují kvalitu práce, většinou jsou vedeny snahou recenzenta poskytnout autorovi práce poučení, které by mu mohlo být užitečné v jeho budoucí odborné činnosti.

Věcné připomínky

1. 2.1 Introduction (str. 2). „... more abstract properties were derived ...“ Veličiny (vlastnosti) mohou být buďto **postulovány** přírodními zákony (vnitřní energie 1. termodynamickým zákonem, entropie 2. termodynamickým zákonem) nebo **definovány**, např. $H = U + pV$, $c_p = (\partial H / \partial T)_p$. Nikoliv tedy odvozeny.
2. 2.2.1 Critical point (str. 2). „... the gas approaches the ideal gas behaviour ...“ Kompresibilitní faktor v kritickém bodě je v intervalu zhruba 0,2 až 0,36, takže není pravda, že v kritické oblasti a v oblasti nadkritické se chování plynu blíží plynu ideálnímu.
3. Obr. 1, str. 2. I když se oblast rovnováhy S-L (tání, tuhnutí) tématu předložené práce nijak nedotýká, je třeba uvést, že směrnice tečen k rovnovážné čáře S-L je dána Clapeyronovou rovnicí $dp / dT = \Delta H_{\text{tání}} / (T \Delta V_{\text{tání}}) = \Delta H_{\text{tuhnutí}} / (T \Delta V_{\text{tuhnutí}})$ a ty jsou buďto kladné (většina látek) nebo záporné (výjimky včetně vody při nepřiliš vysokých tlacích), nikoliv nekonečné (viz obrázek poblíž trojného bodu), což by nastalo buďto pro nekonečnou enthalpii tání nebo nulovou změnu objemu při tání.

4. Str. 6 nahoře. Samotný adiabatický děj nemusí být isoentropický (isentropic). Aby byl adiabatický děj současně dějem za konstantní entropie, musí být současně i vratný, jak plyne z matematické formulace druhého termodynamického zákona.
5. Str. 7 dole. Je tradovanou poučkou, že stavové chování reálného plynu se blíží chování plynu ideálního při vysokých teplotách. To však platí jen v okolí Boylovovy teploty (zhruba 2,5-násobek kritické teploty) a při nepříliš vysokých tlacích (při vyšších tlacích a současně teplotách nad Boylovou teplotou jsou odchylky od ideálního plynu kladné („měřeno“ v termínech kompresibilitního faktoru). Poučka o limitě směrem k nízkým tlakům samozřejmě platí obecně, každý reálný plyn se v limitě $p \rightarrow 0$ chová jako plyn ideální ($z \rightarrow 1$), „přiblížení“ k ideálnímu plynu s klesajícím tlakem je tím rychlejší, čím je teplota blíže teplotě Boylově.
6. Str. 8, čtvrtý řádek druhého odstavce. Rozsah hodnot kompresibilitního faktoru není od nuly do 2 (viz obr. 4). Plyny mají nejnížší z v okolí kritického bodu (zhruba kolem 0,2), při teplotách nad Boylovou teplotou je sice $z > 1$, ale hodnoty 2 by snad bylo dosaženo až při extrémně vysokých teplotách. Velmi nízké hodnoty z mají kapaliny ve stavech vzdálených od kritického bodu a tuhé látky v důsledku řádově menšího molárního objemu oproti plynům.
7. Str. 10, poslední věta podkapitoly 3.5. Není pravda, že každá EoS by se měla blížit ideálnímu plynu v nadkritické oblasti. Např. tlak ideálního plynu pro objem limitující k nule roste nade všechny meze, zatímco např. pro van der Waalsův plyn je pro $V_m \rightarrow 0$ tlak $p \rightarrow -\infty$ (viz rov. 3.10), pro $V_m \rightarrow b$ zleva je $p \rightarrow -\infty$, pro $V_m \rightarrow b$ zprava je $p \rightarrow +\infty$ (viz rov. 3.11). Tvrzení o splynutí reálného a ideálního plynu při nízkých tlacích (v limitě $p \rightarrow 0$) je samozřejmě správné, a to při všech teplotách, nejen nadkritických. Každá správná reálná EoS musí splňovat podmínku $\lim_{p \rightarrow 0} (z) = 1$.
8. Str. 15, část 4.2. „Ideální směs“ je směs splňující Amagatův zákon (aditivita objemů). Vztahy 4.1 nevedou obecně ke splnění Amagatova zákona. Aplikace Amagatova zákona (ideální směs) na reálné plyny vede ke vztahu pro kompresibilitní faktor ideální směsi reálných plynů $z = \sum x_i z_i$. Pro pseudokritické veličiny (teplota, tlak) analogické vztahy z Amagatova zákona neplynou. Pseudokritické veličiny jsou empiricky definovány různými autory (např. Kay, rov. 4.1) pro účely využití v rámci teorému korespondujících stavů (obr. 4 na str.8). Není však zřejmé, proč jsou zde vztahy pro pseudokritické veličiny uváděny, ačkoliv pro výpočty byl použit jiný postup (rov. 4.3, 4.4, resp. 5.12, 5.13).
9. Str. 15, poslední odstavec. Co znamená symbol $c_{p,v}$? Podle seznamu symbolů je to „tepelná kapacita při konstantním tlaku, objemu“, což současně nelze. Jde tedy o dvě rovnice v jedné? Proč je tato veličina nazvána „zdánlivá“ tepelná kapacita. Zdánlivé (apparent) veličiny u směsí jsou definovány zcela jinak. Rov. 4.2 plyne ze skutečnosti, že směšovací vnitřní energie i enthalpie jsou při směšování ideálních plynů nulové a proto tepelné kapacity (c_v, c_p) směsi ideálních plynů jsou dány rovnicí 4.2. Spodním indexem m (viz seznam symbolů) by mělo být zdůrazněno, že rovnice platí pro molární tepelné kapacity, pro specifické kapacity by byly molární zlomky nahrazeny váhovými (hmotnostními). Že jde o molární kapacity je nicméně zřejmé z připojeného rozměru.
10. Str. 19, rov. 5.18. Nenašel jsem, co je veličina B (týká se to rovněž téhož vztahu na str. 4, rov. 2.8), tato veličina není ani v seznamu symbolů.
11. Obě testované příspěvkové metody poskytují tepelnou kapacitu $c_{p,m}^0$ ideálního plynu (tabulka 5). Kapacitu $c_{v,m}^0$ ideálního plynu lze získat z Mayerova vztahu $c_{p,m}^0 - c_{v,m}^0 = R$ a

kapacitu reálného plynu pak $c_{V,m} = c_{V,m}^0 + c_{V,m}^R$ (rov. 5.18). Jak je to s tepelnou kapacitou $c_{p,m}$ reálného plynu?

12. Str. 29, rov. 8.3. Vztah 8.2 (Daltonův zákon, aditivita parciálních tlaků) je obecnější než 8.3. Vztah 8.3 plyne z 8.2 pouze pro ideální směs ideálních plynů. U reálného plynu nemusí být tlak vypočtený z rov. 8.3 stejný jako parciální tlak (= tlak plynu při teplotě a objemu směsi). První plyn je plněn za podmínek bližších ideálnímu plynu (do evakuované nádoby a tudíž tlak v systému je po naplnění tímto prvním plynem poměrně nízký). Druhý plyn je pak přiváděn do nádoby, ve které již je prvně plněný plyn. Pokud by se plyny nechovaly jako ideální, pak by při výpočtech složení z uvedených vztahů mohlo záležet i na pořadí plynů při plnění. Bylo by možné odhadnout, jaký vliv má neidealita plynů na vypočtené složení směsi? Pro odhad by se dala např. použít PR stavová rovnice (při znalosti T, V, p_A lze vypočítat látkové množství n_A , pak ze změřeného p_{total} a PR rovnice pro vzniklou směs látkové množství n_B).
13. Str. 37, část 9.6. V tomto souhrnu je uvedeno, že výpočty byly „combination: PR EOS, mixing rules, NIST properties“. Znamená to tedy, že příspěvková metoda pro vlastnosti C_3F_8 (zřejmě by připadala v úvahu evidentně lepší CG metoda, viz tabulka 5) nebyla pro výpočty rychlosti zvuku ve směsích $N_2 + C_3F_8$ použita? Jaký vliv by mělo na výsledky použití odhadnutých vstupních dat (kritické veličiny, tepelná kapacita)? Jaká vstupní data byla použita pro dusík?

Formální připomínky.

1. Všeobecně užívaný úzus ohledně používání typů fontů říká: matematické symboly představující veličiny či funkce se píší proloženě (italics fonts), vše, co je odvozeno od textu (tedy nejen text samotný, ale i symboly v indexech, zkratky, jednotky) a číslice se píší stojatě (normal fonts). V práci je řada prohrěšků proti této zvyklosti. Kromě toho (odhlédneme-li od této zvyklosti) je v práci používání typů fontů nejednotné (srov. např. jednotky v seznamu symbolů na začátku práce a jednotky u rovnic 3.1 až 3.4 na str. 7 a řady dalších).
2. Pro jednotky by měl být zvolen jednotný styl: buďto s lomítky (např. g/mol) nebo se zápornými exponenty (např. $g \cdot mol^{-1}$). V práci je použit převážně druhý způsob, na některých místech však způsob první (např. text na str. 6 dole, tabulka 2).
3. Str. 3, třetí řádek shora. Molární hustota (molar density) není správný termín (i když často používaný). Molární veličiny jsou intenzivní veličiny, které získáme vydělením příslušné extenzivní veličiny látkovým množstvím. Hustota (intenzivní veličina) nemá svého extenzivního partnera, takže nemůže mít ani svoji molární podobu. IUPACem doporučený termín pro reciproký molární objem je „amount density“ (česky hustota látkového množství).
4. Str. 8, poslední řádek textu. Formulace, že chování zobrazené na obr. 4 je „výsledek teorému korespondujících stavů“ je záměna příčiny a následku. Naopak, teorém korespondujících stavů (teorie vytvořená člověkem) je výsledkem pozorování zobrazeného na obrázku („vytvořeno“ přírodou).
5. Str. 9, rov. 3.6. Ze tří redukovaných stavových veličin tlak, teplota, objem jsou pouze dvě nezávislé, třetí je závislá. Zápis rovnice není proto zcela v pořádku, z je funkcí pouze dvou stavových proměnných (libovolně vybraných ze tří), acentrický faktor je charakteristický parametr látky (plynu).

6. Je nějaký důvod specifikovat jednotky u rovnic? Rozměr numerického výsledku je dán rozměry vstupních veličin (samozřejmě vzájemně konzistentními). U rov. 3.4 to smysl má (rozměr R), u obecných vztahů to smysl postrádá (proč by tlak vypočtený z rov. 3.9 měl být právě v Pascalech?). Mimochodem rozměr u rov. 3.1 by měl být J , nikoliv $J \cdot \text{mol}^{-1}$.
7. Str. 22, rovnice 6.6 až 6.11. V rovnicích 6.6 až 6.11 vystupují příspěvky skupin s hodnotami uvedenými v tabulce 4. Nicméně v rovnicích vystupují i (pravděpodobně) molární hmotnosti skupin M_j (symbol není uveden v seznamu symbolů), u nichž není uveden rozměr ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$?). Na druhé straně, pro prezentované výpočty je to jedno, neboť byly prováděny pro $w = 0$.
8. Str. 22, tabulka 4. V tabulce jsou uvedeny hodnoty pro $p_{C,i}$ a $V_{C,i}$, zatímco ve rovnicích 6.8 a 6.9 jsou příspěvky označeny $p_{C,N,i}$ a $V_{C,N,i}$.
9. V textu není nikde odkazováno na obr. 12 a 14.
10. Při hodnocení jsem neměl k dispozici CD; dle popisu v dodatku B jsou na něm naměřená a vypočtená data pro plochu $c(T,p)$, příp. $c(T,\rho)$ nebo $c(p,\rho)$. Prezentace hodnot ve formě obrázků 20, 22, 24 je poněkud nepřehledná a možná i zbytečná. „Čitelnější“ jsou obrázky 21, 23, 25.
11. V práci jsou drobné překlepy (např. předposlední řádek abstraktu: „... on sunar tube ...“, str. 24, první řádek části 7.1: „... ware programmed...“, „ultrasaund“ na str. 27, „correted:“ na str. 28, „... unexpected ...“ na str. 34).

28.7.2015

Doc. Ing. Ivan Cibulka, CSc.
 Ústav fyzikální chemie
 Vysoká škola chemicko-technologická
 Technická 5
 166 28 Praha 6