



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

FÁZOVÉ ROZHRANÍ SMĚSI PLYNŮ

PHASE EQUILIBRIUM CURVE OF GAS MIXTURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. VLASTIMIL FÚDOR

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Bc. DANIEL HIMR, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Bc. Vlastimil Fúdor**
Studijní program: Energetické a termofluidní inženýrství
Studijní obor: Fluidní inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Bc. Daniel Himr, Ph.D.**
Akademický rok: 2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Fázové rozhraní směsi plynů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Technické plyny se uplatňují v mnoha průmyslových odvětvích od potravinářství přes dezinfekční technologie, sváření, energetiku až po pohony. Pro optimální návrh technologií je třeba co nejpřesněji znát chování plynu za různých podmínek a vědět, kdy dochází ke změně skupenství.

Cíle diplomové práce:

Zpracování metody pro výpočet polohy fázového rozhraní pro obecnou směs technických plynů.

Seznam doporučené literatury:

KUNZ, O., WAGNER, W.: The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. Journal of Chemical and Engineering data, 57(11), 2012. <https://doi.org/10.1021/je300655b>.

KUNZ, O., et al.: The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures. GERG TM15, 2007. ISBN 978-3-18-355706-6.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na tvorbu fázových diagramů různých směsí plynů. K modelování vlastností reálných směsí plynů jsou použity dvě stavové rovnice reálného plynu. Jednodušší je Peng-Robinsonova stavová rovnice. Složitější a přesnější stavová rovnice je GERG-2004. Pro konstrukci fázového diagramu jsou použity dvě metody a to postupná substituční metoda a Newtonova metoda. Numerický postup byl vytvořen v programovacím jazyce Python. Nedílnou součástí práce je přiložený zip archiv s vytvořeným programem. Tento program řeší směsi plynů tvořené z dusíku, oxidu uhličitého, metanu, etanu, propanu, n-butanu, isobutanu, n-pentanu, isopentanu, n-hexanu, n-heptanu.

Summary

This thesis is focused on the construction phase diagrams of various gas mixtures. The properties of real gas mixtures are modeled by two equations of state. The simpler one is the Peng-Robinson equation of state. The more complex and accurate equation of state is the GERG-2004. Two methods are used to construct the phase diagram namely the successive substitution method and the Newton method. The numerical procedure has been developed in Python programming language. A zip archive of the developed program is an integral part of the thesis. This program solves gas mixtures consisting of nitrogen, carbon dioxide, methane, ethane, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, n-hexane, n-heptane.

Klíčová slova

fázová rovnováha, fázový diagram, fázová obálka, stavová rovnice, reálný plyn, směsi plynů, Peng-Robinsonova stavová rovnice, GERG-2004, GERG-2008

Keywords

vapor liquid equilibrium, VLE, phase equilibrium, phase diagram, phase envelope, equation of state, real gas, mixtures of gases, Peng-Robinson equation of state, GERG-2004, GERG-2008

FÚDOR, V. *Fázové rozhraní směsí plynů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 86 s. Vedoucí diplomové práce Daniel Himr.

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Bc. Daniela Himra, Ph.D. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

Bc. Vlastimil Fúdor

Zde bych rád poděkoval Ing. Bc. Danielu Himrovi, Ph.D za jeho cenné rady, trpělivost a připomínky při řešení a vypracování této diplomové práce.

Bc. Vlastimil Fúdor

Obsah

1	Úvod	3
2	Rešerše	5
2.1	Stavová rovnice	5
2.1.1	Dvoupříměrové stavové rovnice	6
2.1.2	Acentrický faktor	9
2.2	Stavová rovnice GERG-2004	10
2.2.1	Helmholtzova volná energie ideálního plynu	11
2.2.2	Reziduál α^r pro jednotlivé složky směsi plynů [22]	12
2.2.3	Určení termodynamických vlastností z Helmholtzovy volné energie	13
2.2.4	Směsi plynů	15
2.2.5	Redukované hodnoty δ a τ [22]	17
2.2.6	Přístupy k řešení binárních směsí plynů	19
2.3	Diagram $p - T$	20
2.4	Numerické metody	22
2.4.1	Metoda tečen	22
2.4.2	Metoda půlení intervalů	23
2.5	Fugacita	24
2.5.1	Stanovení fugacity ze stavové rovnice	25
2.6	Fázová rovnováha	27
2.6.1	Tlakový algoritmus [22, s. 139-141]	28
2.6.2	Objemový algoritmus [22, s. 144-146]	30
2.6.3	Odhad specifikované hodnoty	32
2.6.4	Inicializace	33
2.6.5	Metoda postupné substituce	34
3	Popis použitých metod	36
3.1	Python	36
3.2	Vývojové prostředí	36
3.3	Rozšíření Pythonu	38
3.4	Vytvořená sada funkcí	39
3.4.1	Sada funkcí pro Peng-Robinsonovu rovnici	39
3.4.2	Sada funkcí pro stavovou rovnici GERG-2008	49
3.5	Grafické rozhraní	53
3.6	Návod jak zprovoznit vytvořený program	54
4	Výsledky a diskuze	56
4.1	Stavová rovnice GERG	56
4.1.1	Kontrola fázové obálky	56
4.1.2	Kontrola jednofázových vlastností	56
4.1.3	Kontrola dvoufázových vlastností	57
4.1.4	Matice soustavy rovnic	59
4.1.5	Iterativní výpočet hustoty	59
4.2	Peng-Robinsonova stavová rovnice	60

4.2.1	Ověření Peng-Robinsonovy rovnice	60
4.2.2	Směsi zemního plynu	61
4.3	Porovnání Peng-Robinsonovy rovnice a rovnice GERG	64
5	Závěr	65
6	Seznam použitých zkratk a symbolů	72
A	Přílohy	76
A.1	Rovnice nutné pro implementaci v programovacím jazyce	76
A.2	Kontrolní mezivýsledky dvoufázových vlastností	86

1. Úvod

Znalosti fázových přeměn plynů je potřeba znát při dopravě plynů různými způsoby. Plyn lze přepravovat například potrubními rozvody, které jsou důležitou součástí nejen strojírenství a průmyslu, ale i občanských staveb a vybavenosti. Potrubní rozvody jsou důležitou součástí technické infrastruktury. V českém prostředí definuje veřejnou infrastrukturu stavební zákon. Kvalitní infrastruktura je důležitá pro chod státu a růst ekonomiky.

Dále proto, že průmyslové podniky, elektrárny a občanské stavby se neobejdou bez technických plynů. Plyn jsou dodávány plynné nebo kapalné formě. Zkapalnění plynů se mohou dodávat v tlakových lahvích nebo v přepravních kryogenních kontejnerech.

Zdroje plynů nejsou všude a v současné době je nutností, přepravovat plyn na velké vzdálenosti. Navíc každé ložisko zemního plynu se liší ve složení.

Přeprava plynu na větší vzdálenosti je možná různými způsoby. Plyn lze přepravovat v cisternách, tankerech (obr. 1.1) a skladovat v zásobnících. Plyn přepravují vlakové soupravy dlouhé i několik kilometrů. Stává se, že v důsledku nerovnoměrného rozložení hmotnosti v soupravě dochází k vykolejení lehkých vozů v oblouku, i když nevznikla technická závada. Následky nehod jsou katastrofální, desítky mrtvých, hmotné a ekologické škody.



Obrázek 1.1: Tanker pro přepravu LNG [10].

Výhodou přepravy plynu v potrubí je, že potrubí může být uloženo pod zemí, pod vodou a tím není ovlivněn vliv počasí na přepravu, omezené riziko znečištění, nízká hlučnost, prašnost, kontinuální provoz umožňující vysoký výkon, elektronické řízení, nízká variabilita nákladů (mzdy pracovníků). Nevýhody u dlouhých potrubí jsou vysoké náklady na realizaci vedení, dlouhodobá návratnost a problém výstavby na pozemcích v soukromém vlastnictví, problémy při změně druhu substrátu, malá flexibilita.

Ať je plyn přepravován potrubím nebo v kryogenním kontejneru, je třeba znát podmínky, při kterých je plyn v kapalném nebo plynném skupenství. Při přepravě plynné fáze, není žádoucí, aby v průběhu dopravy látka začala kondenzovat nebo zamrzat. Pokud se již v době návrhu zjistí, že plyn v dané soustavě může kondenzovat, tak lze udělat konstrukční řešení. Jedním z možných řešení je vyhřívání. Například na obrázku 1.3 lze vidět vyhřívání redukční ventil, který zamezuje zamrznutí.

Naproti tomu u přepravy zkapalněných plynů v kryogenních kontejnerech je žádoucí vytvořit takové podmínky, aby plyn byl v kapalné fázi a tedy zabíral co nejméně místa. Takto zkapalněný plyn se také čerpá. Znalost fázového rozhraní může posloužit i při

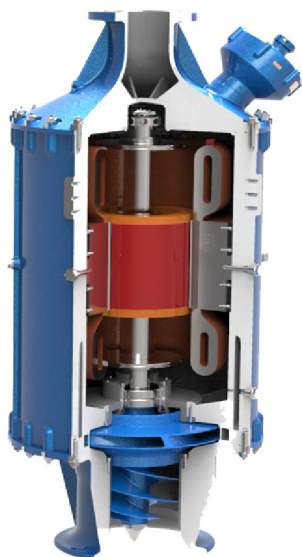
návrhu čerpadla tak, aby čerpadlo nekavitovalo a bylo co nejdéle provozuschopné. Na obrázku 1.2 je odstředivé čerpadlo pro přepravu zkapalněného zemního plynu (LNG).

Jedna z možností jak popsat přechod mezi plynným a kapalným skupenství je fázový diagram. Následující text je zaměřen na vybrané způsoby jak fázový diagram zkonstruovat pro zadanou směs.

Text je členěn na šest kapitol. V druhé kapitole je popsána teorie nezbytná k pochopení chování reálných plynů. V této kapitole jsou popsány vybrané stavové rovnice, které jsou schopné popsat chování reálných plynů nacházejících se nejen v plynné fázi, ale i v kapalně fázi. Dále jsou zde popsány numerické metody potřebné ke konstrukci $p - T$ diagramu. Z tohoto diagramu lze snadno vyčíst fázi, ve které se plyn nachází při různých podmínkách.

Numerický postup stanovování fázového rozhraní je poněkud složitější a počítat úlohy tohoto rozsahu na papíře je snad i nemožné. Proto je zde třetí kapitola, ve které jsou popsány veškeré metody a použitý software pro konstrukci fázového rozhraní. Také se v této kapitole nachází popis programu, který vznikl. Nedílnou součástí této práce je přiložený archiv „Fazove_rozhrani.zip“, který obsahuje vytvořený program.

Čtvrtá kapitola obsahuje výsledky, které vytvořený program generuje včetně diskuze. Mimo závěr, použité zdroje a seznam zkratk se zde nachází i přílohy, ve kterých se nachází obsah, na který nezbylo místo v žádné kapitole.



Obrázek 1.2: Odstředivé kryogenní čerpadlo na LNG [27]. Lze si povšimnout induceru na vstupu, který má snížit účinky kavitace.



Obrázek 1.3: Vyhříváný redukční ventil pro tlakovou láhev s CO_2 používaný u svařování MIG MAG [51]. V nepříznivých podmínkách může ventil zamrznout. Následně ventilem neproudí ochranná atmosféra, což se nepříznivě projeví na kvalitě svaru.

2. Rešerše

2.1. Stavová rovnice

Již dlouhá léta se lidé snaží zkoumat a popsat chování plynů. V 17. století Irsko-Anglický vědec Robert Boyle zkoumal chování plynů při konstantní teplotě. Ke stejným závěrům pak dospěl také Edme Mariotte. V 18. století Francouz Jacques Alexandre César Charles zkoumal chování plynů při konstantním objemu. Poté na přelomu 18. a 19. století francouzský vědec Joseph Louis Gay-Lussac zkoumal chování plynů, při konstantním tlaku [11]. Výsledkem těchto prací, tedy že se sloučí vztahy pro izotermický, izochorický a izobarický děj, je stavová rovnice ideálního plynu, která vyjadřuje stav, ve kterém se daný plyn nachází. Tento stav může být charakterizován stavovými veličinami p , V a T . Stavová rovnice existuje v několika variantách. To podle toho v jakém odvětví se rovnice používá. Zde je několik známějších tvarů

$$pV = mrT, \quad (2.1a)$$

$$pv = rT, \quad (2.1b)$$

$$pV = nRT, \quad (2.1c)$$

$$pv = RT. \quad (2.1d)$$

Asi nejznámějším tvarem je rovnice 2.1a, kde

p : je tlak	[Pa],
V : je celkový objem	[m ³],
m : je celková hmotnost plynu	[kg],
r : je měrná plynová konstanta	[J · kg ⁻¹ · K ⁻¹].

Pakliže je rovnice podělena hmotnostmi, vznikne rovnice 2.1b, kde

v : je měrný objem [m³ · kg⁻¹].

Nicméně dalším často užívaným tvarem, je rovnice 2.1c, kde namísto hmotnosti m a měrné plynové konstanty r vystupuje

n : jako látkové množství	[mol],
R : jako univerzální plynová konstanta	[J · mol ⁻¹ · K ⁻¹].

Jestliže je rovnice 2.1c podělena n , tak vznikne rovnice 2.1d, kde v je tentokrát molární objem.

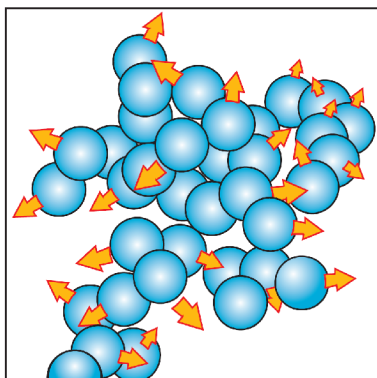
v : je molární objem [m³ · mol⁻¹].

Lze vidět, že v může mít různý význam¹. V této práci se bude uvažovat v jako molární objem. Stejně tak ostatní stavové veličiny vztažené na jednotku látkového množství. Například entropie S vztažená na jednotku molu se bude značit jako s , podobně se bude značit molární entalpie jako h .

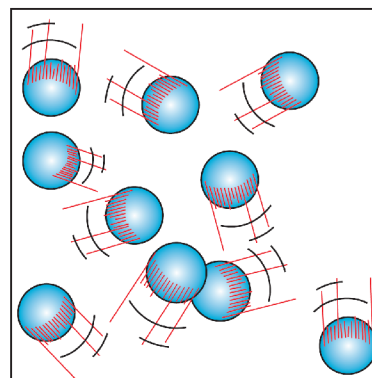
¹Například v [9, s. 10] se doporučuje značit molární objem jako V_m .

Výše zmíněná rovnice, v jakémkoliv tvaru, je platná za předpokladu ideálního plynu. Tento předpoklad spočívá v zanedbání interakce mezi molekulami dané látky. Reálné plyny se této situaci blíží při nízkých tlacích nebo nízké hustotě. V podstatě to znamená, že molekuly reálné látky jsou tak vzdáleny, že spolu molekuly interagují výjimečně.

V oblastech, kde lze považovat plyn jako ideální je rovnice dostatečně přesná. Avšak v reálném světě je jen málokdy něco ideální. Obzvláště pak při stanovení fázového rozhraní, kdy může současně existovat jak kapalná tak plynná fáze. Na obrázku 2.1 lze vidět rozdílné uskupení molekul kapalně a plynné fáze. Je snaha vytvořit rovnici schopnou popsat chování látky při fázové přeměně. Bylo vytvořeno nespočet modelů založených na různých principech.



(a) Molekuly látky v kapalně fázi. Molekuly jsou těsněji uspořádány a interakce mezi molekulami je častější než u plynů.



(b) Molekuly látky v plynné fázi. Molekuly nejsou uspořádány tak těsně a interakce molekul je méně častá než u kapaliny.

Obrázek 2.1: Znárodnění molekul látky při různých skupenstvích [11, s.113].

Asi nejméně obtížný způsob, jak vyjádřit odchylku chování reálných plynů vůči ideálním, spočívá v zavedení kompresibilního faktoru Z . Ten se dá určit za pomoci vztahu

$$Z = \frac{pV}{nRT}. \quad (2.2)$$

Lze si povšimnout, že v případě, že je $Z = 1$, tak rovnice 2.2 přejde na tvar stavové rovnice ideálního plynu. Z toho plyne, že reálný plyn jehož kompresibilní faktor je blízko 1 se také chová skoro jako ideální plyn.

2.1.1. Dvoupřetřetkové stavové rovnice

Tyto rovnice se někdy mohou také nazývat kubické stavové rovnice, neboť je lze přepsat do tvaru kubického polynomu [12, s. 260]. Na rozdíl od složitějších rovnic lze na těchto jednodušších rovnicích názorněji pochopit problematiku zpřesňování stavových rovnic reálného plynu, neboť ve složitějších modelech je mnohem jednodušší se ztratit. Také tyto rovnice netrpí na různá neočekávaná chování, která nastávají u složitějších modelů. Tomuto se více věnuje sekce 4.1.5 na straně 59. Jediná nevýhoda těchto rovnic je větší nepřesnost.

Jedna z nejstarších stavových rovnic reálného plynu je van der Waalsova rovnice. Vznikla v roce 1873 a její tvar je následující

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (2.3)$$

2.1. STAVOVÁ ROVNICE

Lze si povšimnout, oproti stavové rovnici ideálního plynu, že je zde tlak navýšen o člen a/v^2 . Tento člen vyjadřuje mezimolekulární přitažlivé síly. Objem je naopak zmenšen o člen b , který zohledňuje velikosti molekul plynu [11, s.142]. Velikost zmíněných členů lze vyjádřit jako

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64}, \quad (2.3a)$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}. \quad (2.3b)$$

Pro směsi plynů lze poté rovnici rozšířit za pomoci van der Waalsova směšovacího pravidla [24, s. 1303], kde členy a a b se stanoví za pomoci rovnic

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij}, \quad (2.3c)$$

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij}. \quad (2.3d)$$

V případě, že $i = j$ tak parametry a_{ij} a b_{ij} se vztahují k čisté složce směsi plynů, které lze určit dle rovnice 2.3a a 2.3b. Avšak pro $i \neq j$ lze parametry a_{ij} a b_{ij} stanovit za pomoci rovnic v tomto tvaru

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_{ii}a_{jj}}, \quad (2.3e)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2}, \quad (2.3f)$$

kde členy s dolními indexy ii a jj jsou stále vlastnosti čistých složek směsi plynů. Člen k_{ij} je párovací parametr, který se získává z měření. Hodnoty lze nalézt například v [44], [13] nebo [33].

Van der Waalsova rovnice se stala základem novějších a přesnějších rovnic. V minulosti velice úspěšnou rovnicí vycházející z van der Waalsovy rovnice byla Redlich-Kwongova (RK) rovnice [38]. V původní práci [46] se uvádí, že rovnice je založena na nějakých teoretických a praktických úvahách, nicméně úvahy nejsou fyzikálně ani matematicky podloženy a raději je autoři neuvádějí. Rovnice je považována jako empirická s následujícím tvarem

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}. \quad (2.4)$$

Z již zmíněné práce [46] se dá vyčíst, že koeficienty a a b lze stanovit podle vztahů

$$a = 0,4278 \frac{T_c^{2,5} R^2}{p_c}, \quad (2.4a)$$

$$b = 0,0867 \frac{T_c R}{p_c}. \quad (2.4b)$$

RK rovnice se stala základem mnoha modifikací. Zmínit lze například rovnice Redlich-Dunlop (1963), Chueh-Prausnitz (1967), Wilson (1969), Zudkvitch-Joffe (1970) a mnoho dalších [38]. Za zmínku stojí rovnice Soave-Redlich-Kwong (SRK), neboť tato rovnice se

stala základem pokročilejší dvouparametrové rovnice. Soave ve své práci [50] modifikuje RK rovnici na tvar

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}. \quad (2.5)$$

Změna spočívá v náhradě a/\sqrt{T} členem $a(T)$. Členy $a(T)$ a b jsou následně vyjádřeny jako

$$a(T) = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T), \quad (2.5a)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c}. \quad (2.5b)$$

Koeficienty a a b jsou podobné jak u RK rovnice. Avšak lze si povšimnout, že Soave zavádí parametr $\alpha(T)$. Tento parametr lze vyjádřit takto

$$\sqrt{\alpha} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r}), \text{ kde} \quad (2.5c)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2. \quad (2.5d)$$

Člen ω je acentrický faktor, kterému je věnována sekce 2.1.2. Člen T_r je redukováná teplota podle vztahu $T_r = T/T_c$.

Poslední kubickou stavovou rovnicí popsanou v této práci je Peng-Robinsonova (PR) rovnice. Ač byla navržena již v roce 1976, stále je s oblibou používána. Její předností je jednoduché matematické vyjádření a dostatečná přesnost. Jak je uvedeno v [38], PR rovnice je explicitně vyjádřena pro tlak v tomto tvaru

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}. \quad (2.6)$$

Náhrada členu $v(v+b)$ členem $b(v+b) + b(v-b)$ způsobila přiblížení se kritického kompresního faktoru Z_c blíže reálným hodnotám. Členy a a b lze vyjádřit jako

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T_r, \omega), \quad (2.6a)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{p_c}, \quad (2.6b)$$

kde $\alpha(T_r, \omega)$ je podobně jako u SRK rovnice 2.5d ve tvaru

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}). \quad (2.6c)$$

PR rovnice se však liší ve členu κ . Soave použil naměřené tlaky syté páry pouze v kritických bodech. Poté dopočítal tlak syté páry pro $T_r = 0,7$. Naproti tomu Peng použil naměřené tlaky syté páry od normálního bodu varu² po kritický bod. Člen κ lze stanovit jako

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (2.6d)$$

V případě směsí se člen a určuje podle rovnice 2.3c, avšak na člen b se aplikuje lineární kombinace, tedy člen b se určí podle vztahu

$$b = \sum_i^N x_i b_i(T_c). \quad (2.6e)$$

²Normální bod varu je dát teplotou varu při tlaku 1 atm [16].

2.1. STAVOVÁ ROVNICE

Rovnice 2.6 může být také přepsána na tvar

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (2.6f)$$

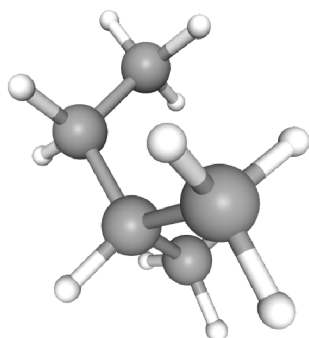
Z tohoto tvaru je jasně patrné, že Peng-Robinsonova rovnice je kubická. Také je tento tvar výhodný při hledání kořenů kompresibilního faktoru respektive hustoty při známé tlaku a teplotě. Hodnoty A a B lze vyjádřit podle vztahů

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad (2.6g)$$

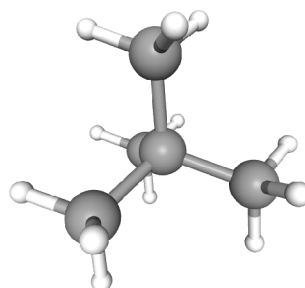
$$B = \frac{bP}{RT}. \quad (2.6h)$$

2.1.2. Acentrický faktor

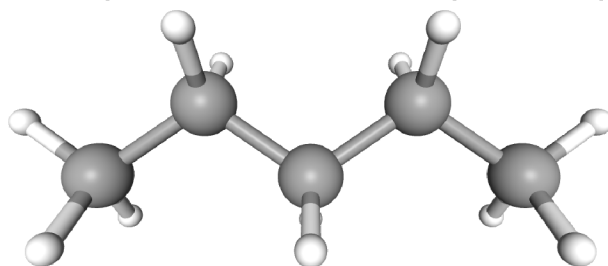
Značí se ω a vyjadřuje vlastnost, do jaké míry se molekula plynu blíží ideální kouli. Například pro netečný plyn argon, který tvoří jednoatomové molekuly, je acentrický faktor $\omega \doteq 0$ [43, s. A.5]. To znamená, že atomy lze považovat jako ideálně kulaté na dané rozlišovací úrovni. Naproti tomu třeba pentan může existovat ve více uspořádání, která lze vidět na obrázku 2.2. Přestože je sumární vzorec stejný, tak se jednotlivá uspořádání chovají jinak. V popisku obrázku lze vidět odlišné hodnoty acentrického faktoru. Neopentan se nejvíce blíží kouli, naproti tomu obyčejný pentan je kouli nejvzdálenější ze všech tří uspořádání.



(a) *Isopentan (2-methylbutane)*
 $\omega = 0,229$ [43, s. A.10].



(b) *Neopentan (2,2-dimethylpropane)*
 $\omega = 0,197$ [43, s. A.10].



(c) *Pentan* $\omega = 0,252$ [43, s. A.10].

Obrázek 2.2: Tři různá uspořádání uhlovodíku se sumárním vzorcem C_5H_{12} . Černá barva symbolizuje atomy uhlíku. Bílá barva symbolizuje atomy vodíku [45].

Poprvé se tato konstanta objevila v práci [41, s. 3433]. Zde posloužila pro vyjádření kompresního faktoru, u normálních tekutin³ za pomoci polynomu. Původně se acentrický faktor stanovoval za pomoci vztahu

$$\omega = -\log \frac{p}{p_c} - 1. \quad (2.7)$$

Tento vztah planí pro $T/T_r = 0,7$. V průběhu času se přepočtové vztahy měnily nicméně je také možné používat tabulkové hodnoty. Lze použít [43, s. A.5- A.19], kde jsou uvedeny tabulkové hodnoty acentrického faktoru. Taktéž se zde uvádí, že tyto hodnoty byly odzkoušené a měly by zamezit různým neočekávaným chováním, ke kterým by mohlo dojít například v Peng-Robinsonově rovnici [43, s. 2.26]. Ve stavové rovnici GERG-2004 se acentrický faktor používá pouze pro inicializaci. Nemá žádný vliv na výsledné řešení fázového rozhraní, v nejhroším případě by špatný odhad acentrického faktoru vedl k selhání výpočtu na samém začátku.

2.2. Stavová rovnice GERG-2004

Doposud zde byly vyjmenovány dvouparametrové rovnice. Nicméně ne vždy je jejich přesnost dostatečná. Proto existují i jiné přístupy jak vytvořit poloempirické nebo empirické stavové rovnice. Zmínit lze například Beattie-Bridgeman (1928) [11], Benedict-Webb-Rubin (1940) [11], z novějších, a podstatně složitějších, rovnic lze jmenovat například AGA8-92DC [6] nebo SGERG [18]. Výčet stavových rovnic rozhodně není kompletní. Tato práce se detailněji zabývá stavovou rovnicí GERG-2004 [22], případně jejím rozšířením GERG-2008 [23]. Rozšíření spočívá v přidání dalších 3 plynů, jak je vyobrazeno na obrázku 2.4 na straně 20. Tvary veškerých rovnic jsou stejné. Pro snadnější srovnání s ostatními stavovými rovnicemi zde bude pár kroků přeskočeno a bude zde rovnou uveden tvar stavové rovnice pro určení tlaku ve tvaru

$$\frac{p(\delta, \tau, \bar{x})}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_\delta^r. \quad (2.8)$$

Nicméně tato rovnice není v explicitní tvaru, který je základním stavebním prvkem dalších rovnic. GERG-2004 je explicitně vyjádřen pro Helmholtzovu volnou energii a to ve tvaru

$$a(\rho, T) = a^o(\rho, T) + a^r(\rho, T), \quad (2.9)$$

kde člen a^o vyjadřuje vlastnosti ideálního plynu a a^r je reziduál vyjadřující chování reálného plynu. Je výhodné psát Helmholtzovu volnou energii v bezrozměrném tvaru, pro který platí $\alpha = a/(RT)$. Rovnice 2.9 v bezrozměrném tvaru vypadá následovně

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^o(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau). \quad (2.10)$$

Lze si povšimnout, že v bezrozměrném tvaru rovnice nezávisí na hustotě a teplotě, ale závisí na jejich redukováných veličinách, které se dají vyjádřit pro jednosložkové plyny ve tvaru⁴

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c}, \quad (2.11)$$

³Tekutiny jsou označovány jako normální, pokud je jejich vazba nepolární nebo slabě polární [40, s. 3427]. Například jsou to různé uhlovodíky, vzácné plyny a další.

⁴U směsi plynů se nevyskytuje kritická hodnota s dolním indexem c , ale vyskytuje s redukovanou hodnotou r . viz. podsekcce 2.2.5 na straně 17

$$\tau = \frac{T_c}{T}, \quad (2.12)$$

kteřé jsou také bezrozměrné. Za pomoci členů α^o a α^r , případně jejich derivací, lze vyjádřit vlastnosti reálného plynu jako tlak, kompresní faktor, rychlost zvuku a mnoho dalších viz. podsektce 2.2.3.

2.2.1. Helmholtzova volná energie ideálního plynu

Fyzikální definice Helmholtzovy volné energie je

$$A = U - TS. \quad (2.13)$$

Vnitřní energii U lze určit za pomoci entalpie a teploty, protože z definice entalpie plyne $U = H - pV$. Člen pV lze vyjádřit ze stavové rovnice jako $pV = nRT$. Jestliže se po těchto náhradách rovnice 2.13 vztáhne na jednotku látkového množství a členy a , h a s se budou vztahovat k ideálnímu plynu, tak rovnice 2.13 přejde na tvar

$$a^o(\rho, T) = h^o(T) - RT - Ts^o(\rho, T), \quad (2.14)$$

kde horní index o zdůrazňuje, že se proměnná vztahuje k ideálnímu plynu. Jak se uvádí v [22, s.18], tak lze do výše zmíněné rovnice zakomponovat tepelnou kapacitu při konstantním tlaku

$$a^o(\rho, T) = \left[\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right] - RT - T \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0^o} \right) + s_0^o \right]. \quad (2.15)$$

Začlenění je z toho důvodu, že v jiné práci [19, s. 1382] existuje vyjádření pro tepelnou kapacitu v tomto tvaru

$$\begin{aligned} \frac{c_p^o(T)}{R} = & B + C \left\{ \frac{D/T}{\sinh(D/T)} \right\}^2 + E \left\{ \frac{F/T}{\cosh(F/T)} \right\}^2 + G \left\{ \frac{H/T}{\sinh(H/T)} \right\}^2 \\ & + I \left\{ \frac{J/T}{\cosh(J/T)} \right\}^2, \end{aligned} \quad (2.16)$$

kde členy B, C, D, E, F, G, H, I a J jsou konstanty pro jednotlivé plyny. Pokud se tyto konstanty přeznačí a rovnice se přeuspořádá, tak lze vyjádřit tepelnou kapacitu za konstantního tlaku pomocí vztahu

$$\frac{c_p^o}{R} = 1 + n_3^o + \sum_{k=4,6} n_k^o \left(\frac{\vartheta_k^o \tau}{\sinh(\vartheta_k^o \tau)} \right)^2 + \sum_{k=5,7} n_k^o \left(\frac{\vartheta_k^o \tau}{\cosh(\vartheta_k^o \tau)} \right)^2. \quad (2.17)$$

Pakliže se rovnice 2.17 dosadí do rovnice 2.15, tak vznikne finální tvar pro stanovení Helmholtzovy volné energie ideálního plynu jako

$$\begin{aligned} \alpha_{oi}^o(\rho, T) = & \frac{R^*}{R} \left[\ln \left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}} \right) + n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln \left(\frac{T_{c,i}}{T} \right) \right] + \\ & + \frac{R^*}{R} \left[\sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh \left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh \left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

kde R^* je zastaralá univerzální konstanta. Například v [34, s. 3] se uvádí, že $R^* = 8.31432 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$. Členy $n_{oi,k}^o$ a $\vartheta_{oi,k}^o$ jsou konstanty pro jednotlivé plyny. Hodnoty lze najít v [22, s. 471-473].

2.2.2. Reziduál α^r pro jednotlivé složky směsi plynů [22]

Bohužel doposud nebyl objeven žádný fyzikální zákon popisující reziduál Helmholtzovy volné energie α^r . V takových případech nastupuje numerická matematika. Pro zjednodušení problematiky se tato podsekcce bude zabývat pouze čistými látkami. Směsi plynů budou objasněny později. Aby stavová rovnice mohla být použitelná v širokém pásmu hodnot, tak je reziduál vyjádřen za pomoci dvou typů členů. První typ je polynomický v tomto tvaru

$$\alpha_i^r = n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i}. \quad (2.19)$$

Druhý typ je polynomický člen zkombinovaný z exponenciální funkcí v tomto tvaru

$$\alpha_i^r = n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}}. \quad (2.20)$$

Za pomoci výše zmíněných členů se modeluje reziduální část Helmholtzovy volné energie. V [22] se uvádí, že pro vývoj reziduální části u vodíku, vody nebo hélia se použilo celkem 562 členů. Tvar rovnice pro představu lze zapsat takto

$$\begin{aligned} \alpha^r = & \sum_{k=1}^4 \sum_{l=0}^{16} n_{kl} \delta^k \tau^{l/8} + \\ & + \exp(-\delta) \sum_{k=1}^6 \sum_{l=0}^{22} n_{kl} \delta^k \tau^{l/8} + \exp(-\delta^2) \sum_{k=1}^4 \sum_{l=0}^{20} n_{kl} \delta^k \tau^{l/4} + \\ & + \exp(-\delta^3) \sum_{k=1}^5 \sum_{l=4}^{36} n_{kl} \delta^k \tau^{l/2} + \exp(-\delta^4) \sum_{k=4l=0}^5 \sum_{kl}^{16} n_{kl} \delta^k \tau^l + \\ & + \exp(-\delta^5) \sum_{k=1}^2 \sum_{l=2}^{10} n_{kl} \delta^{2k-1} \tau^{2l} + \exp(-\delta^6) \sum_{k=4}^8 \sum_{k=8}^{18} n_{kl} \delta^k \tau^{2l}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Nicméně výše zmíněná rovnice není příliš vhodná pro použití v praxi. Počet členů je příliš vysoký, což způsobí velké množství konstant. Z toho plyne dlouhý výpočetní čas a obtížná implementace v programovacím jazyce. Pro použití v praxi se nepodstatné členy vyloučí. Tabulka 2.1 ukazuje kolik členů se použilo pro jednotlivé složky směsi plynů. Dále tato tabulka ukazuje rozsah použitelnosti a autory prací, ze kterých pocházejí stavové rovnice konkrétního plynu. Finální tvar reziduálu pro jednotlivé složky plynu je v následujícím tvaru

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \underbrace{\sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}}}_{\text{Polynomický člen}} + \underbrace{\sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{c_{oi,k}}}}_{\text{Polynomický člen zkombinovaný s exponenciálním členem}}, \quad (2.22)$$

kde dolní index o značí, že proměnná se vztahuje k čisté i -té složce směsi plynů. $K_{\text{pol},i}$ udává počet polynomických členů. Analogicky $K_{\text{Exp},i}$ udává počet polynomických členů zkombinovaných s exponenciálními členy. Členy $n_{oi,k}$, $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$ a $c_{oi,k}$ se získávají z měření. Navíc člen $c_{oi,k}$ se také nazývá Benedict-Webb-Rubinův člen. Lze si povšimnout, že redukované veličiny δ a τ nemají index i , z čehož plyne, že tyto hodnoty jsou charakteristické pro celou směs plynů. Toto se však může jevit jako matoucí, jelikož dříve zde byly uvedeny rovnice 2.11 a 2.12. Nicméně jak už bylo jednou zdůrazněno, rovnice 2.11 a 2.12 se vztahují k plynům tvořeným pouze jednou složkou. V případě směsi plynů se redukované veličiny δ a τ řídí rovnicemi 2.42 a 2.43 v podsekcce 2.2.5 na straně 17.

2.2. STAVOVÁ ROVNICE GERG-2004

Tabulka 2.1: Přehled modelů popisující chování jednotlivých plynů [22, s.15] upraveno.

Čistá látka	Autor	Rok vzniku	Rozsah použitelnosti		Počet členů
			Teplota T [K]	Tlak p_{max} [MPa]	
Hlavní komponenta					
Metan	Klimeck	2000	90-623	300	24
Dusík	Klimeck	2000	63-700	300	24
Oxid uhličitý	Klimeck	2000	216-900	300	22
Ethan	Klimeck	2000	90-623	300	24
Sekundární alkany					
Propan	Span a Wagner	2003	85-623	100	12
n-Butan	Span a Wagner	2003	134-693	70	12
Isobutan	Span a Wagner	2003	113-573	35	12
n-Pentan	Span a Wagner	2003	143-573	70	12
Isopentan	Span	2000	112-500	35	12
n-Hexan	Span a Wagner	2003	177-548	100	12
n-Heptan	Span a Wagner	2003	182-523	100	12
n-Oktan	Span a Wagner	2003	216-548	100	12
Ostatní sekundární komponenty					
Vodík	Kunz a další	2004	14-700	300	14
Kyslík	Span a Wagner	2003	54-303	100	12
Oxid uhelnatý	Kunz a další	2004	68-400	100	12
Voda	Kunz a další	2004	273-1273	100	16
Helium	Kunz a další	2004	2,2-573	100	16
Argon	Span a Wagner	2003	83-520	100	16

2.2.3. Určení termodynamických vlastností z Helmholtzovy volné energie

V případě, že je známa Helmholtzova volná energie, tak je možné určit další termodynamické vlastnosti plynu jako, je tlak, entropie, vnitřní energie a spousty dalších veličin. Nyní zde bude postup, jak určit vybrané termodynamické veličiny za předpokladu jednosložkového plynu. Nicméně finální odvozené vztahy platí i pro směsi plynů.

Fyzikální definice Helmholtzovy volné energie je uvedena v rovnici 2.13 na straně 11. Pokud se tato rovnice vztáhne na jednotku hmoty a následně bude celá rovnice zderivována tak vznikne tato rovnice

$$da = du - Tds - sdT. \quad (2.23)$$

Z definice entropie plyne, že $dq = Tds$. Taktéž z definice 1. zákona termodynamiky plyne, že $p dv = dq - du$. Pokud se zmíněné rovnice spojí, tak vznikne tvar rovnice pro Helmholtzovu volnou energii ve tvaru

$$da = -p dv - sdT. \quad (2.24)$$

V rovnici 2.24 vystupuje jak tlak p , tak entropie s . Obě tyto veličiny lze vyjádřit pomocí Helmholtzovy volné energie a za jistých předpokladů. Pro vyjádření vztahu mezi tlakem a Helmholtzovou volnou energií se musí uvažovat konstantní teplota $T = \text{konst.}$ Díky

tomuto předpokladu je člen sdT nulový. Vyjádření tlaku, stejně tak jako v tabulce A.1, vypadá následovně

$$p = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T. \quad (2.25)$$

Analogicky lze vyjádřit entropii za předpokladu konstantního objemu $v = \text{konst}$

$$s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v. \quad (2.26)$$

Vztahy 2.25 a 2.26 jsou však příliš obecné a nic neříkající pro vyčíslení potřebných veličin. Avšak jak již bylo uvedeno za pomoci rovnice 2.9. Helmholtzovu energii lze rozdělit na ideální a reziduální část. Pro tlak lze tedy získat rovnici ve tvaru

$$p = - \frac{\partial a^o}{\partial \frac{1}{\rho}} - \frac{\partial a^r}{\partial \frac{1}{\rho}}, \quad (2.27)$$

kde molární objem je nahrazen molární hustotou $v = 1/\rho$. Jelikož je α_{oi}^r vyjádřeno za pomoci polynomické a exponenciální funkce závisující na δ a τ , tak derivování α_{oi}^r dle δ a τ není až tak složité, jak se může na první pohled zdát. V příloze A.1 tabulka A.3 jsou uvedeny derivace Helmholtzovy volné energie pro čistou látku podle δ a τ . Dále pro jednosložkový plyn platí

$$\begin{aligned} \alpha^r &= \alpha_{oi}^r, \\ \alpha^o &= \alpha_{oi}^o. \end{aligned}$$

Totéž platí i pro derivace α_δ^r a α_δ^o . Naneštěstí v rovnici 2.27 se vyskytnou derivace podle $1/\rho$. Nicméně δ i ρ představuje vyjádření objemu a existuje mezi nimi jistá zákonitost. Jestliže je rovnice 2.27 podělena⁵ $\rho^2 RT/\rho_c$, vznikne rovnice s následujícím tvarem

$$\frac{p}{RT} \cdot \frac{\rho_c}{\rho^2} = - \frac{\partial \alpha^o}{\partial \left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{\rho_c} \right)} - \frac{\partial \alpha^r}{\partial \left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\rho^2}{\rho_c} \right)}, \quad (2.28)$$

kde po zkrácení členů v parciálních derivacích již je Helmholtzova volná energie derivována za pomoci δ na místo ρ , protože pro plyny tvořené čistou látkou platí rovnice 2.11. Po úpravě lze obdržet rovnici ve tvaru

$$\frac{p}{\rho RT} = -\delta \frac{\partial \alpha^o}{\partial \delta} - \delta \frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta}, \quad (2.29)$$

která se již podobá rovnici 2.8. V podstatě jsou to stejné rovnice, protože derivace α_δ^o je vyjádřena [22, s. 112] pro jednosložkový plyn následovně

$$\left(\frac{\partial \alpha_{oi}^o}{\partial (\rho/\rho_{c,i})} \right)_T = \frac{R^*}{R} \frac{\rho_{c,i}}{\rho}, \quad (2.30)$$

⁵Vydělením RT přejde Helmholtzova volná energie a na bezrozměrný tvar α .

2.2. STAVOVÁ ROVNICE GERG-2004

kde zlomek $R^*/R \doteq 1$. Je to z toho důvodu, že R^* je zastaralá univerzální plynová konstanta [34, s. 3], která se liší vůči R jen nepatrně a v tomto případě lze prohlásit, že zlomek je roven 1. Druhý zlomek je převrácená hodnota δ . Nakonec lze tedy psát, že

$$\frac{p(\delta, \tau, \bar{x})}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_\delta^r. \quad (2.8)$$

Podobně lze určit i entropii, kdy finálním vztahem bude

$$\frac{s(\delta, \tau, \bar{x})}{R} = \tau (\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) - \alpha^o - \alpha^r. \quad (2.31)$$

Další veličiny lze stanovit z různých fyzikálních zákonů. Například z rovnice 2.13 lze vyjádřit vnitřní energii u . Se znalostí rovnice 2.31 je možné získat vztah, kde vnitřní energie závisí na Helmholtzově energii vyjádřené za pomoci modelu GERG-2004. Potom lze obdržet následující tvar rovnice

$$u = a^o + a^r + RT (\tau (\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r) - \alpha^o - \alpha^r). \quad (2.32)$$

Vydělením rovnice hodnotou RT a vyrušením členů $\alpha^o + \alpha^r$ lze získat finální vztah rovnice ve tvaru

$$\frac{u(\delta, \tau, \bar{x})}{RT} = \tau (\alpha_\tau^o + \alpha_\tau^r). \quad (2.33)$$

Stejně tak jako zavedení entalpie podstatně zjednodušilo výpočty v jiných odvětvích termodynamiky, tak Helmholtzova volná energie zjednodušuje termodynamické vlastnosti plynů. Je překvapující, jaké veličiny lze vyjádřit pouze za pomoci Helmholtzovy volné energie.

2.2.4. Směsi plynů

Pro stanovování vlastností směsi plynů se používají znalosti pro čisté plyny. Ve stavové rovnici GERG-2004 jsou použity dva přístupy, jak modelovat chování směsi plynů. Prvním z přístupů je zavedení směšovací funkce⁶. Druhým přístupem je zavedení redukováných veličin. Oba přístupy jsou detailněji popsány v této podsekcí.

Směšovací funkce

Reziduál Helmholtzovy volné energie u směsi plynů lze vyjádřit jako

$$\alpha^r = \underbrace{\sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau)}_{\text{Lineární kombinace čistých složek směsi plynů}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau)}_{\text{Směšovací funkce}}, \quad (2.34)$$

kde první člen $\sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ vyjadřuje lineární kombinaci jednotlivých složek reziduálu čistého plynu [25, s.4]. V podstatě se jedná o ideální smíšení reálných plynů. Nicméně toto zidealizování popisuje chování směsi plynů nepřesně. Proto se zavádí další zpřesňující

⁶Přeloženo z angličtiny „departure function“.

člen, kterým je směšovací funkce, který má jistou podobu s van der Waalsovým pravidlem dle rovnic 2.3c a 2.3d.

Lze vidět, že v tomto členu se vyskytují jak i -té, tak j -té složky směsi plynů. Také si lze povšimnout, že nikdy nenastane $i = j$. Je to logické, protože tento člen vyjadřuje interakci mezi binární směsí tvořenou i -tou a j -tou složkou směsi plynů. Také si lze povšimnout mezi jednotlivých sum. Ty jsou takto dány proto, aby každá směs se na reziduálu podílela pouze jednou. Jinými slovy je jedno, jestli se uvažuje směs např. methan-ethan nebo ethan-methan. Musí se uvažovat pouze jedna směs nikoliv obě. Jednotlivé binární směsi se poté sečtou a následně se podílí na celkovém reziduálu Helmholtzovy volné energie.

Člen F_{ij} je zobecňující parametr [25]. V tabulce 2.2 lze vidět neúplný výčet hodnot kterých člen F_{ij} dosahuje. Pro lepší přehlednost je tabulka zaokrouhlena. Většina hodnot⁷ je nulová. Tyto nulové hodnoty F_{ij} značí, že se směšovací funkce nevyužívá pro danou binární funkci. Obvykle je to z důvodu nedostatečných naměřených dat.

Jistě by se dalo namítnout, že by se mohl také přidat i člen popisující ternární reálné směsi. Leč je třeba si uvědomit, že rovnice GERG-2004 je pro 18 plynů. Lze tedy vytvořit až 153 binárních směsí. Pro každou binární směs je třeba udělat několik měření, ze kterých se poté určí konstanty. Již změřených všech 153 binárních bylo dozajista časově náročné.

Tabulka 2.2: Část hodnot F_{ij} . Zdroj dat [22, s.479] zaokrouhleno.

	Methan	Dusík	Oxid uhličitý	Ethan	Propan	N-butan	Isobutan
Methan		1	1	1	1	1	0,771
Dusík			1	1	0	0	0
Oxid uhličitý				0	0	0	0
Ethan					0,13	0,281	0,261
Propan						0,031	-0,055
N-butan							-0,055
Isobutan							

Zbývající člen α_{ij}^r se opět skládá z polynomického členu a členu polynomického zkombinovaného s exponenciálním. Tvar je obdobný jako u reziduálu čistých plynů viz. rovnice 2.22 s následujícím tvarem

$$\begin{aligned}
 \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = & \underbrace{\sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}}}_{\text{Polynomický člen}} + \\
 & + \underbrace{\sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \exp(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k}))}_{\text{Polynomický člen zkombinovaný s exponenciálním členem}}.
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Nicméně od reziduálu Helmholtzovy volné energie pro čisté plyny se liší v exponentu. Pro čisté plyny byl v exponentu Benedict-Weeb-Rubinův člen c , kdežto u reziduálu pro binární směsi plynů se vyskytuje výraz $-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})$, kde $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ a $\gamma_{ij,k}$ se získávají z měření. Díky této záměně má stavová rovnice GERG-2004 vysokou přesnost v superkritických oblastech, v plynné i kapalně fázi [22, s.175].

⁷Především neuvedené hodnoty jsou nulové.

2.2.5. Redukované hodnoty δ a τ [22]

V podsekcí 2.2.2, která se zabývala čistými plyny, byly redukované veličiny stanoveny podle rovnic 2.11 a 2.12 na straně 10. Jednalo se o podíl, kde vystupovali veličiny charakterizující aktuální stav plynu a kritické veličiny, které jsou dány chemickými vlastnostmi dané látky. U směsi plynů by se nabízelo, aby δ a τ byly vektory, kde jednotlivé složky by byly jedinečné pro každou složku směsi plynů. V tomto případě by však bylo zapotřebí znát i parciální hustoty jednotlivých složek směsi plynů, které je velmi obtížné stanovit. Naproti tomu určit hustotu celé směsi plynů není až tak obtížné. Proto je δ a τ u směsí plynů také skalár. Nicméně v tomto případě je nutné provést náhradu za kritické hodnoty jednotlivých složek plynu. Ve stavové rovnici GERG-2004 je náhrada za jednotlivé kritické hodnoty provedena za pomoci redukovaných funkcí⁸ $\rho_r(\bar{x})$ a $\tau_r(\bar{x})$. Členy δ a τ lze následně určit vztahy

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r} \quad (2.36)$$

$$\tau = \frac{T_r}{T} \quad (2.37)$$

Existuje mnoho modelů popisujících redukované veličiny. Zpravidla bývají empirické. Asi nejjednodušší a zároveň nejintuitivnějším modelem je Hongovo mísící pravidlo [1, s. 116]. Matematický výraz je v tomto tvaru

$$V_r = \sum_{i=1}^N w_i V_{ci}, \quad (2.38a)$$

$$T_r = \sum_{i=1}^N w_i T_{ci}, \quad (2.38b)$$

kde w_i je hmotnostní zlomek. V této práci se spíše používají molární zlomky. Převod by šlo uskutečnit za pomoci přepočtového vztahu

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^N x_i M_i}. \quad (2.38c)$$

O něco pokročilejší redukované funkce lze nalézt v práci [54, s. 66]. Tvar je následující a platí pro binární směsi

$$V_r(x_2) = (1 - x_2)^2 V_{c,1} + x_2^2 V_{c,2} + 2x_2(1 - x_2^\beta) V_{c,12}, \quad (2.39a)$$

$$T_r(x_2) = (1 - x_2)^2 T_{c,1} + x_2^2 T_{c,2} + 2x_2(1 - x_2^\alpha) T_{c,12}. \quad (2.39b)$$

První člen představuje první složku plynu, protože $x_1 = 1 - x_2$. Členy $T_{c,12}$ a $V_{c,12}$, které vyjadřují interakci mezi dvěma plyny lze vyjádřit jako

$$V_{r,12} = k_V \frac{1}{2} (V_{r,01} + V_{r,02}), \quad (2.39c)$$

$$T_{r,12} = k_T \frac{1}{2} (T_{r,01} + T_{r,02}). \quad (2.39d)$$

⁸Taktéž bývají někdy značeny jako pseudo-kritické parametry [25, s.5].

Členy k_V a k_T se pak určují experimentálně.

Další a složitější redukovanou funkci lze najít například v práci [25, s. 9]. Matematický zápis je v následujícím tvaru

$$V_r(x) = \sum_{i=1}^N x_i V_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j \xi_{ij}, \quad (2.40a)$$

$$T_r(x) = \sum_{i=1}^N x_i T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i^{\beta_{ij}} x_j \zeta_{ij}, \quad (2.40b)$$

kde parametry ξ_{ij} a ζ_{ij} se řídí rovnicemi

$$\xi_{ij} = (V_{c,i} + V_{c,j})(k_{V,ij} - 1), \quad (2.40c)$$

$$\zeta_{ij} = (T_{c,i} + T_{c,j})(k_{T,ij} - 1). \quad (2.40d)$$

Parametry $k_{V,ij}$ a $k_{T,ij}$ se pak získávají z experimentu.

Jak se uvádí v [22, s. 46], poslední model byl problematický, protože při prohození indexu i za j je nutné změnit zápis rovnic 2.40a a 2.40a. Proto byl vyvinut nový matematický popis redukovaných veličin ve stavové rovnici GERG-2004. Na rozdíl od čistě empirických modelů redukovaná funkce ve GERG-2004 byla inspirována van Laarovou [12, s. 470] rovnicí⁹ s následujícím tvarem

$$\frac{G^r}{RT} = x_1 x_2 \frac{A_{12} A_{21}}{(x_1 A_{12} + x_2 A_{21})}. \quad (2.41)$$

Redukované veličiny dle GERG-2004 lze pak spočítat za pomoci těchto rovnic

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3, \quad (2.42)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0.5}. \quad (2.43)$$

V [22, s.47] se uvádí, že koeficient $\beta_{v,ij}$ nebo $\beta_{T,ij}$ způsobuje asymetrický průběh redukované funkce. Na obrázku 2.3 lze vidět, že při hodnotách¹⁰ $\beta_{Y,ij} < 1$ se snižuje vliv j -té složky a naopak při $\beta_{Y,ij} > 1$ je vliv j -té složky výraznější. Naproti tomu koeficient $\gamma_{v,ij}$ nebo $\gamma_{T,ij}$ zvyšuje případně snižuje celkový průběh. Dále pak pro koeficienty $\gamma_{Y,ji}$ a $\beta_{Y,ji}$ platí

$$\beta_{Y,ji} = \frac{1}{\beta_{Y,ij}}, \quad (2.44)$$

$$\gamma_{Y,ji} = \gamma_{Y,ij}. \quad (2.45)$$

Další vlastnosti redukovaných funkcí podle rovnic 2.42 a 2.43 je možnost použití jiných mísících pravidel v případě málo naměřených dat. Například pokud se koeficienty zadají jako

$$\beta_{v,ij} = \gamma_{v,ij} = \beta_{T,ij} = \gamma_{T,ij} = 1, \quad (2.46)$$

⁹Reziduál, respektive odchylka reálné veličiny od ideální se v jiné literatuře [12, s. 470] [39, s. 4-23] může značit E.

¹⁰Pro zjednodušení zápisu se může dolní index v nebo T nahrazovat indexem Y .

2.2. STAVOVÁ ROVNICE GERG-2004

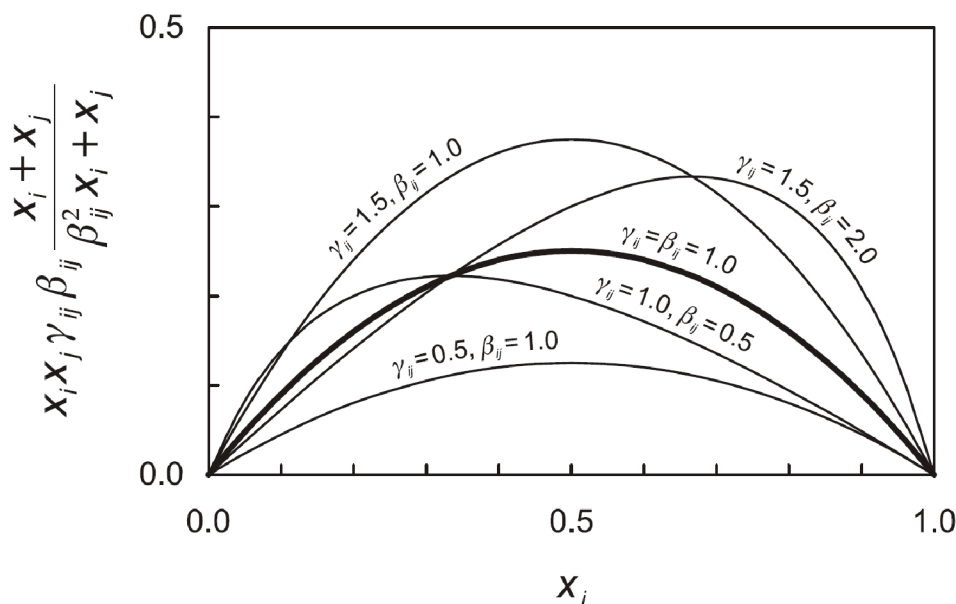
tak rovnice 2.42 a 2.43 přejdou na tvar shodný s Lorentz-Berthelotovým mísicím pravidlem. Jak je uvedeno v [22, s. 49], tak lze použít mísicí pravidlo lineární kombinace. Pro to je potřeba koeficienty stanovit dle následujících vztahů

$$\gamma_{v,ij} = 4 \frac{\left(\frac{1}{\rho_{c,i}} + \frac{1}{\rho_{c,j}} \right)}{\left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3}, \quad (2.47)$$

$$\gamma_{T,ij} = \frac{1}{2} \frac{(T_{c,i} + T_{c,j})}{(T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0.5}}, \quad (2.48)$$

$$\beta_{v,ij} = 1, \quad (2.49)$$

$$\beta_{T,ij} = 1. \quad (2.50)$$



Obrázek 2.3: Vliv konstant na průběh redukované funkce [22].

2.2.6. Přístupy k řešení binárních směsí plynů

V [22] se uvádí, že bylo použito celkem 5 způsobů jak řešit binární směsi plynů.

Asi nejkompexnější přístupem je využití takzvané binárně specifikované směšovací funkce společně s redukoványi hodnotami. Tento způsob spočívá v zavedení směšovací funkce zvlášť pro každou binární směs. Každá binární směs má poté své vlastní konstanty $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $n_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\epsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, $\gamma_{ij,k}$, $K_{Polij,k}$, $K_{Expj,k}$. Jen zobecňující parametr F_{ij} je pro všechny stejný a to $F_{ij} = 1$. Lze předpokládat, že tento přístup je dosti pracný a jak lze vidět na obrázku 2.4, tak pouze 7 binárních směsí je řešeno za pomoci tohoto přístupu.

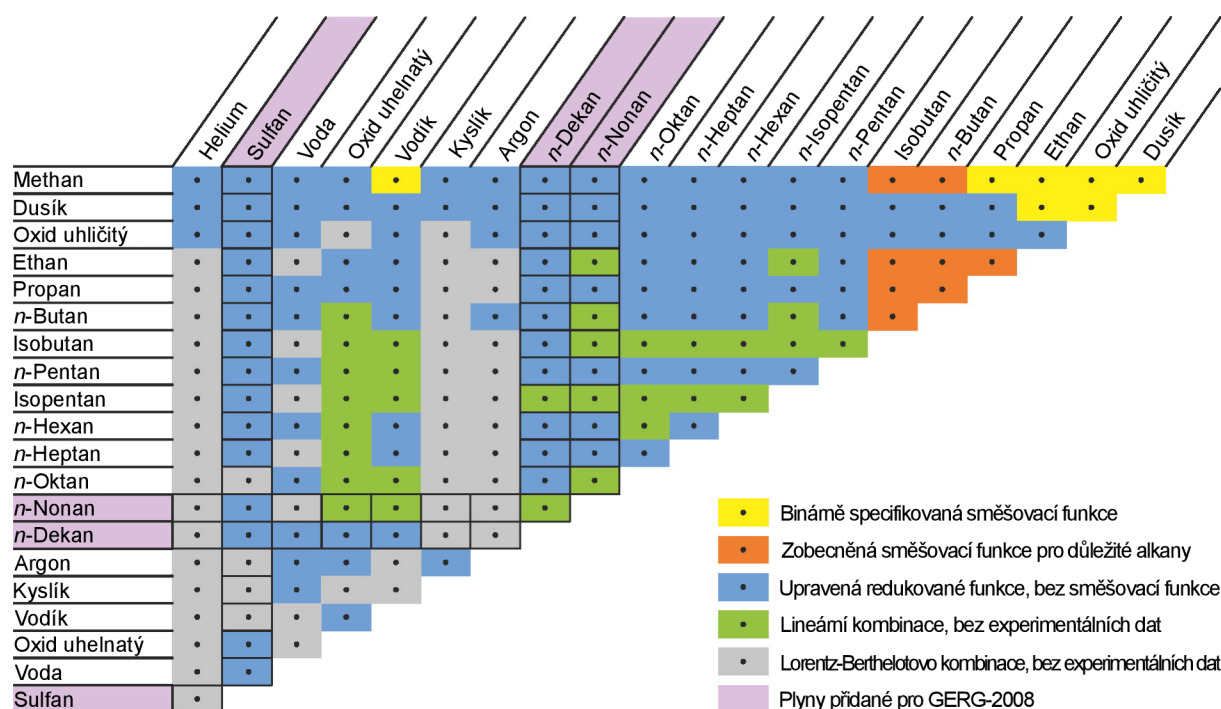
Dalším přístupem je zavedení takzvané zobecněné směšovací funkce spolu s redukoványi hodnotami. Binární směsi, řešené za pomoci tohoto přístupu mají stejné konstanty $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $n_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\epsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, $\gamma_{ij,k}$, $K_{Polij,k}$, $K_{Expj,k}$. Avšak zobecňující člen F_{ij} je různý pro každou směs. Na obrázku 2.4 lze vidět, že takto bylo řešeno 8 binárních směsí. Oba přístupy, které využívají směšovací funkce, také využívají redukované funkce.

Nejužívanějším přístupem je řešení, kde se využívá pouze upravené redukované funkce. Tento přístup vůbec neuvažuje směšovací funkce. Zobecnující parametr F_{ij} je proto nulový. Na 2.4 lze pak vidět, všechny binární směsi, které jsou řešeny tímto přístupem.

Dostí užívaným přístupe k řešení binárních směsí plynů je pravidlo lineární kombinace. Za pomoci rovnic 2.47 až 2.50 lze stanovit koeficienty redukovanych funkcí tak, aby se redukované funkce chovala podle lineárního míscího pravidla.

Posledním přístupem pro modelování Helmholtzovy volné energie u binárních směsí je Lorentz-Berthelotova kombinace. V podstatě to znamená, že pro všechny čtyři koeficienty redukované funkce se položí rovny jedné.

Přístupy využívající lineární a Lorentz-Berthelovo míscí pravidlo se používají v případech, kdy je nedostatek naměřených dat.



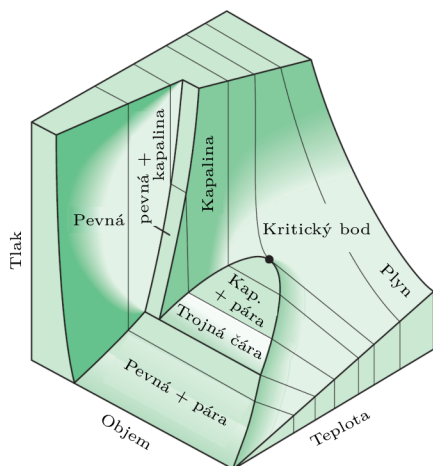
Obrázek 2.4: Souhrnný obrázek znázorňující jednotlivé binární směsi a přístup modelování Helmholtzovy volné energie. [23, s.3039] přeloženo.

2.3. Diagram $p - T$

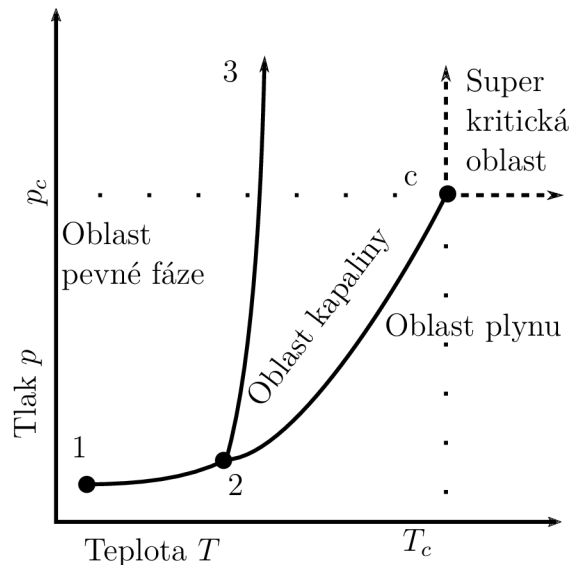
Plocha se souřadnicemi $p - V - T$ na obrázku 2.5 jednoznačně vyjadřuje vzájemný vztah mezi teplotou, tlakem a objemem dané látky. Pakliže se provede řez rovinou, jež má normálu ve směru objemu, tak vznikne diagram se souřadnicemi $p - T$, který lze vidět na obrázku 2.6 pro čisté látky. V tomto diagramu je přechod mezi kapalnou a plynnou fází vyjádřen jednou křivkou, představující odpařování vody nebo kondenzaci plynu. Nicméně u směsí látek je na místo jedné křivky oblast, ve které existují spolu plynná a kapalná fáze.

Na obrázku 2.7 lze vidět náčrt $p - T$ diagramu pro směsi plynů. Zde je na místo jedné křivky, mezi plynnou a kapalnou fází, modrozelená obálka vymezující tři různé oblasti. Za pomoci izobarického děje, který symbolizuje fialová čára, lze jednoduše vysvětlit veškeré oblasti $p - T$ diagramu

2.3. DIAGRAM $P - T$



Obrázek 2.5: Plocha dané látky v souřadném systému $p - V - T$ [11, s.123] přeloženo.



Obrázek 2.6: Obecný $p-T$ diagram čisté látky [49, s.65] překresleno.

V první oblasti (bod 1) se vyskytuje kapalina. Zvyšování teploty za konstantního tlaku způsobí pohyb pomyslného bodu na izoře doprava. Jakmile dojde k protnutí s křivkou varu (bod 1'), dojde k nasycení. Stav nasycení se nachází na celé modré křivce varu. Všechny veličiny, které odpovídají tomuto stavu se značí s jednou čárkou. Například hustota se značí jako ρ' . Podobně se značí T' , p' , V' .

Jakmile je kapalina dále zahřívána, tak se část směsi přemění na plynnou fázi (bod 2). Plynná a kapalná fáze má rozdílné vlastnosti jako třeba hustotu. Se zvyšující teplotou roste podíl plynné fáze na úkor kapalně. Za pomoci poměrné suchosti lze vyjádřit poměrné množství plynné a kapalně fáze. Například v [37, s. 66] se uvádí matematický výraz poměrné suchosti ve tvaru

$$\beta = \frac{m''}{m} = \frac{m''}{m' + m''}. \quad (2.51)$$

Na obrázku 2.7 lze vidět křivky konstantní suchosti značené čárkovanými čarami.

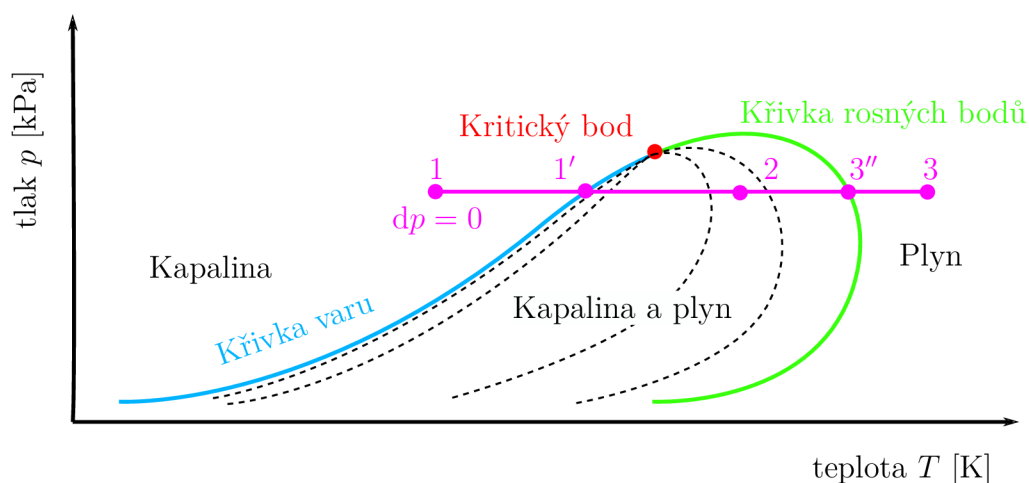
Pokud je i nadále zvyšována teplota, opět dojde k nasycení. Tentokrát se bude jednat o křivku rosných bodů (bod 3''). V tomto okamžiku je již veškerá kapalina přeměněna na plynnou fázi. Analogicky se značí všechny veličiny se dvěma čárkami. Například ρ'' . Podobně se značí T'' , p'' , V'' .

Další zahřívání látky již nezpůsobí fázovou přeměnu¹¹. V bodě 3 je tedy stále plynná fáze. Plynná fáze jako taková může existovat i nad teplotou T_c . Příkladem takového plynu je například suchý vzduch za normálních podmínek [56].

Na obrázku 2.6 pro čistou látku je jedna oblast, která není znázorněna na obrázku 2.7 pro směs plynů. Jedná se o super kritickou oblast. Tekutina nacházející se v této oblasti může posloužit například při extrakci mastných kyselin [3]. Nicméně její přesná hranice se nestanovuje. Na obrázku 2.6 je naznačena pouze přibližná oblast. V této oblasti nenastává fázová přeměna. Látka v této oblasti se nepovažuje za plyn ani za kapalinu. Avšak je snaha vymezit oblast, kdy se látka chová spíše jako plyn nebo jako kapalina [42]. Pokud by se látka v super kritické oblasti dále stlačovala, přešla by přímo v pevnou fázi.

¹¹Samozřejmě existuje také 4. skupenství plazma. Avšak tyto extrémy zde probírány nebudou.

Na obou $p - T$ diagramech je ještě jeden významný bod. Je jím kritický bod. Je dán kritickým tlakem p_c , kritickou hustotou¹² ρ_c a kritickou teplotou T_c . Tyto tři hodnoty jsou materiálové vlastnosti pro každou směs. Čím je stav látky blíže kritickému bodu, tak tím je rozdíl vlastností kapalné a plynné fáze menší [49, s.65].



Obrázek 2.7: Náčrt $p - T$ diagramu pro směs plynů. Čárkovaně jsou znázorněny křivky konstantní sytosti.

2.4. Numerické metody

Ne vždy je možné řešit rovnici nebo soustavu rovnic analyticky. V takových případech nastupuje numerická matematika. Existuje mnoho numerických postupů. V následujících dvou podsekcích je vysvětlena podstata dvou numerických metod, které jsou použity v této práci.

2.4.1. Metoda tečen

Tato numerická metoda je také známá jako Newton-Raphsonova metoda. Tento numerický postup je vhodný všude tam, kde lze stanovit derivaci řešené nelineární funkce. Jak je uvedeno v [29, s. 23], tato metoda vyžaduje pouze jeden inicializační bod. Princip této metody vyjadřuje následující rovnice

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}, \quad (2.52)$$

kde $f(x)$ je vyšetřovaná funkce a k v horním indexu značí číslo iterace. Člen $x^{(1)}$ v první iteraci vyjadřuje počáteční bod, který se odhaduje. Následně se stanoví $x^{(k+1)}$. Výpočet pokračuje dokud platí podmínka $|x^{(k)} - x^{(k+1)}| > \xi$, kde ξ se také vhodně odhadne¹³.

Výhodou této metody je rychlá konvergence. Způsob jakým se metoda blíží k výsledku, je znázorněn na obrázku 2.8a. Nicméně tato numerická metoda nemusí vždy zkonvergovat. Pokud je inicializační bod příliš vzdálen od řešení, úloha může divergovat. Taktéž může nastat divergence, pokud má funkce nevhodný průběh. To lze vidět na obrázku 2.8b.

¹²Nebo také kritickým objemem V_c .

¹³Za ξ lze dosadit nějakou rozumnou hodnotu například $\xi = 10^{-7}$.

2.4. NUMERICKÉ METODY

Dále existuje rozšíření [22, s. 140] pro soustavu rovnic, kde se postupně iteruje rovnice

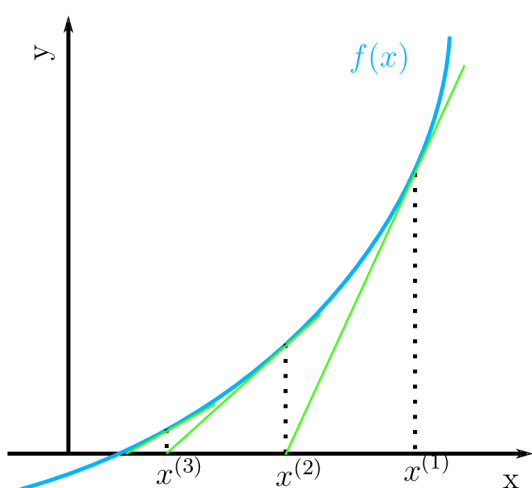
$$\bar{X}^{(k+1)} = \bar{X}^{(k)} + \Delta\bar{X}. \quad (2.53)$$

Členy $\bar{X}^{(k+1)}$ a $\bar{X}^{(k)}$ jsou sloupcové vektory neznámých. Dále $\Delta\bar{X}$ je změna vektoru neznámých v jedné iteraci a lze jej stanovit dle vztahu

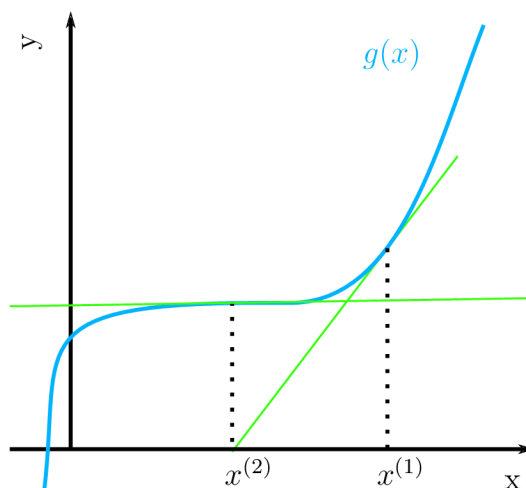
$$\Delta\bar{X} = -\mathbf{J}^{-1} \cdot \bar{F}(\bar{X}^{(k)}), \quad (2.54)$$

kde inverzní matice \mathbf{J} je Jacobiho matice a $\bar{F}(\bar{X})$ je soustava řešených rovnic. Po rozepsání matic v rovnici 2.54 lze obdržet následující tvar.

$$\begin{pmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \vdots \\ \Delta X_n \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_1} & \frac{\partial F_1}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial X_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial X_1} & \frac{\partial F_2}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial F_2}{\partial X_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial X_1} & \frac{\partial F_n}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial F_n}{\partial X_n} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} F_1(X_1, X_2, \dots, X_n) \\ F_2(X_1, X_2, \dots, X_n) \\ \vdots \\ F_n(X_1, X_2, \dots, X_n) \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$



(a) Průběh funkce $f(x)$. Díky vhodnému tvaru metoda tečen konverguje ke správnému řešení během několika málo iterací [29, s. 23] překresleno.



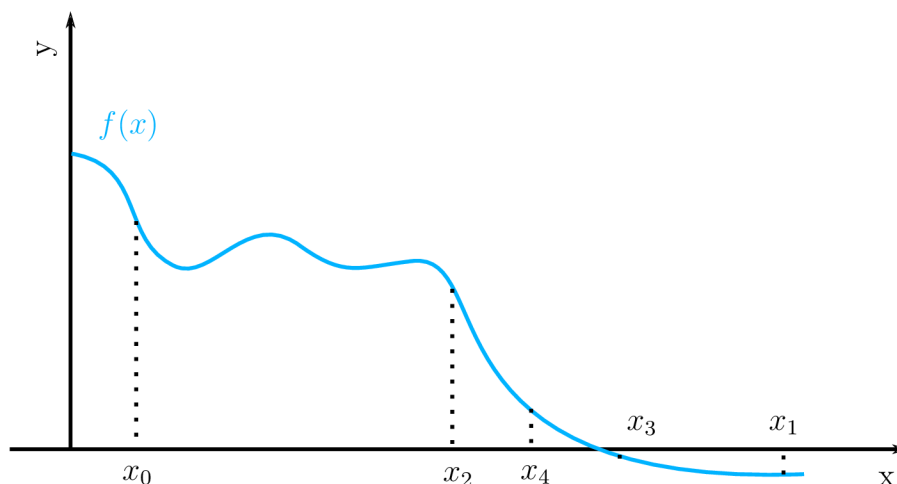
(b) Průběh funkce $g(x)$. Nevhodný tvar způsobí divergenci již při druhé iteraci.

Obrázek 2.8: Znárodnění postupu výpočtu pro metodu tečen.

2.4.2. Metoda půlení intervalů

Jedná se o metodu, která konverguje pomaleji ke správnému řešení. Avšak jedná se o dosti robustní metodu, která konverguje téměř za každých okolností. V [29, s.16] je uveden postup, jakým metoda hledá řešení vyšetřované funkce.

Postup se dá shrnout následovně za pomoci obrázku 2.9. Na vyšetřované funkci $f(x)$ se vymezí interval $\langle x_0; x_1 \rangle$. Následně se interval rozpůlí hodnotou x_2 a stanoví se funkční hodnoty $f(x_0)$, $f(x_1)$, $f(x_2)$. Dva stejně velké intervaly se porovnají a ten v němž se mění



Obrázek 2.9: Grafické znázornění metody půlení intervalu.

znaménko okrajových funkčních hodnot se opět rozpůlí hodnotou x_3 . Takto se pokračuje dokud není interval přiměřeně malý.

Úskalí této metody spočívá ve vhodném vymezení počátečního intervalu $\langle x_0; x_1 \rangle$. Pokud je interval špatně odhadnut, může nastat situace, kdy mají okrajové funkční hodnoty stejné znaménko. Toto může nastat, když v intervalu není řešení. Řešení může být zvětšení intervalu. Avšak není to zaručená cesta jak donutit metodu ke konvergenci. Může se stát, že v příliš velkém intervalu je více řešení. Potom zvětšování intervalu nepomůže.

2.5. Fugacita

Počátkem 20. století Gilbert Newton Lewis [26] zavedl nový pojem fugacita. Díky tomuto zavedení se snáze modeluje chování reálných plynů. Jak se uvádí třeba v [1, s. 382], tak fugacita může vyjadřovat potřebu molekul přecházet z jedné fáze do druhé. Nicméně především se fugacita vztahuje ke Gibbsově volné energii respektive k chemickému potenciálu¹⁴. To co představuje fugacita lze také vysvětlit na následujícím příkladě.

Fyzikální definice Gibbsovy volné energie je

$$G = H - TS. \quad (2.56)$$

Pokud se tento vztah vhodně upraví [2, s. 105], lze pro uzavřený systém s neměnným objemem získat vztah

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.57)$$

Rovnici je opět možné vztáhnout na jednotku látkového množství. Pokud by bylo třeba sledovat změnu Gibbsovy volné energie mezi dvěma stavy plynu za konstantní teploty, lze celou rovnici zintegrovat. Při tom by se nahradil molární objem v ze stavové rovnice ideálního plynu $v = RT/p$, jelikož molární objem lze považovat jako funkci tlaku. Vztah je následující

$$g^\circ(T, p_1) - g^\circ(T, p_0) = RT \int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = RT \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right). \quad (2.58)$$

¹⁴Chemický potenciál je definován jako parciální derivace Gibbsovy energie podle látkového množství [32, s. 12]. Pro čistou látku lze výraz zjednodušit a to tak, že chemický potenciál je poté roven Gibbsově energii podělené látkovým množstvím [32, s. 26].

2.5. FUGACITA

Tento vztah tedy znázorňuje průběh Gibbsovy volné energie při změně tlaku z p_0 na p_1 při konstantní teplotě. Nicméně tato rovnice platí pro ideální plyny. Na 2.10 lze vidět rozdílný průběh Gibbsovy volné energie pro ideální a reálný plyn. Způsob, kterým se lze přiblížit reálným plynům spočívá v zavedení fugacity. Pokud by bylo třeba znát Gibbsovu volnou energii reálného plynu za teploty T při tlaku p_2 (viz. obr. 2.10), tak je nejdříve potřeba znát¹⁵ fugacitu f , která je funkcí teploty T a tlaku p_2 . V podstatě fugacita při těchto podmínkách odpovídá tlaku p_1 , při kterém platí

$$g(T, p_2) = g^\circ(T, p_1) = g^\circ(T, f(T, p_2)). \quad (2.59)$$

Horní index o značí, že Gibbsova volná energie se vztahuje k ideálnímu plynu. Jinak řečeno vyčíslení Gibbsovy volné energie reálného plynu při tlaku p_2 lze určit podle následující rovnice

$$g(T, p_2) = g^\circ(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{f(T, p_2)}{p_0} \right). \quad (2.60)$$

Jak je uvedeno v [2, s. 111], fugacita popisuje chování reálného plynu, tak platí, že

$$\lim_{p_2 \rightarrow 0} \frac{f}{p_2} = 1. \quad (2.61)$$

Toto se může zdůvodnit tak, že čím je tlak reálného plynu nižší, tak se více chová jako ideální plyn¹⁶. Toto je také znázorněno na obrázku 2.10. Se snižujícím se tlakem je rozdíl mezi $g(T, p_2)$ a $g^\circ(T, p_2)$ menší. Při velmi nízkém tlaku jsou průběhy skoro totožné.

Dále se také zavádí bezrozměrný koeficient fugacity φ a je definován jako

$$\varphi = \frac{f}{p_2}. \quad (2.62)$$

Pokud by bylo třeba znát koeficient fugacity jednotlivých složek směsi plynů, tak vztah 2.62 přejde na

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i}, \quad (2.63)$$

kde index i značí, že jedná o vlastnosti jednotlivých složek směsi plynů. Obvykle jsou parciální tlaky jednotlivých složek směsi plynů neznámé. Avšak při znalosti Daltonova zákona lze parciální tlaky vyčísřit jako $p_i = x_i p_2$. Pro ideální plyny je $\varphi = 1$.

2.5.1. Stanovení fugacity ze stavové rovnice

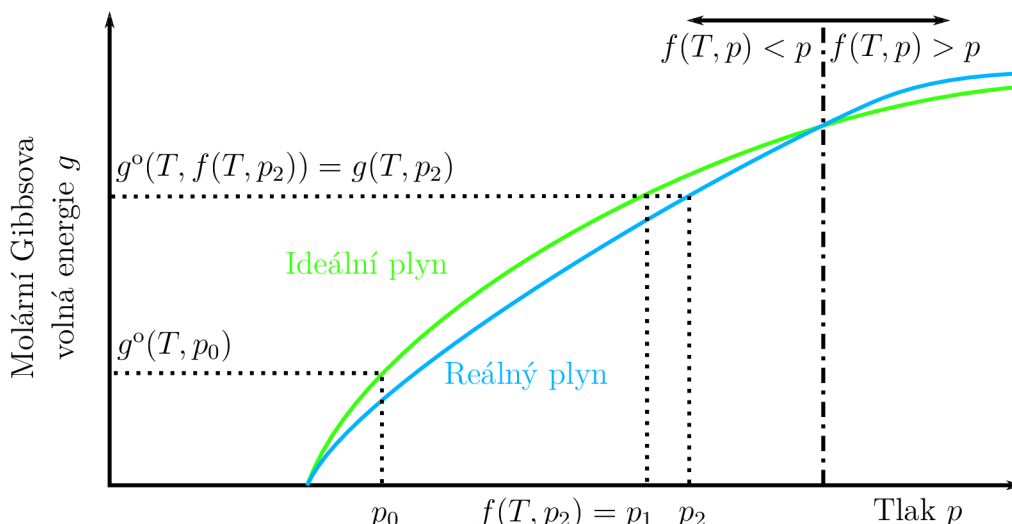
Stanovení fugacity pro Peng-Robinsonovu rovnici je součástí původní práce [38]. Zde se uvádí, že

$$\ln \varphi_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right). \quad (2.64)$$

U stavové rovnice GERG je odvození fugacity o něco komplikovanější. Podsekcce 2.2.3 na straně 13 se zabývala odvozením termodynamických veličin za pomoci Helmholtzovy volné

¹⁵Fugacitu lze určit například ze stavové rovnice. Tento přístup bude detailněji rozebrán v následující podsekcce.

¹⁶Při pohledu na obrázek 2.10 je zřejmé, že míst kdy je $f(T, p_2) = p_2$ může být více, nicméně záleží na konkrétní reálné látce.



Obrázek 2.10: Náčrt průběhu Gibbsovy volné energie ideálního a reálného plynu. Průběh pro ideální a reálný plyn převzatý z [2, s. 111].

energie. Stejně jako tlak a vnitřní energii i fugacitu lze odvodit za pomoci Helmholtzovy volné energie. Nicméně celkový postup je dosti pracný a zdlouhavý. Proto zde jsou uvedeny pouze rovnice, ze kterých se vychází. Obvykle tyto rovnice jsou uvedeny v tabulkách spolu s dalšími rovnicemi ze kterých se vychází pro řešení jiných problémů.

První rovnici, ze které se vychází, lze nalézt v [1, s. 383] ve tvaru

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{1}{RT} \right) \left[\int_V^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV \right] - \ln(Z). \quad (2.65)$$

Z tabulky v [32, s. 24] lze získat vztah Helmholtzovy volné energie

$$A^r(T, V, \bar{n}) = - \int_\infty^V \left(p - \frac{nRT}{V} \right) dV. \quad (2.66)$$

Taktéž platí vztah mezi celkovým reziduálem Helmholtzovy volné energie a jejím bezrozměrným členem

$$A^r(T, V, \bar{n}) = RTn\alpha^r. \quad (2.67)$$

Jestliže se výše zmíněný vztah dosadí do vztahu 2.66, u kterého se prohodí meze integrálu a následně se provede parciální derivace podle látkového množství, tak lze obdržet vztah

$$RT \frac{\partial (n\alpha^r)}{\partial n_i} = \int_V^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV. \quad (2.68)$$

Vydělením vztahu 2.68 členem RT a dosazením tohoto vztahu do rovnice 2.65 lze získat vztah pro stanovení fugacity za pomoci stavové rovnice GERG-2004

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial n\alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \ln Z. \quad (2.69)$$

2.6. FÁZOVÁ ROVNOVÁHA

Nejenom koeficient fugacity, ale i fugacitu jako takovou lze určit ze stavové rovnice. Pokud je výše zmíněný vztah odlogaritmován a koeficient fugacity je nahrazen fugacitou vyjádřenou z rovnice 2.62, tak je možné získat následující vztah

$$\frac{f_i}{p_i} = \frac{\exp\left(\frac{\partial n\alpha^r}{\partial n_i}\right)}{\frac{pV}{nRT}}. \quad (2.70)$$

Po vynásobení rovnice tlakem p a aplikaci Daltonova zákona na tlak $p_i = x_i p$, lze obdržet vztah ve tvaru

$$f_i = n_i \frac{\exp\left(\frac{\partial n\alpha^r}{\partial n_i}\right)}{\frac{V}{RT}}. \quad (2.71)$$

Posledními úpravami jsou podělení rovnice členem n_i a zlogaritmování celého vztahu. Tím lze obdržet vztah

$$\ln\left(\frac{f_i}{n_i}\right) = \ln\left(\frac{RT}{V}\right) + \left(\frac{\partial n\alpha^r}{\partial n_i}\right), \quad (2.72)$$

který je již shodný se vztahem v [22, s. 119], jenž je výchozí pro řešení úlohy za pomoci objemového algoritmu.

2.6. Fázová rovnováha

Při stanovování fázového rozhraní se vychází z několika předpokladu. Avšak podstata je, že se uvažuje stacionární, v čase neměnný děj. Jak se uvádí v [36, s. 237], obě fáze musí mít stejnou teplotu, tlak a chemický potenciál. Musí tedy platit

$$T' = T'', \quad (2.73)$$

$$p' = p'', \quad (2.74)$$

$$\mu'_1 = \mu''_1,$$

$$\mu'_2 = \mu''_2, \quad (2.75)$$

$$\vdots$$

$$\mu'_N = \mu''_N,$$

kde N značí celkový počet složek směsi. Pokud by tyto předpoklady neplatily, tak například v uzavřené nádobě by se stalo následující. Pro rozdílnou teplotu mezi fázemi by nastal tepelný tok, který by se zmenšoval do té doby, dokud nenastane rovnováha teplot. Přitom by se měnila kapalná fáze na úkor plynné. Podobně tlaková nerovnováha by způsobila, že se hladina nebo též rozhraní mezi plynnou a kapalnou fází začalo pohybovat. Tato rovnováha rozhodně není v rozporu s Daltonovým zákonem, protože Daltonův zákon $p_i = x_i p$ se vztahuje na parciální tlaky složek směsi plynů. Tlaková rovnováha $p' = p''$ se vztahuje na kapalnou a plynnou fázi. Podobně je na tom chemická rovnováha, která značí, že v soustavě není žádná chemická hnací síla, která by způsobila změnu fází. Nicméně rovnováha neplatí pro hustotu a tedy

$$\rho' \neq \rho''.$$

Nerovnováhu hustot také demonstruje fakt, že těžší kapalná fáze je vždy pod plynnou fází.

Při stanovování fázového rozhraní se dále zavádí rovnovážné K-faktory jako

$$K_i = \frac{x_i''}{x_i'}, \quad (2.76)$$

kde K_i jsou K- faktory jednotlivých složek směsi plynů. Také platí zákon zachování hmotnosti, ze kterého plyne, že celková hmotnost, respektive veškeré látkové množství se rozdělí na plynnou a kapalnou a tedy

$$n_i = n_i' + n_i'', \quad (2.77)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N x_i' = \sum_{i=1}^N x_i'' = 1. \quad (2.78)$$

Jestliže se vhodně spojí rovnice 2.76, 2.77 2.51 na straně 21, kde namísto hmotností budou vystupovat látková množství, potom lze získat dva vztahy

$$x_i' = \frac{x_i}{1 - \beta + \beta K_i}, \quad (2.79)$$

$$x_i'' = \frac{K_i x_i}{1 - \beta + \beta K_i}. \quad (2.80)$$

Z rovnice 2.78 plyne, že

$$\sum_{i=1}^N (x_i'' - x_i') = 0 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i(K_i - 1)}{1 - \beta + \beta K_i}, \quad (2.81)$$

což je Rachford-Riceova rovnice [22, s. 133], kterou lze využít pro stanovení křivky rosných bodů nebo křivky varu. Při výpočtu fázové obálky se obvykle jako neznámé považují K-faktory. Je zde N neznámých, kdy N odpovídá počtu složek směsi plynů.

2.6.1. Tlakový algoritmus [22, s. 139-141]

Tento algoritmus byl původně navržen pro Peng-Robinsonovu rovnici. Podle svého tvůrce se tento algoritmus někdy nazývá Michelsonův algoritmus [31].

Jelikož Rachford-Riceova rovnice je jen jedna a počet neznámých je více, musí se zavést další rovnice. Při tom se využívá vztah 2.75, do kterého se dosadí vztah 2.60, kde lze zaměnit g za μ pro jednosložkový plyn. Po dosazení vznikne

$$\mu^\circ(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{f'(T, p_2)}{p_0} \right) = \mu^\circ(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{f''(T, p_2)}{p_0} \right), \quad (2.82)$$

kde lze odečíst člen $\mu^\circ(T, p_0)$ a celou rovnici vydělit RT . Následně je možné celou rovnici odlogaritmovat a zbavit se tlaku p_0 . Pro každou složku směsi plynů posléze vznikne vztah ve tvaru

$$\begin{aligned} f_1' &= f_1'', \\ f_2' &= f_2'', \end{aligned} \quad (2.83)$$

2.6. FÁZOVÁ ROVNOVÁHA

$$\begin{aligned} & \vdots \\ f'_N &= f''_N. \end{aligned}$$

Dále se na tuto soustavu rovnic aplikuje vztah mezi fugacitou a koeficientem fugacity podle rovnice 2.63. Soustava následně přejde na tvar

$$\begin{aligned} \frac{\varphi'_1}{\varphi''_1} &= \frac{x''_1}{x'_1}, \\ \frac{\varphi'_2}{\varphi''_2} &= \frac{x''_2}{x'_2}, \\ & \vdots \\ \frac{\varphi'_N}{\varphi''_N} &= \frac{x''_N}{x'_N}, \end{aligned} \tag{2.84}$$

kde na pravé straně lze zaměnit zlomek za K-faktor podle rovnice 2.76. Po zlogaritmování soustavy rovnic lze obdržet

$$F_i = \ln \varphi_i(T, p, \bar{x}'') - \ln \varphi_i(T, p, \bar{x}') + \ln K_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \tag{2.85}$$

kdy tuto soustavu rovnic lze považovat jako část řešené soustavy rovnic $\bar{F}(\bar{X})$ pro metodou tečen viz. rovnice 2.55 na straně 23. Členy $\ln \varphi_i(T, p, \bar{x}'')$ a $\ln \varphi_i(T, p, \bar{x}')$ lze stanovit podle rovnice 2.69. Další řešenou rovnicí je Rachford-Riceova rovnice a tedy

$$F_{N+1} = \sum_{i=1}^N (x''_i - x'_i) = 0. \tag{2.86}$$

Protože se předpokládá znalost složení x_i zkoumané směsi plynů, tak neznámými soustavy rovnic jsou T, p, K_i a β . Je tedy $N + 3$ neznámých, ale jen $N + 1$ rovnic. Nicméně pro stanovení křivky konstantní sytosti je β známá. Například pro křivku varu platí $\beta = 0$ a pro křivku rosných bodů platí $\beta = 1$. Počet neznámých¹⁷ se redukuje a lze tyto neznámé zapsat jako vektor neznámých metody tečen ve tvaru

$$X = \begin{pmatrix} \ln K_1 \\ \ln K_2 \\ \vdots \\ \ln K_N \\ \ln T \\ \ln p \end{pmatrix}. \tag{2.87}$$

Počet neznámých je stále o jeden větší než počet rovnic. Avšak je možné si jednu neznámou specifikovat. Tím se zavede ještě jedna rovnice ve tvaru

$$F_{N+2} = X_s - S = 0, \tag{2.88}$$

kde S je specifikovaná hodnota a dolní index s značí neznámou, která je specifikována. Způsob jak proměnnou specifikovat se zabývá podsekcí 2.6.3.

¹⁷V [22, s. 140] se uvádí, že je výhodnější nechat neznámé v přirozeném logaritmu.

Pro metodu tečen lze odvodit Jacobiho matici \mathbf{J} ve tvaru

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial X_j}. \quad (2.89)$$

Jak se uvádí v [22, s. 141], tak jednotlivé členy lze zapsat ve tvaru

$$\frac{\partial F_i}{\partial \ln K_j} = \frac{K_j x_j}{(1 - \beta + \beta K_j)^2} \left[(1 - \beta) \phi''_{ij} + \beta \phi'_{ij} \right] + \delta_{ij}, \quad (2.89a)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial \ln T} = T(\phi''_{iT} - \phi'_{iT}), \quad (2.89b)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial \ln p} = p(\phi''_{ip} - \phi'_{ip}), \quad (2.89c)$$

$$\frac{\partial F_{N+1}}{\partial \ln K_j} = \frac{K_j x_j}{(1 - \beta + \beta K_j)^2}, \quad (2.89d)$$

$$\frac{\partial F_{N+2}}{\partial X_s} = \delta_{sj}, \quad (2.89e)$$

kde δ_{ij} a δ_{sj} není redukovanou hustotou, ale je¹⁸ Kroneckerovo delta. Členy ϕ_{ij} , ϕ_{iT} , ϕ_{ip} vyjadřují parciální derivace bezrozměrného koeficientu fugacity a lze je stanovit dle rovnic

$$\phi_{ij} = n \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_j} \right)_{T,p}, \quad (2.89f)$$

$$\phi_{iT} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial T} \right)_{p,\bar{n}}, \quad (2.89g)$$

$$\phi_{ip} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial p} \right)_{T,\bar{n}}. \quad (2.89h)$$

Jednotlivé parciální derivace jsou rozepsány v příloze tabulka A.6 na straně 82. Pro přehlednost je celá rovnice rozepsána a to ve tvaru

$$\Delta \mathbf{X} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial K_1} & \frac{\partial F_1}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial K_N} & \frac{\partial F_1}{\partial \ln T} & \frac{\partial F_1}{\partial \ln p} \\ \frac{\partial F_2}{\partial K_1} & \frac{\partial F_2}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_2}{\partial K_N} & \frac{\partial F_2}{\partial \ln T} & \frac{\partial F_2}{\partial \ln p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial K_1} & \frac{\partial F_N}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial K_N} & \frac{\partial F_N}{\partial \ln T} & \frac{\partial F_N}{\partial \ln p} \\ \frac{\partial F_{N+1}}{\partial K_1} & \frac{\partial F_{N+1}}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_{N+1}}{\partial K_N} & 0 & 0 \\ \frac{\partial K_1}{\delta_{s1}} & \frac{\partial K_2}{\delta_{s2}} & \cdots & \frac{\partial K_N}{\delta_{sN}} & \delta_{sN+1} & \delta_{sN+2} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_N \\ \sum_{i=1}^N (x_i'' - x_i') \\ X_s - S \end{pmatrix}.$$

2.6.2. Objemový algoritmus [22, s. 144-146]

Helmholtzova volná energie je pro rovnici GERG-2004 vyjádřena jako funkce závisující na teplotě a hustotě. Více se lze dočíst v sekci 2.2 na straně 10, konkrétně rovnice 2.9. Nicméně

¹⁸Pouze zde a ještě v objemovém algoritmu viz. sekce 2.6.2 se vyskytuje Kroneckerovo delta. Pro rozlišení mezi redukovanou hustotou a Kroneckerovým delta napomáhá dolní index ij , který značí, že se jedná o matici. Naproti tomu redukováná hustota δ je pouze skalár.

2.6. FÁZOVÁ ROVNOVÁHA

v tlakovém algoritmu vystupuje ve vektoru neznámých tlak místo hustoty. Z toho plyne, že v každé iteraci metody tečen je třeba přepočítat tlak na hustoty kapalné a plynné fáze. Jelikož je Helmholtzova volná energie funkcí polynomu zkombinovaného s exponenciální funkcí, tak je velice obtížné¹⁹ vyjádřit hustotu. Je nutné použít numerické metody a hustotou iterovat.

Avšak dalšímu vnořenému iterativnímu výpočtu hustoty se dá vyhnout úpravou tlakového algoritmu. Namísto koeficientu fugacity se použije fugacita. Úpravy lze vidět v rovnicích 2.69 až 2.72. Tím vzniknou nové dvě neznámé a to V' a V'' , ze kterých lze analyticky stanovit hustoty dle vztahu $\rho = n/V$. Soustavu rovnic F_i tlakového algoritmu lze přepsat na tvar

$$F_i = \ln \frac{f_i(T, V'', \bar{x}'')}{n_i''} - \ln \frac{f_i(T, V', \bar{x}')}{n_i'} + \ln K_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.90)$$

$$F_{N+1} = \sum_{i=1}^N (x_i'' - x_i') = 0, \quad (2.91)$$

$$F_{N+2} = -p(T, V'', \bar{x}'') + p(T, V', \bar{x}') = 0, \quad (2.92)$$

$$F_{N+3} = X_s - S = 0, \quad (2.93)$$

$$F_{N+4} = -p + p(T, V', \bar{x}') = 0. \quad (2.94)$$

Rovnice 2.94 je doplňková. Díky této rovnici se ve vektoru neznámých nachází také tlak, který je možno posléze specifikovat stejně jako v tlakovém algoritmu. Specifikace tlaku může být výhodná na počátku výpočtu. Vektor neznámých je poté ve tvaru

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \ln K_1 \\ \ln K_2 \\ \vdots \\ \ln K_N \\ \ln T \\ \ln V' \\ \ln V'' \\ p \end{pmatrix}. \quad (2.95)$$

Jacobiho matice \mathbf{J} se určuje podle stejného vztahu 2.89 v tlakovém algoritmu. Jednotlivé členy lze pak stanovit dle vztahů

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial \ln K_j} &= \frac{K_j x_j}{(1 - \beta + \beta K_j)^2} [(1 - \beta)\psi_{ij}'' + \beta\psi_{ij}'] + \delta_{ij}, \\ \frac{\partial F_i}{\partial \ln T} &= T(\psi_{iT}'' - \psi_{iT}'), \quad \frac{\partial F_i}{\partial \ln V'} = -V'\psi_{iV}', \quad \frac{\partial F_i}{\partial \ln V''} = V''\psi_{iV}'', \quad \frac{\partial F_i}{\partial p} = 0, \\ \frac{\partial F_{N+1}}{\partial \ln K_j} &= \frac{K_j x_j}{(1 - \beta + \beta K_j)^2}, \\ \frac{\partial F_{N+2}}{\partial \ln K_j} &= RT \frac{K_j x_j}{(1 - \beta + \beta K_j)^2} [(1 - \beta)\psi_{iV}'' + \beta\psi_{iV}'], \\ \frac{\partial F_{N+2}}{\partial \ln T} &= T(-\pi_T'' + \pi_T'), \quad \frac{\partial F_{N+2}}{\partial \ln V'} = V'\pi_V', \quad \frac{\partial F_{N+2}}{\partial \ln V''} = -V''\pi_V'', \quad \frac{\partial F_{N+2}}{\partial p} = 0, \end{aligned}$$

¹⁹Snad i nemožné.

$$\frac{\partial F_{N+3}}{\partial X_s} = \delta_{sj}, \quad \frac{\partial F_{N+4}}{\partial \ln K_j} = RT \frac{K_j x_j}{(1 - \beta + \beta K_j)^2} \beta \psi'_{iV},$$

$$\frac{\partial F_{N+4}}{\partial \ln T} = T \pi'_T, \quad \frac{\partial F_{N+4}}{\partial \ln V'} = V' \pi'_V, \quad \frac{\partial F_{N+4}}{\partial \ln V''} = 0, \quad \frac{\partial F_{N+4}}{\partial p} = -1.$$

Stejně jako v tlakovém algoritmu i zde je δ_{ij} a δ_{sj} Kroneckerovo delta. Obdobně jako v tlakovém algoritmu členy ψ_{ij} , ψ_{iT} a ψ_{iV} vyjadřují parciální derivace fugacity a lze tyto členy určit za pomoci rovnic

$$\psi_{ij} = \left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial n_j} \right)_{T,V}, \quad \psi_{iT} = \left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial T} \right)_{V,\bar{n}} \quad \text{a} \quad \psi_{iV} = \left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial V} \right)_{T,\bar{n}}.$$

Na rozdíl od tlakového algoritmu se v objemovém algoritmu vyskytují ještě členy

$$\pi_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\bar{n}}, \quad \pi_v = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,\bar{n}}.$$

Matice \mathbf{J} má pro objemový algoritmus tvar

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial K_1} & \frac{\partial F_1}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial K_N} & \frac{\partial F_1}{\partial \ln T} & \frac{\partial F_1}{\partial \ln V'} & \frac{\partial F_1}{\partial \ln V''} & \frac{\partial F_1}{\partial \ln p} \\ \frac{\partial F_2}{\partial K_1} & \frac{\partial F_2}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_2}{\partial K_N} & \frac{\partial F_2}{\partial \ln T} & \frac{\partial F_2}{\partial \ln V'} & \frac{\partial F_2}{\partial \ln V''} & \frac{\partial F_2}{\partial \ln p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial K_1} & \frac{\partial F_N}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial K_N} & \frac{\partial F_N}{\partial \ln T} & \frac{\partial F_N}{\partial \ln V'} & \frac{\partial F_N}{\partial \ln V''} & \frac{\partial F_N}{\partial \ln p} \\ \frac{\partial F_{N+1}}{\partial K_1} & \frac{\partial F_{N+1}}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_{N+1}}{\partial K_N} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial F_{N+2}}{\partial K_1} & \frac{\partial F_{N+2}}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_{N+2}}{\partial K_N} & T(-\pi''_T + \pi'_T) & V' \pi'_V & -V'' \pi''_V & \frac{\partial F_{N+2}}{\partial p} \\ \delta_{s1} & \delta_{s2} & \cdots & \delta_{sN} & \delta_{sN+1} & \delta_{sN+2} & \delta_{sN+3} & \delta_{sN+4} \\ \frac{\partial F_{N+4}}{\partial K_1} & \frac{\partial F_{N+4}}{\partial K_2} & \cdots & \frac{\partial F_{N+4}}{\partial K_N} & T \pi'_T & V' \pi'_V & \frac{\partial F_{N+4}}{\partial \ln V''} & \frac{\partial F_{N+4}}{\partial p} \end{pmatrix}.$$

Vyjádřené derivace lze najít v příloze A.6 na straně 82.

2.6.3. Odhad specifikované hodnoty

Rovnice 2.88 v tlakovém algoritmu a rovnice 2.93 obsahují specifikovanou hodnotu S , která se odhaduje. Pokud je vhodně odhadnuta hodnota S neznámé X_s , tak lze řídit průběh výpočtu takovým způsobem, aby bylo pokryto celé fázové rozhraní.

Z obrázku 2.7 na straně 22 je patrné, že například bod 3'' je jednoznačně dán teplotou a tlakem. Proto se jedna hodnota specifikuje, respektive odhadne a druhá se již dopočítá za pomoci tlakového nebo objemového algoritmu. Například pro určení bodu, kdy plyn začíná kondenzovat, je možné odhadnout teplotu $T = 200$ K. Pro takto specifikovanou neznámou bude $S = \ln 200$. Při pohledu na vektor neznámých (rovnice 2.87) je patrné, že dolní index $s = N + 1$.

Specifikování teploty nebo tlaku je libovolné, avšak na obrázku 2.7 je možné vidět, že pro jednu teplotu může mít soustava více řešení. Není tedy vhodné v průběhu celého

2.6. FÁZOVÁ ROVNOVÁHA

výpočtu specifikovat pouze tlak nebo teplotu. Je vhodné specifikované neznámé měnit. V [22, s.143] se uvádí, že X_s se vybírá podle toho jak moc se v předchozích krocích neznámé X měnily. Je snaha vybrat takové X_s , které se v minulých krocích nejvíce měnilo.

Dále se v [22, s.143], uvádí, že určení kroku, o který se zvětší specifikovaná hodnota vůči předchozímu bodu, je odhadnut tak, aby každý bod fázové obálky zkonvergoval za 3-4 iterace. Pokud by nastal počet iterací menší než 3, tak je možné velikost kroku zvětšit, aby nebylo napočítáno zbytečně mnoho bodů fázové obálky. Pokud je počet iterací větší než 4, tak hrozí, že odhad následujícího bodu bude příliš vzdálen od řešení a tlakový nebo objemový algoritmus bude divergovat.

Automatický algoritmus, který volí S a dolní index s , však potřebuje znát hodnoty z předchozích bodů. Proto se první bod získá z inicializace při nízkém tlaku. Druhý bod je získán specifikováním tlaku X_{N+4} u objemového algoritmu nebo X_{N+2} u tlakového algoritmu. Hodnota specifikovaného tlaku je navýšena o rozumnou²⁰ hodnotu vůči tlaku z inicializace.

2.6.4. Inicializace

Soustava rovnic je řešena za pomoci metody tečen viz. sekce 2.4.1. K řešení této metody je potřeba počáteční odhad. Pokud bude počáteční odhad velmi vzdálen od správného řešení soustavy rovnic, může se stát v lepším případě, že soustava se bude dlouho řešit, nebo hůře, že výpočet zdiverguje. Tomuto lze zabránit vhodným počátečním odhadem, respektive inicializací. Dle [22, s.142] je výhodné odhad provést na křivce varu. Zde platí $\beta = 0$, $x'_i = x_i$ a $x''_i = K_i x'_i = K_i x_i$. Po dosazení do Rachford-Riceovy rovnice vznikne

$$\sum_{i=1}^N K_i x_i - \sum_{i=1}^N x_i = 0. \quad (2.96)$$

Protože součet všech molárních zlomků x_i musí být²¹ vždy roven 1, potom výše zmíněná rovnice má finální tvar

$$\sum_{i=1}^N K_i x_i - 1 = 0. \quad (2.97)$$

Analogicky lze odvodit vztah na křivce rosných bodů, kde platí $\beta = 1$. Následně Rachford-Riceova rovnice přejde na tvar

$$1 - \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{K_i} = 0. \quad (2.98)$$

Rovnice 2.97 nebo 2.98 jako taková je nedostatečná pro samotnou inicializaci. K -faktory jednotlivých složek směsi plynů jsou na první pohled nicneříkající a špatně se odhadují. Pro úplně prvotní odhad by bylo vhodnější specifikovat si buď teplotu nebo tlak a druhou veličinu nějak dopočítat. Toto umožňuje Wilsonova aproximace[32, s.259] s následujícím tvarem

$$\ln K_i = \ln \left(\frac{p_{c,i}}{p} \right) + 5,373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T} \right), \quad (2.99)$$

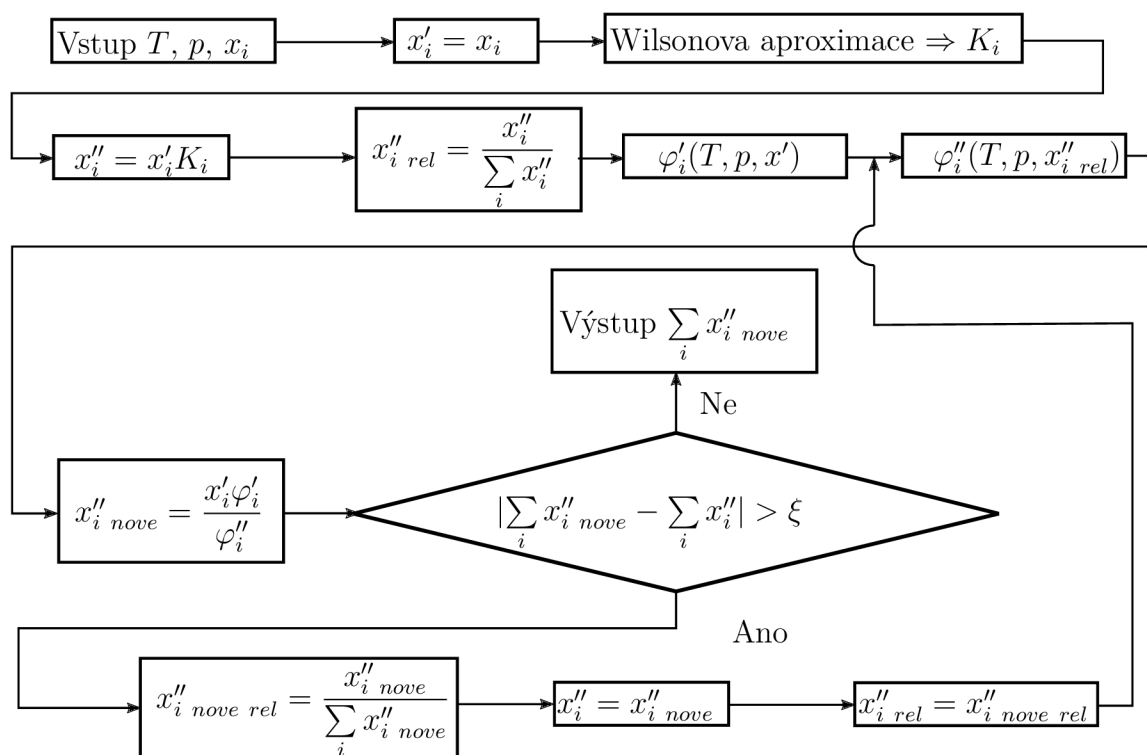
²⁰Rozumnou hodnotou lze chápat například 500 kPa.

²¹Pokud by suma x_i nebyla rovna 1, znamenalo by to nekompletní složení směsi plynů. V případě, že by suma byla větší než 1, tak by se jednalo o fyzikální nesmysl.

kde $p_{c,i}$, $T_{c,i}$, ω_i jsou neměnné vlastnosti jednotlivých složek. Jedná se o kritický tlak, kritickou teplotu a acentrický faktor, který vyjadřuje kulovitost molekul jednotlivých složek směsi plynů viz. podsekcce 2.1.2. Z této rovnice lze snadnou úpravou vyjádřit K-faktor jednotlivých složek směsi plynů. Po následném dosazení těchto složek do rovnice 2.97 vznikne jedna rovnice o dvou neznámých p a t . Díky tomuto spojení se docílí toho, že se počítá pouze neznámá teplota nebo tlak. Zároveň se při tom současně vypočítají K-faktory jednotlivých složek směsi plynů, které jsou také neznámé parametry soustavy rovnic.

Spíše než specifikování teploty je vhodnější si specifikovat tlak a teplotu následně dopočítat. Je to způsobeno chováním reálných plynů. Jak je uvedeno v [22, s.62], při tlaku $p < 1\text{MPa}$ lze prohlásit, že směs plynů se chová jako ideální plyn. Wilsonova aproximace je pak dostatečně přesná.

2.6.5. Metoda postupné substituce



Obrázek 2.11: Postup výpočtu bodu varu.

Další metodou jak určit fázovou obálku je metoda postupné substituce. Například v [1, s.399] se uvádí postup, který dokáže stanovit množství kapalné a plynné fáze při známé směsi \bar{x} , teplotě T a tlaku p . Avšak stanovení fázového rozhraní je opačnou úlohou. Poměr suchosti je znám na křivce varu i křivce rosných bodů. Neznámé jsou teplota a tlak. Obrátit numerické řešení je velice obtížné. Jednodušší cestou je iterativně hledat teplotu a tlak tak, aby platilo $\beta = 0$ respektive $\beta = 1$.

Dá se předpokládat, že výpočet bude potřebovat mnoho iterací. Proto v [44] se uvádí zjednodušené algoritmy pro určení bodu varu a kondenzace. Postup výpočtu lze vyjádřit diagramem na obrázku 2.11. Zjednodušení spočívá v tom, že x''_i je konstantní ve všech iteracích pro stanovení křivky varu analogicky x'_i pro křivku rosných bodů. Díky tomu je

2.6. FÁZOVÁ ROVNOVÁHA

neměnné i φ' respektive φ'' v průběhu iterativního výpočtu bodu varu respektive bodu kondenzace. Jakmile je výpočet ukončen²² tak algoritmus stanoví sumu $\sum_i x_i''$ respektive $\sum_i x_i'$. Správně²³ by suma všech složek měla být rovna 1. Avšak tak by tomu bylo pouze v případě, kdy by bod v P-T diagramu ležel na křivce varu respektive křivce rosných bodů. V ostatních případech je suma různá od 1. Následně se musí vhodně změnit tlak nebo teplota tak, aby se suma blížila 1. Na tuto metodu lze dále aplikovat metodu půlení intervalů. Více se lze dozvědět na straně 44, která se věnuje funkcím v Pythonu řešící tuto problematiku.

Diagram metody určení bodu kondenzace se od stanovení bodu varu (více na obrázku 2.11) liší v záměně horního indexu $''$ za $'$ a naopak. Dále se ještě před cyklem zamění člen $x_i'' = x_i'K_i$ za $x_i' = x_i''/K_i$.

²² ξ je opět vhodně odhadnuto. Lze je stanovit třeba $\xi = 10^{-14}$.

²³To že suma není nulová, vede k zavedení relativních molárních zlomků $x_{i \text{ rel}}$ tak, aby platilo $\sum_i x_{i \text{ rel}} = 1$.

3. Popis použitých metod

V této kapitole jsou popsány prostředky k řešení fázového rozhraní, neboť výpočty popsané v předchozí kapitole by se na papíře počítaly velmi obtížně.

3.1. Python

Programovací jazyk Python se opakovaně umísťuje na nejvyšších příčkách jako jeden z nejpoužívanějších programovacích jazyků na světě [15, 48, 55]. Velkou výhodou je čitelná a snadno pochopitelná syntaxe. Další podstatnou předností tohoto jazyka je dostupnost pod otevřenou licencí. Programovací jazyk je dostupný zdarma pro každého a k libovolným účelům. Otevřený zdrojový kód a objektová orientace umožňuje jazyk snadno upravovat a vytvářet další knihovny. Díky těmto dodatečným knihovnám se řadí tento jazyk mezi jeden z nejuniverzálnějších. Je zde možné provádět klasické vědecké výpočty, tak psát počítačové aplikace, případně vytvářet neuronové sítě.

Jedná se o interpretovaný programovací jazyk. To znamená, že není třeba čekat na přeložení zdrojového kódu. Tato vlastnost značně urychluje vývoj kódu. Na druhou stranu i v případě, že je třeba vyvinutý kód pouze spustit, tak i přes to je třeba mít nainstalován interpret. Taktéž navržený algoritmus nikdy nebude tak rychlý jako u kompilovaného jazyka, neboť při každém spuštění se zdrojový kód postupně překládá. Nelze kód jednou přeložit a pak jen opakovaně spouštět.

Z toho plyne, že Python není vhodný v případech, kdy je potřeba vysoký výpočetní výkon. Nicméně pokud v průběhu vývoje se začne narážet na limity Pythonu, není třeba celý projekt přepisovat do jiného jazyka. Problém se obvykle řeší tak, že pouze limitující část kódu se přepíše do jiného, rychlejšího jazyka. Rychlejší jazyk se zavolá z Pythonu, provede se výpočet a posléze se výsledek vrátí zpět do Pythonu. Díky velké popularitě Pythonu existují automatické překladače z Pythonu do jiných jazyků, nicméně výsledky nemusejí být vždy optimální.

3.2. Vývojové prostředí

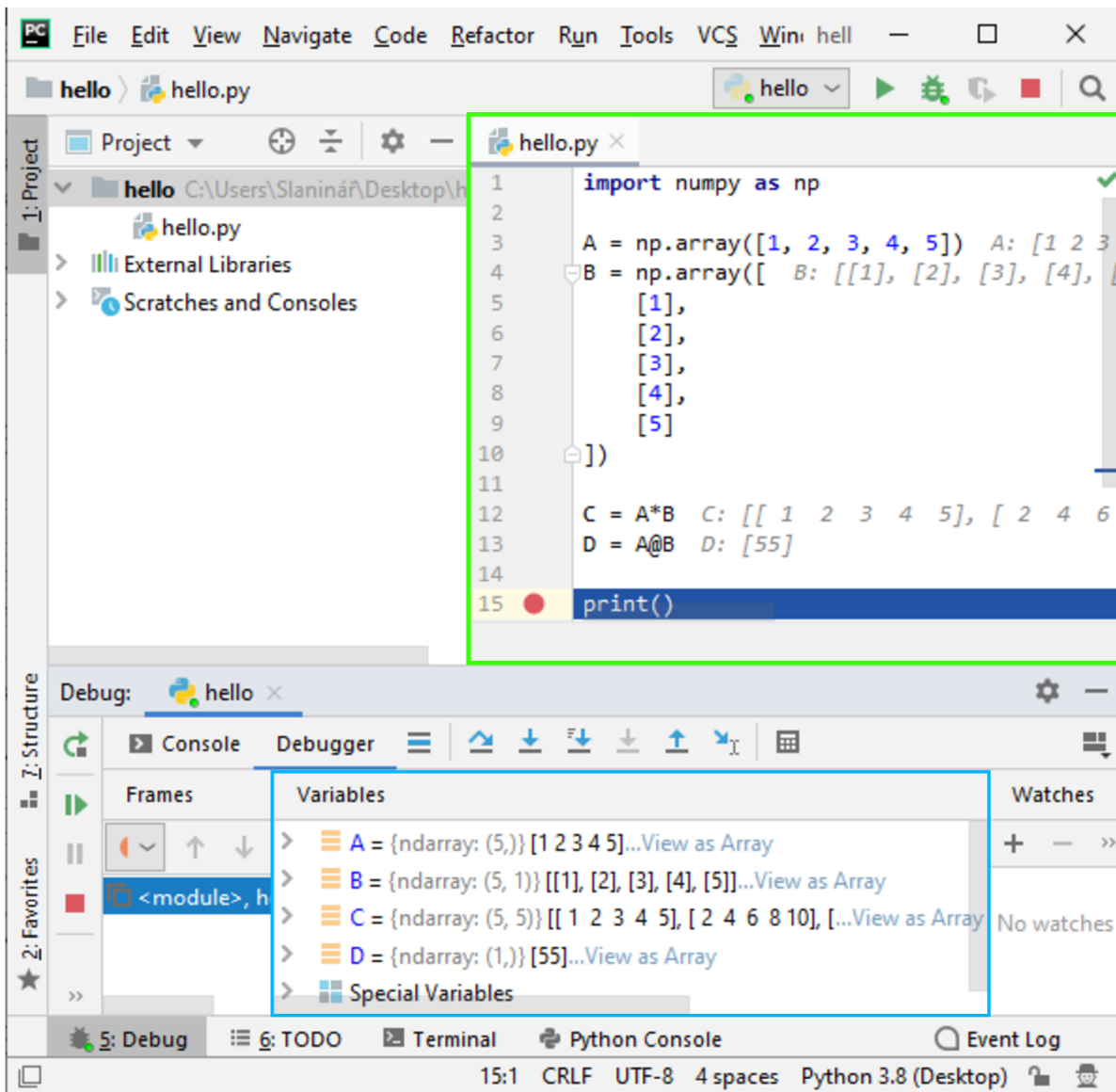
Psaní programů v poznámkovém bloku a jejich následné spouštění z příkazového řádku je dosti nepohodlné. Proto se při vývoji často užívají vývojová prostředí²⁴. Díky těmto nástrojům je vývoj pohodlnější a rychlejší. Pro Python existuje nepřeborné množství vývojových prostředí. Jmenovat lze například Spyder, Eclipse, případně i Microsoft Visual Studio.

V této práci bylo použito vývojové prostředí PyCharm [20], které lze vidět na obrázku 3.1. Prostředí bylo vyvinuto společností JetBrains, která sídlí v Praze. Existují dvě verze. Profesionální placená verze a komunitní verze s otevřeným zdrojovým kódem. Kód vytvořený v této práci vznikl za pomoci komunitní verze, protože tato verze je bezplatná a pro tyto účely plně postačuje.

Již z názvu plyne, že toto prostředí umí s Pythonem vskutku kouzla. Podobně jako MATLAB i toto prostředí dokáže zobrazit pole v tabulkách viz. obrázek 3.3. Taktéž

²⁴IDE nebo-li integrovaná vývojová prostředí.

3.2. VÝVOJOVÉ PROSTŘEDÍ

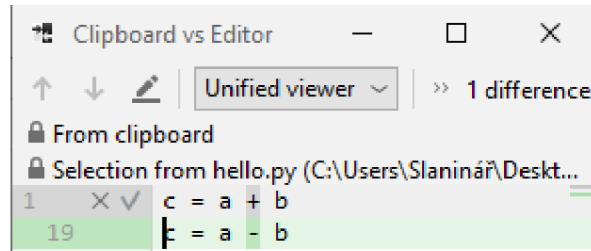


Obrázek 3.1: Vývojové prostředí PyCharm s demonstrativním příkladem Pythonu v zeleném rámečku. Zelené zatržítko (fajfka) v pravém horním rohu zeleného rámečku značí, že kód je napsán korektně a interpret nebude vracet chybu. Na prvním řádku je načtení Numpy (více v sekci 3.3). Matice A je řádková. Matice B je sloupcová. Pole C vznikne násobením po prvcích matic A a B. V MATLABu by byl ekvivalentní operátor „.*“. Hodnoty pole C lze vidět na obrázku 3.3. Skalár D vznikne po maticovém násobení matic A a B. Nejenom ve zdrojovém kódu, ale i v modrém rámečku jsou zobrazeny hodnoty jednotlivých proměnných. Na posledním řádku je příkaz pro vypsaní v tomto případě ničeho. Avšak na tento příkaz je nastavena zarážka (červený kruh), aby se zde program pozastavil.

je možné jednoduše vkládat zarážky²⁵, které mohou fungovat za předem stanovených podmínek. Jakmile je program pozastaven, lze za pomoci funkce „Evaluate expression“ ručně vložit část kódu a následně pozastavený program opět spustit. Při tom je možné si důležité proměnné oddělit a pozorovat, jak se mění v průběhu výpočtu. Dále si PyCharm vede historii změn. Pokud se něco změní a za pár dní se zjistí, že by bylo vhodné se vrátit

²⁵Z angličtiny „breakpoint“.

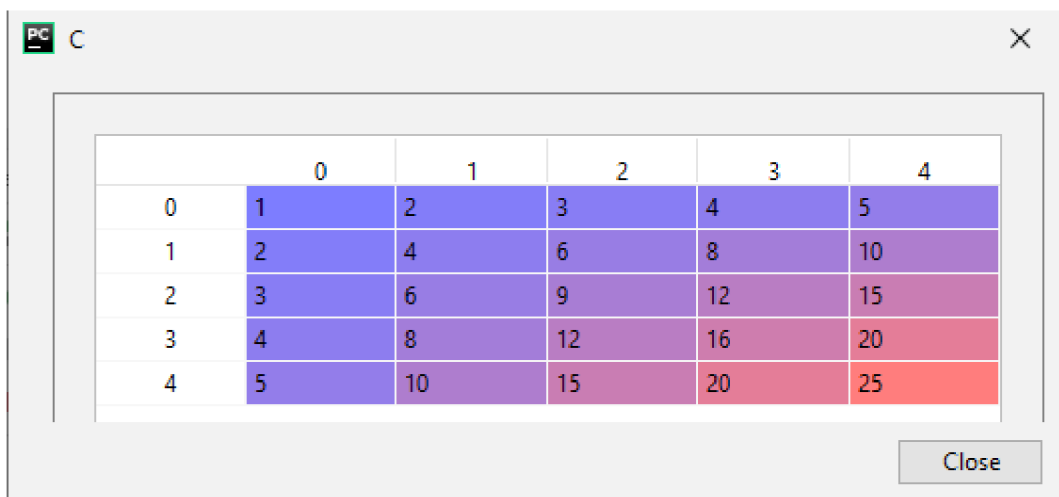
ke starší verzi, tak je to otázka několika kliknutí. Doba po kterou se změny ve zdrojovém kódu zachovávají může být libovolně dlouhá. Limitem je místo na disku. Další užitečnou funkcí je porovnání označeného textu s textem uloženým ve schránce. PyCharm poté znázorní rozdíl jak je vyobrazeno na obrázku 3.2. Podobně jako MATLAB i PyCharm se snaží hledat chyby ve zdrojovém kódu a okamžitě na ně upozorňovat. Taktéž toto prostředí umožňuje hromadné přejmenovávání proměnných, názvů funkcí i celých souborů.



Obrázek 3.2: Porovnání obsahu dvou částí zdrojového kódu. Zde je jedna odlišnost a to záměna + za -.

3.3. Rozšíření Pythonu

Python ve své čisté verzi neobsahuje příliš mnoho nástrojů potřebných pro inženýrské počty. Nicméně existuje spousta volně dostupných knihoven, které umožňují využívat Python podobně jako MATLAB. Za zmínku stojí například Numpy [35], které umožňuje zacházet s maticemi podobně jako v MATLABu. Dalším používaným rozšířením je Matplotlib [30], které umožňuje vykreslovat grafy rozličných druhů. Díky těmto knihovnám je práce v Pythonu velice podobná MATLABu.



Obrázek 3.3: Zobrazení polí a matic v PyCharmu. Největší hodnoty jsou červené a naopak nejmenší hodnoty jsou modré.

Čistý Python lze snadno rozšiřovat i pro účely, ke kterým původně nebyl navržen. Nicméně počet knihoven je velký a hypoteticky by mezi některými knihovnami mohla nastat kolize. Tento problém řeší virtuálních prostředí, která umožňují mít nainstalováno více verzí Pythonu s různými dodatečnými knihovnami. V této práci bylo využito balíčkovacího systému Conda [4], které nejenom umožňuje spravovat více verzí Pythonu, ale

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ

také umožňuje instalaci a aktualizaci dodatečných knihoven, jako je například Numpy a Matplotlib.

3.4. Vytvořená sada funkcí

Volně dostupné knihovny neřeší kompletně celou problematiku stanovování fázové obálky směsi plynů. Proto bylo pro výpočet nutné vytvořit nové moduly²⁶, které počítají vlastnosti plynů a jejich fázovou obálku. Veškeré soubory, které bylo třeba vytvořit, jsou uvedeny formou adresářové struktury na obrázku 3.4.

Nejvýznamnější jsou 2 vytvořené moduly s názvem „GERG.py“ a „peng_robinson.py“. Rozdělení obou stavových rovnic do samostatných modulů zvyšuje přehlednost, neboť obě stavové rovnice mají podobně značené konstanty a mohlo by dojít k záměně, kdy konstanty pro PR rovnici by se dosazovaly rovnice GERG nebo naopak.

Pro oba moduly platí, že ke každému z obou modulům se také vztahují soubory „.ods“. Tyto soubory vznikly v tabulkovém procesoru LibreOffice Calc, avšak lze je otevřít a měnit i v Excelu. Vznikly z toho důvodu, že zapisování velkého množství konstant přímo do zdrojového kódu Pythonu je dosti nepřehledné a je větší pravděpodobnost vzniku chyby. Tyto soubory jsou posléze načteny za pomoci knihovny Pandas [52] a jsou k dispozici pro modul ke kterému se vztahují.

Pro kontrolu byly konstanty přepsány ještě do jiného souboru. Následně byl proveden rozdíl hodnot jednotlivých buněk pro snadnější lokalizaci možných chyb. Nicméně ani tato metoda nezaručuje absolutní bezchybnost.

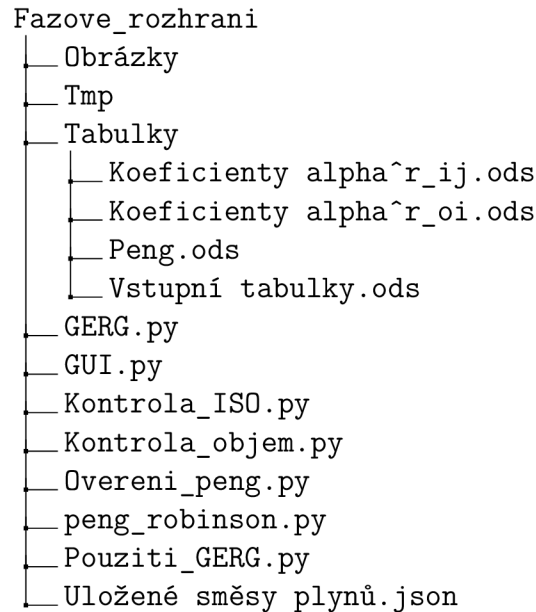
Dále se na obrázku 3.4 nachází soubor „GUI.py“. Tato část kódu se stará o grafické rozhraní více v sekci 3.5. Ge grafickému rozhraní se také vztahuje adresář „Obrázky“, ve kterém jsou uloženy obrázky pro grafické rozhraní. Dále se ke grafické části vztahuje soubor „Uložené směsy plynů.json“. V tomto souboru jsou uloženy směsi plynů pro grafické rozhraní.

Soubory „Kontrola_ISO.py“, „Kontrola_objem.py“, „Overeni_peng.py“ a „Pouziti_GERG.py“ jsou ukázkové skripty generující výsledky pro diskuzi. Adresář „tmp“ slouží jako odkladiště pro různé kontrolní mezivýsledky. Obsah tohoto adresáře je generován programem a může být vymazán, protože není závislý na běhu programu.

3.4.1. Sada funkcí pro Peng-Robinsonovu rovnici

Pro Peng-Robinsonovu rovnici vznikla sada funkcí, která je shrnuta v tabulce 3.1 se stručným popisem. Vyskytují se zde jednoduché funkce jako „Chyba_faze“ a „Chyba_jednotky“, které vznikly kvůli minimalizaci duplicitního kódu. Dále jsou zde funkce, které počítají rovnice uvedené v rešeršní části. Taktéž jsou zde funkce „Pom_peng“, „Kompresibilni“, „Hustota“ a „Fug_peng“, které počítají buď pomocné koeficienty PR rovnice nebo vybrané veličiny. Pak jsou tu také funkce, řešící fázové rozhraní. Jsou to především funkce „K_kon“, „K_var“, „Bod“, „Krivka“ a „Diagram“. Také jsou zde funkce umožňující převod vybraných jednotek. Velice významná funkce je „Nacteni“, kterou je nutné zavolat při zadávání směsi plynů. Nakonec se v tomto modulu vyskytují i funkce, které přímo nesouvisí s Peng-Robinsonovou rovnicí, ale jsou potřeba pro inicializaci výpočtu

²⁶Jinými slovy Toolbox, sadu funkcí nebo knihovnu.



Obrázek 3.4: Adresářová struktura všech vytvořených souborů.

fázového rozhraní. Jsou to funkce „Inicializace“ a „K_Wilson“. Tyto dvě funkce se také volají v modulu „GERG.py“.

V případě, že kdokoliv by potřeboval využívat vytvořenou sadu funkcí, musí soubor „peng_robinson.py“ importovat příkazem:

```
import peng_robinson as pr
```

Tím se načtou nejenom funkce popsané v tabulce 3.1, ale také se stanoví globální konstanty, které jsou potřeba při řešení libovolné směsi plynů. Především je to univerzální plynová konstanta a matice rotace. Také se inicializují ostatní globální konstanty, kde počet těchto konstant závisí na konkrétní směsi plynů. Tyto konstanty uspořádává funkce „nacteni“ jejíž detailnější popis je na straně 48.

Funkce „Chyba_faze“ „Chyba_jednotky“

Tyto funkce nemají žádný vstup ani výstup. Nicméně po zavolání těchto funkcí nastane chybové hlášení. Důvod, proč tyto funkce vznikly, je ten, že se stejná část kódu nacházela na více místech. Funkce nemají hlubší význam.

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ

Tabulka 3.1: Seznam funkcí modulu „*peng_robinson.py*“.

Název	Popis
Chyba_faze	Funkce vracející chybové hlášení.
Chyba_jednotky	Funkce vracející chybové hlášení při převodu jednotek.
Fug	Pomocná funkce. Implementace rovnice 2.64 na s. 25.
Pom_peng	Pomocná funkce řešící část konstant PR rovnice.
Kompresibilni	Funkce počítající kompresibilní faktor.
Hustota	Funkce počítající hustotu.
Fug_peng	Funkce počítající fugacitu kapalně nebo plynné fáze.
K_Wilson	Pomocná funkce. Implementace rovnice 2.99 na s. 33.
Inicializace	Funkce provádějící inicializaci podle podseky 2.6.4 na s. 33.
K_kon	Funkce iterující K-faktory na křivce rosných bodů podle podseky 2.6.5.
K_var	Funkce iterující K-faktory na křivce varu podle podseky 2.6.5.
Bod	Funkce stanovující bod křivky varu nebo kondenzační křivky.
Krivka	Funkce tvořící křivku syté kapaliny nebo páry.
Diagram	Funkce tvořící fázovou obálku dané směsi.
Vstup_j	Funkce pro převod zadaných jednotek do jednotek interních PR rovnice.
Vystup_j	Funkce pro převod interních jednotek PR rovnice do zadaných jednotek.
Nacteni	Funkce načítající potřebné konstanty PR rovnice.

Funkce „fug“

Již v tabulce 3.1 bylo uvedeno, že tato funkce pouze implementuje rovnici 2.64. Výstupem funkce je hodnota fugacity f . Vstup funkce je v následujícím pořadí

- Z : kompresibilní faktor,
- a_{ij} : dle rovnice 2.3e,
- $b_i(T_c)$: dle rovnice 2.6b,
- b : dle rovnice 2.6e,
- B : dle rovnice 2.6h,
- A : dle rovnice 2.6g,
- a : dle rovnice 2.3c,
- \bar{x} : vektor molárních zlomků.

Funkce je považována jako pomocná. Byla navržena pro zpřehlednění kódu a neočekává se, že by se někdy používala samostatně. Proto je zde velký počet vstupů, které lze stanovit za pomoci funkcí „Pom_peng“ a „Kompresibilni“.

Funkce „Pom_peng“

Další pomocná funkce. Používaná především pro stanovení koeficientů Peng-Robinsonovy rovnice, které závisí na teplotě T a složení směsi plynů \bar{x} . Tyto dvě hodnoty jsou tedy

vstupem funkce. Výstupem funkce jsou členy a , b a a_{ij} . Funkce počítá koeficienty v následujícím sledu

- T_r : redukovaná teplota dle $T_r = T/T_c$,
- α_i : dle rovnice 2.6c na straně 8,
- $a_i(T)$: dle rovnice 2.6a,
- a_{ij} : dle rovnice 2.3e,
- a : dle rovnice 2.3c,
- b : dle rovnice 2.6e,
- \bar{x} : vektor molárních zlomků.

Funkce „Kompresibilní“

Tato funkce počítá kompresibilní faktor Z podle Peng-Robinsonovy rovnice, který je výstupem funkce. Naopak vstupem jsou

- T : teplota,
- p : tlak,
- a : dle rovnice 2.3c,
- b : dle rovnice 2.6e.

Pro výpočet kompresibilního faktoru je třeba znát také konstanty A a B . Ty se určují za pomoci rovnic 2.6h a 2.6g. Konstanty A a B se mohou dále využívat při výpočtu. Proto jsou tyto konstanty také výstupem funkce. Po stanovení konstant A a B se vytvoří kubický polynom dle rovnice 2.6f, u kterého se určí kořeny za pomoci knihovny Numpy. Fyzikální význam mají pouze reálné kořeny. Proto všechny kořeny obsahující imaginární část jsou smazány. Následně se reálné kořeny seřadí od nejmenšího po největší a nakonec je funkce vrátí jako výstup.

Funkce „Hustota“

Funkce vznikla za účelem počítání hustoty za pomoci Peng-Robinsonovy rovnice. Vstupem funkce je

- T : teplota,
- p : tlak,
- \bar{x} : vektor molárních zlomků,
- $faze$: může být buď hodnota „kap“ nebo „para“ ,

kde proměnná „ $faze$ “ poskytuje informaci, jestli se má počítat hustota plynné nebo kapalně fáze směsi. Pokud by byla hodnota různá od „kap“ nebo „para“, tak nastává chyba a zavolá se funkce „Chyba_faze“, která vrátí chybové hlášení.

V případě, že chyba nenastane, spočítá se hustota dle rovnice 2.2, kde se objem V nahradí hustou ρ . Jelikož funkce „Kompresibilní“ vrací pole kompresibilního faktoru uspořádané od nejmenší hodnoty po největší tak pro kapalnou fázi se dosazuje do rovnice 2.2 první prvek pole²⁷. Naopak pro plynnou fázi se do rovnice 2.2 dosazuje poslední prvek pole²⁸ kompresibilního faktoru. Nakonec funkce vrátí vypočtenou hustotu požadované fáze.

²⁷Tedy nejmenší ze všech hodnot pole kompresibilního faktoru.

²⁸Tedy největší ze všech hodnot pole kompresibilního faktoru.

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ

Funkce se také využívá v modulu „GERG.py“, kde stanovuje přibližnou hustotu, která je následně zpřesňována rovnicí GERG.

Funkce „Fug_peng“

Na rozdíl od funkce „fug“ se nejedná o prostou implementaci rovnice, ale jedná se o zjednodušující funkci, kde vstup funkce je více přívětivý než u funkce „Fug“. Vstupem je pouze

T : teplota,
 p : tlak,
 \bar{x} : vektor molárních zlomků,
 $faze$: může být buď hodnota „kap“ nebo „para“ ,

a funkce vrátí výslednou hodnotu fugacity. Proměnná „ $faze$ “ má stejný význam jako ve funkci „Hustota“.

Součástí jsou funkce „Pom_peng“ a „Kompresibilni“, které dopočítají potřebné konstanty Peng-Robinsonovy rovnice. Následně jsou konstanty dosazeny do funkce „fug“ jejíž vstupy nejsou zrovna přívětivé.

Funkce „K_Wilson“

Podobně jako funkce „fug“ i tato funkce představuje pouze implementaci rovnice 2.99 na straně 33, která je odlogaritmována. Vznikla kvůli odstranění duplicity ve zdrojovém kódu. Vstupem funkce je

T : teplota,
 p : tlak.

Funkce vrací N rozměrné pole rovnovážného faktoru K_i , kde N odpovídá počtu složek směsi plynů. Může se zdát, že ve vstupech do funkce nefiguruje informace o počtu složek směsi plynů. Avšak v této funkci se vyskytují globální konstanty kritického tlaku p_c a kritické teploty T_c , které udávají celkový počet složek směsi plynů. Způsob, jakým se tyto kritické hodnoty stanovují, bude popsán u funkce „Nacteni“ na straně 48.

Funkce „Inicializace“

Tato funkce iteruje počáteční teplotu křivky varu nebo křivky rosných bodů při daném tlaku. Vstupem funkce je

T : teplota,
 p : tlak,
 \bar{x} : vektor molárních zlomků,
 $faze$: může být buď hodnota „kap“ nebo „para“ .

Vstup se může zdát matoucí, protože tato funkce, která počítá teplotu, vyžaduje teplotu také jako vstup. Nicméně pro iterační výpočet je potřeba nějaký počáteční odhad. V průběhu vývoje tohoto modulu se ukázalo, že pro inicializaci křivky rosných bodů je vhodnější odhadnout teplotu spíše menší. Jinak může inicializace divergovat. Naopak pro inicializaci křivky varu je vhodnější odhadovat teplotu spíše větší. V modulu „Peng_robinson.py“ je

jako výchozí hodnota počátečního odhadu pro křivku rosných bodů 70 K. Naopak pro Křivky rosných bodů je výchozí hodnotou počátečního odhadu 300 K.

Výstupem funkce je nejen teplota po iteraci, ale také rovnovážné K-faktory, které jsou následně potřeba ve výpočtu. Funkce také vypisuje výslednou teplotu a počet iterací.

Funkce „K_var“ a Funkce „K_kon“

Funkce „K_var“ implementuje postupnou iteraci podle obrázku 2.11 na straně 34. Vstupem této funkce je

T : teplota,
 p : tlak.

Výstupem funkce je pouze $\sum_i x_i''$. Obdobně funkce „K_kon“ má stejný vstup. Avšak výstupem funkce je $\sum_i x_i'$.

Funkce „Bod“

Tato funkce se snaží nalézt bod křivky syté páry nebo kapaliny na vymezeném intervalu za pomoci metody půlení intervalů. Ne vždy se to podaří. Funkce může skončit více chybovými hlášeními. Vstupem pro funkci je

T_0 : souřadnice teploty v P-T diagramu bodu 0 na obrázku 3.5,
 T_1 : souřadnice teploty v P-T diagramu bodu 1 na obrázku 3.5,
 p_0 : souřadnice tlaku v P-T diagramu bodu 0 na obrázku 3.5,
 p_1 : souřadnice tlaku v P-T diagramu bodu 1 na obrázku 3.5,
faze : může být buď hodnota „kap“ nebo „para“.

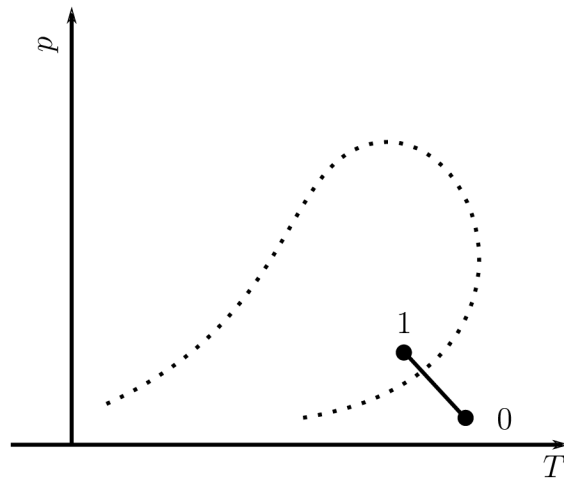
Algoritmus, který je implementován touto funkcí lze vysvětlit následovně. Zadáním bodu 0 a 1 se vymezí interval, na kterém se hledá bod křivky rosných bodů nebo křivky varu. Na obrázku 3.5 je znázorněn vyšetřovaný interval jako přímka mezi body 0 a 1. Také je zde čárkovaně znázorněna fázová obálka, která není dopředu známa. Poté se za pomoci metody půlení intervalu hledá taková teplota a tlak, pro kterou vrací funkce „K_var“ nebo „K_kon“ hodnotu blížící se 1. Graficky se tento bod limitně blíží průsečíku přímky 01 se skutečnou křivkou rosných bodů nebo křivkou varu.

Pokud je interval špatně odhadnut²⁹, funkce vrací chybové hlášení. Ve funkci se dále nachází rozvětvení, z důvodu použití stejné části kódu pro křivku syté kapaliny i pro křivku syté páry. Problematika správného odhadu intervalu řeší následující funkce „Krivka“.

Funkce ještě informuje o průběhu výpočtu. V případě, že je funkce volána z grafického rozhraní (sekce 3.5), tak funkce přímo vypočtený bod vykreslí do grafu. Pokud tomu tak není, tak funkce výsledný bod vypíše na příkazový řádek.

²⁹Interval je příliš velký nebo se řešení nenachází na vymezeném intervalu.

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ



Obrázek 3.5: Znárodnění intervalu 01, na kterém hledá funkce „Bod“ přibližný průsečík se skutečnou čárkovanou fázovou obálkou.

Funkce „Krivka“

Tato funkce zajišťuje konstrukci křivky rosných bodů nebo křivky varu. Stará se o vhodné odhadnuté intervaly 01 pro funkci „Bod“. Vstupem této funkce je

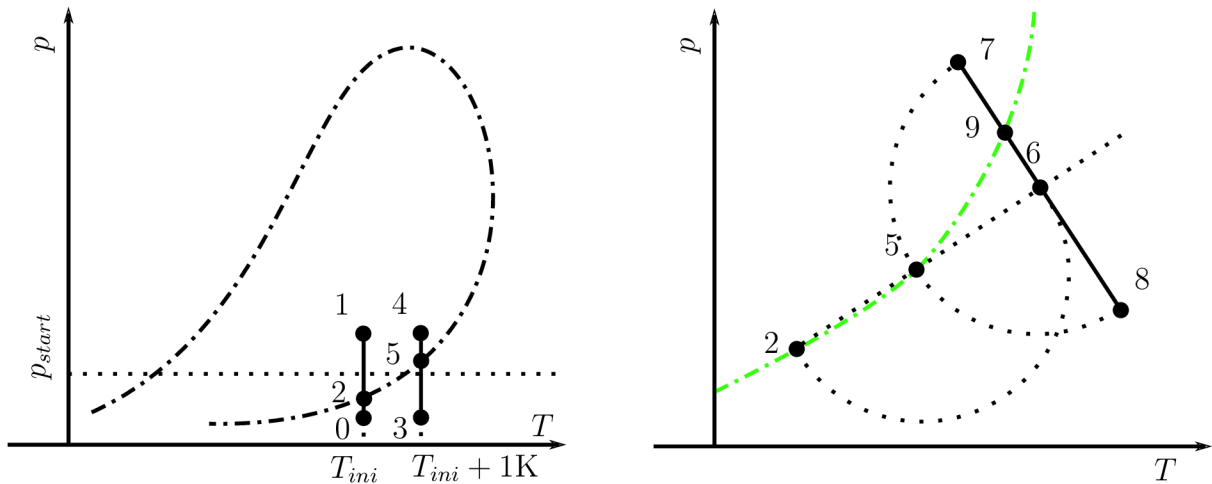
- p_{start} : počáteční odhad tlaku pro inicializaci,
- $interval$: poloviční velikost intervalu na kterém se hledá řešení,
- T_{odhad} : počáteční odhad teploty pro funkci „Inicializace“,
- $faze$: může být buď hodnota „kap“ nebo „para“.

Algoritmus, který funkce zastupuje, se dá vysvětlit obrázkem 3.6. Funkce si určí inicializační teplotu pro tlak p_{start} za pomoci funkce „Inicializace“. Následně se bod 0 stanoví jako $p_0 = p_{start} - interval$. Obdobně bod 1 jako $p_1 = p_{start} + interval$. Body 0 a 1 se dosadí do funkce „Bod“ a určí se bod 2, u kterého lze prohlásit, že na dané rozlišovací úrovni leží na skutečné fázové obálce. Následně se k bodům 0 a 1 přičte teplota o velikosti 1 K čímž vzniknou body 3 a 4 potřebné pro funkci „bod“, která stanoví bod 5. Další odhadování je sofistikovanější a vyžaduje určení alespoň prvních dvou bodů ležících na fázové obálce.

Na obrázku 3.6b lze vidět body 2 a 5 z obrázku 3.6a. Bod 6 vznikne rotací³⁰ bodu 2 o 180 ° kolem bodu 5. Body 7 a 8 vzniknou rotací bodu 5 o $\pm 90^\circ$ kolem bodu 6. Bod 9 opět vznikne za pomoci funkce „Bod“. Další body pro funkci „Bod“ se určují pouze za pomoci rotace.

Konstrukce fázové obálky se zastaví v okamžiku, kdy začne klesat počet iterací potřebný pro výpočet $\sum_i x_i''$ respektive $\sum_i x_i'$ u funkcí „K_var“ a „K_kon“. Pokud by výpočet nebyl ukončen, tak funkce „K_var“ a „K_kon“ začnou divergovat a zanesou do fázové obálky chybu. Z toho důvodu nejsou raději poslední 3 získané body zakresleny do diagramu.

³⁰Nejedná se o rotaci po kružnici, ale po elipse. Poměr hlavní a vedlejší osy byl nastaven tak, aby v souřadném systému s mezemi pro $T \in (130; 340)\text{K}$ a $p \in (0; 7000)\text{kPa}$ se rotace jevila jako rotace kolem kružnice.



(a) První 2 intervaly 01 a 34 na kterých se hledají body 2 a 5 za pomoci funkcí „K_var“ a „K_kon“.

(b) Způsob získávání dalších bodů za pomoci rotace. Zelenou čerchovanou čarou je znázorněna část skutečné fázové obálky.

Obrázek 3.6: Postup určení bodů funkcí „Krivka“.

Funkce „Diagram“

Tato funkce se stará o vykreslení celé fázové obálky. Nemá výstupy, avšak vstup je volitelný. Pokud je funkce zavolána z konzole Pythonu, tak zajistí vykreslení grafu do okna. Také se stará o vykreslení obálky v grafickém prostředí více v sekci 3.5.

Postup je následující. Nejdříve jsou určeny body křivky rosných bodů a poté i křivky varu. Následně vznikne graf, který lze vidět na obrázku 3.7. Modře je znázorněna křivka varu. Zeleně je znázorněna křivka rosných bodů. Červenou čárkovanou čarou je vyobrazena interpolovaná oblast, ve které začíná funkce „K_var“ nebo „K_kon“ divergovat. Interpolace je provedena funkcí `interpolate` z balíku `scipy` [47]. Taktéž se někde na interpolované křivce nachází kritický bod. Jediným volitelným vstupem je

`porovnaní` : vektor molárních zlomků, výchozí hodnota „None“.

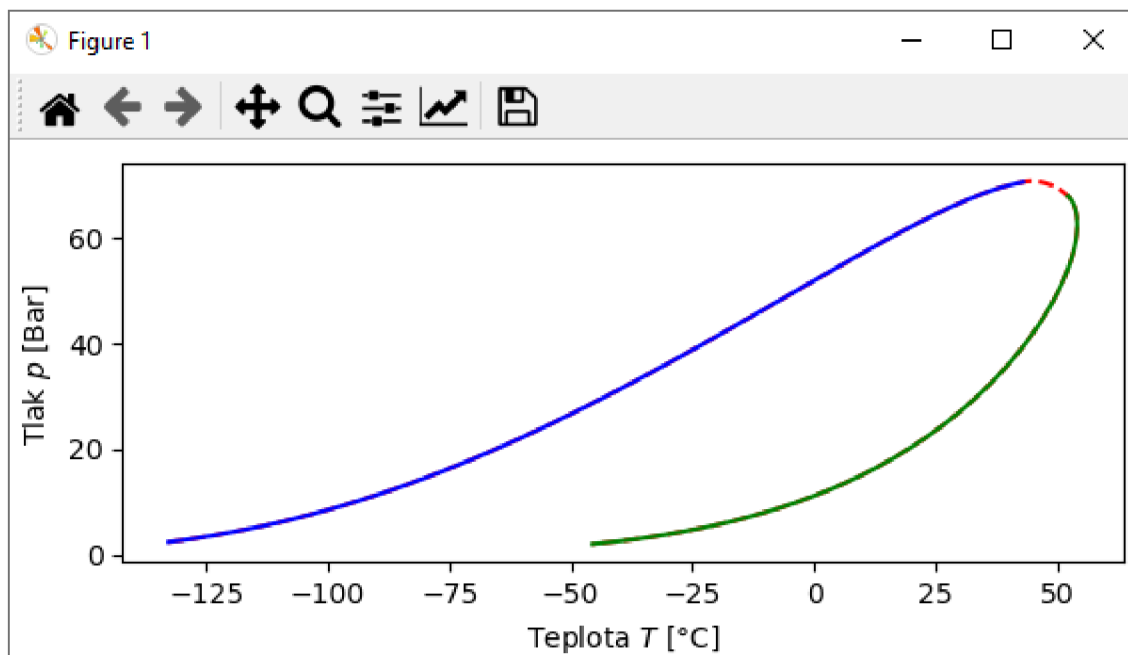
Volitelná vstupní proměnná „porovnaní“ vznikla pro případ, kdy do fázového diagramu je třeba zakreslit další body. To se může hodit v případě, kdy je třeba výslednou fázovou obálku porovnat s jiným výsledkem. Pokud taková situace nastane tak proměnná „porovnaní“ musí být zadávána v následujícím tvaru

$$\text{porovnaní} = \begin{pmatrix} T_0 & p_0 \\ T_1 & p_1 \\ \vdots & \vdots \\ T_x & p_x \end{pmatrix}.$$

Funkce „Vstup_j“ a „Vystup_j“

Tyto funkce vznikly za účelem zjednodušení zadávání jednotek. V Peng-Robinsonově rovnici se vyskytuje kritický tlak a teplota, tedy veličiny se svojí jednotkou. Je vhodné za-

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ



Obrázek 3.7: Okno s vykresleným diagramem, které lze považovat jako výstup funkce „Diagram“.

dávat veličiny jako tlak a teplotu ve stejných jednotkách v jakých jsou kritické veličiny. Pro modul „peng_robinson.py“ jsou kritické hodnoty s jednotkami

p : tlak [kPa],
 T : teplota [K].

Aby nebylo třeba si pamatovat jednotky při zadávání hodnot, tak byla zavedena funkce „vstup_j“.

Pokud se jako vstup zadá hodnota dané veličiny a její jednotka, tak se tato funkce sama postará o převod. Obvykle je funkce volána na začátku výpočtu. Po provedení výpočtu vyjdou výsledky v jednotkách shodných s kritickými veličinami. Pokud by výstupní jednotky byly nevyhovující, tak lze zavolat podobně nazvanou funkci „vystup_j“, která převede výsledek do potřebných jednotek. Funkce „vystup_j“ se obvykle volá na konci výpočtu. Vybranými jednotkami, které lze převádět jsou:

- MPa
- Pa
- Bar
- K
- °C

Pro názornost je zde příklad využití funkcí:

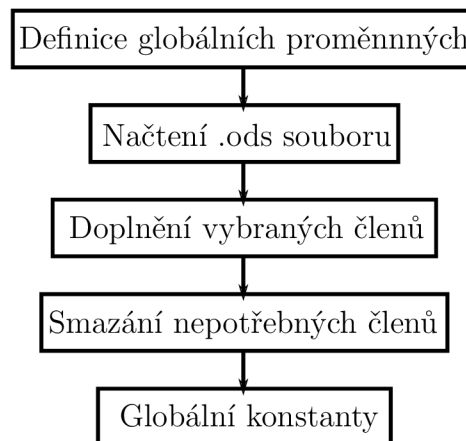
```
import peng_robinson as pr
tlak = pr.vstup_j(3, "Bar") # tlak = 300 kPa
# Vypocet
```

```
# ...
vysledna_teplota = 300 # K
# Konec vypoctu
teplota = pr.vystup_j(vysledna_teplota, "°C") # teplota = 26.85 °C
```

Do proměnné tlak se uloží hodnota 300 kPa, která je následně použita ve výpočtu. Po provedení výpočtu vyjde výsledná teplota například 300 K. Výsledek by bylo dobré znát ve °C. Proto se zavolá funkce „vystup_j“, která výsledek převede na 26,85 °C. Nevýhodou takto vytvořených dvou funkcí je možnost vzniku chyby, kdy se například mohou takto převádět K na Bar.

Funkce „nacteni“

Tato funkce načítá a upravuje potřebné konstanty jednotlivých složek směsi plynů. Funkce vznikla za účelem zjednodušení celého kódu a urychlení výpočtu. Jediným nutným vstupem je vektor molárních zlomků \bar{x} . Výstup funkce nemá, ale upravuje globální proměnné. Sled úkonů lze vidět na obrázku 3.8.



Obrázek 3.8: Struktura funkce „Nacteni“.

Nejdříve se deklarují globální proměnné. Poté se ze souboru „Peng.ods“ načtou hodnoty k_{ij} , ω , p_c , T_c a M . Některá data tvoří symetrické matice. V Peng-Robinsonově rovnici se jedná o člen k_{ij} , který je na obrázku 3.9. Nicméně v souboru „Peng.ods“ se vyskytují pouze horní trojúhelník matice k_{ij} . Proto funkce „nacteni“ doplní symetrickou část matice.

Pokud by byla nějaká složka vektoru \bar{x} nulová, tak se část hodnot načtené ze souboru „Peng.ods“ smaže. Způsob jakým se členy mažou lze vidět na obrázku 3.9. Tím se změní rozměr načtených hodnot a sníží se celkový počet prvků pole. Nižší počet prvků zkracuje výpočetní čas. Další výhodou je, že není potřeba zavádět dodatečné větvení programu v případě nulových složek vektoru \bar{x} . Kdyby byly některé složky vektoru \bar{x} nulové, mohlo by nastat dělení nulou. Taktéž by se mohla vnést do výpočtu chyba, kdy by interagovala³¹ nenulová složka vektoru \bar{x} s nulovou složkou vektoru \bar{x} , tedy neexistující složkou směsi plynů.

Nakonec funkce dopočítá globální konstanty jako κ a další, kde počet těchto konstant závisí na počtu složek směsi plynů, respektive na rozměru vektoru molárních zlomků \bar{x} .

³¹Ve stavové rovnici GERG by tento stav mohl nastat u rovnic v příloze A.5 na straně 81. V Peng-Robinsonově rovnici také nastává.

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ

x_j		Methan	Dusík	Oxid uhličitý	Ethan
		0,3	0	0,7	0
x_i	k_{ij}				
0,3		0	0,143	0,063	0,012
0		0,143	0	0,036	0,047
0,7		0,063	0,036	0	0,069
0		0,012	0,047	0,069	0

x_j		Methan	Oxid uhličitý
		0,3	0,7
x_i	k_{ij}		
0,3		0	0,063
0,7		0,063	0

Obrázek 3.9: Příklad smazání nepotřebných členů. Hodnoty k_{ij} jsou ilustrační a mohou se lišit od hodnot v souboru „Peng.ods“. Vlevo pole načtené ze souboru. Vpravo pole po odebrání nepotřebných členů. Všechny koeficienty vztahující se k nulovým molárním zlomkům jsou zahozeny.

Dalo by se namítnout, že by bylo vhodnější rovnou načíst potřebný počet konstant, než nejdříve načítat veškeré konstanty a posléze ty nepotřebné smazat. Nicméně bylo by to náročnější na implementaci. Také s nejistým výsledkem, neboť v Pythonu, ale i v jiných skriptovacích jazycích může nastat situace, kdy příliš časté volání funkce může značně zpomalit celkový výpočet. Navíc tato funkce se volá pouze jednou na počátku výpočtu. Má tedy nepatrný vliv na celkový čas výpočtu.

Veškeré vstupy do funkce „nacteni“ jsou

- \bar{x} : vektor molárních zlomků ,
- j_tlak_vs : zadání jednotky tlaku, možné jednotky jsou na straně 47,
: výchozí hodnota „MPa“ ,
- $j_teplota_vs$: zadání jednotky teploty, Možné jednotky jsou na straně 47,
: výchozí hodnota „K“ ,
- gui : informace zdali je funkce volána z GUI, Výchozí hodnota „False“ ,
- osy : jen pro gui, proměnná souřadného systému, výchozí hodnota „None“ ,
- $platno_vs$: jen pro gui proměnná plátina kam kreslit graf, výchozí hodnota „None“ ,
- $okno_vs$: jen pro gui proměnná okna kam kreslit graf, výchozí hodnota „None“ .

Posledních 6 vstupů funkce „nacteni“ vzniklo pro integraci do grafického rozhraní (viz. sekce 3.5). Tyto vstupní proměnné s výchozí hodnotou se nemusejí zadávat. Jedinou vstupní proměnnou, kterou funkce vyžaduje, je tedy vektor molárních zlomků \bar{x} .

3.4.2. Sada funkcí pro stavovou rovnici GERG-2008

Tato sada funkcí řeší stanovení fázového rozhraní za pomocí rovnice GERG. Seznam sady funkcí lze vidět v tabulce 3.2. Může se na první pohled zdát, že modul „GERG.py“ není tak obsáhlý jako „peng_robinson.py“, nicméně opak je pravdou. Vzniklý zdrojový kód obsahuje více jak 1500 řádků kódu. Dalším důvodem je fakt, že modul „GERG.py“ využívá některé funkce modulu „peng_robinson.py“.

Tabulka 3.2: Seznam funkcí modulu „GERG.py“.

Název	Popis
ar2o	Funkce umožňující export vypočtené matice do souboru „.ods“ v adresáři „tmp“.
p2rho_tecna	Funkce využívající metodu tečen pro stanovení hustoty při známé teplotě a tlaku.
p2rho	Funkce využívající metodu půlení intervalu pro stanovení hustoty při známé teplotě a tlaku.
objem	Funkce zahrnuje rovnice potřebné pro objemový algoritmus.
hustota	Funkce kombinující Peng-Robinsonovu rovnici se stavovou rovnicí GERG pro určení hustoty.
par_p_par_rho	Implementace rovnice parciální derivace tlaku podle hustoty.
nacteni	Funkce načítající potřebné konstanty stavové rovnice GERG.
diagram	Funkce tvořící fázovou obálku dané směsi.

Funkce „ar2o“

Funkce vznikla pro případ, kdy vypočtenou matici v Pythonu je třeba uložit na disk. Využívá se především v případech, ve kterých je potřeba sledovat změnu hodnot v průběhu výpočtu. Všechny soubory se průběžně ukládají do adresáře „tmp“ viz. obrázek 3.4 na straně 40. Funkce má 2 vstupy a to

promenna : proměnná matice, která se má uložit na disk,
jmeno : jméno souboru do kterého se má uložit hodnoty proměnné matice.

Funkce „p2rho_tecna“

Funkce iterativním výpočtem stanoví hustotu látky z tlaku a teploty. Vstupem funkce je

T : teplota,
 p : tlak,
 \bar{x} : vektor molárních zlomků,
 ρ_{odhad} : inicializační hustota iteračního výpočtu.

Výstupem je hustota. Funkce také průběžně vypisuje jednotlivé výsledky iteračního výpočtu.

Podstata funkce spočívá v aplikování metody tečen na rovnici 2.8 na straně 10. Metoda tečen vyžaduje znalost derivace této rovnice podle hustoty. Vyjádření této rovnice lze nalézt v příloze A.1 na straně 76. Následně je nutné znát redukované veličiny podle rovnic 2.42 a 2.43 na straně 18. Taktéž je nutné znát první a druhou derivaci Helmholtzovy volné energie podle hustoty. Tyto dvě derivace se nacházejí v příloze A.2 na straně 77.

3.4. VYTVOŘENÁ SADA FUNKCÍ

Funkce „p2rho“

Tato funkce má stejný účel jako předchozí funkce nicméně způsob, kterým se dostane k výsledku je odlišný. Na rozdíl od metody tečen je zde využita metoda půlení intervalů. Vstupem funkce je

T : teplota,
 p : tlak,
 \bar{x} : vektor molárních zlomků,
 ρ_{min} : minimální hodnota vyšetřovaného intervalu,
 ρ_{max} : maximální hodnota vyšetřovaného intervalu.

Výstupem poté je

ρ : výsledná hodnota hustoty,
 δ : redukovaná hustota,
 τ : redukovaná teplota,
 α_{δ}^T : Parciální derivace Helmholtzovy volné energie podle δ .

Pro metodu tečen nejsou potřeba všechny rovnice jako v předchozí funkci. Například derivace rovnice 2.8 podle hustoty se v této funkci vůbec nevyskytuje.

Funkce „Hustota“

Účel této funkce je stanovit hustotu při těchto vstupech

p : tlak,
 T : teplota,
 \bar{x} : vektor molárních zlomků,
 $faze$: může být buď hodnota „kap“ nebo „para“.

Nejdříve je volána funkce „hustota“ z modulu „peng_robinson.py“, která určí přibližné řešení hustoty. Poté je toto přibližné řešení zvětšeno a zároveň zmenšeno o 15%. Tím se určí vyšetřovaný interval pro funkci „p2rho“. Posléze je přibližné řešení zpřesněno za pomoci stavové rovnice GERG. Nakonec se provede kontrola, zdali je ve vypočtené hustotě parciální derivace kladná nebo záporná. Pokud by parciální derivace byla záporná, znamenalo by to, že stanovená hustota neodpovídá realitě [22, s. 158]. Nakonec funkce vrátí zpřesněnou hustotu nebo chybové hlášení o tom, že vypočtená hustota neodpovídá realitě.

Funkce „par_p_par_rho“

Jedná se o funkci implementující parciální derivaci tlaku podle hustoty na straně 76. Funkce je využívána při kontrole hustoty, jestli odpovídá fyzikálnímu řešení. Vstupem funkce je

δ : redukovaná hustota,
 τ : inverzní redukovaná teplota,
 T : teplota,
 \bar{x} : vektor molárních zlomků.

Výstupem posléze je číselná hodnota parciální derivace tlaku podle hustoty.

Funkce „Objem“

Tato funkce počítá členy potřebné pro objemový algoritmus. Vstupem funkce je

- T : teplota,
- V : objem,
- \bar{x} : vektor molárních zlomků,
- $faze$: může být buď hodnota „kap“ nebo „para“.

Poté si funkce přepočte hustotu jako

$$\rho = \frac{\sum_i^m M_i x_i}{V}. \quad (3.1)$$

Jakmile je známa hustota, tak nic nebrání tomu stanovit redukované veličiny a jejich derivace podle rovnic v tabulce A.5 na straně 81. Pak je možné určit redukovanou hustotu a teplotu. Po určení těchto dvou veličin je možné stanovit Helmholtzovu volnou energii a její derivace podle tabulek A.2 A.3 A.4 na stranách 77 až 79.

V podsekcí 2.2.6 bylo uvedeno, že jednotlivé binární směsi plynů byly řešeny za pomoci různých přístupů. Nicméně není třeba zavádět dodatečné větvení programu pro jednotlivé přístupy. Postačuje vhodně stanovit $K_{Polij,k}$, $K_{Expj,k}$ tak, aby se část programu v cyklu neprovedla. Například cyklus mezemi od 0 do 0 se poté vůbec neprovede. Díky tomu se část programu vůbec nevykoná což šetří čas. Navíc je zdrojový kód stejný jako u přístupů využívající směšovací funkci.

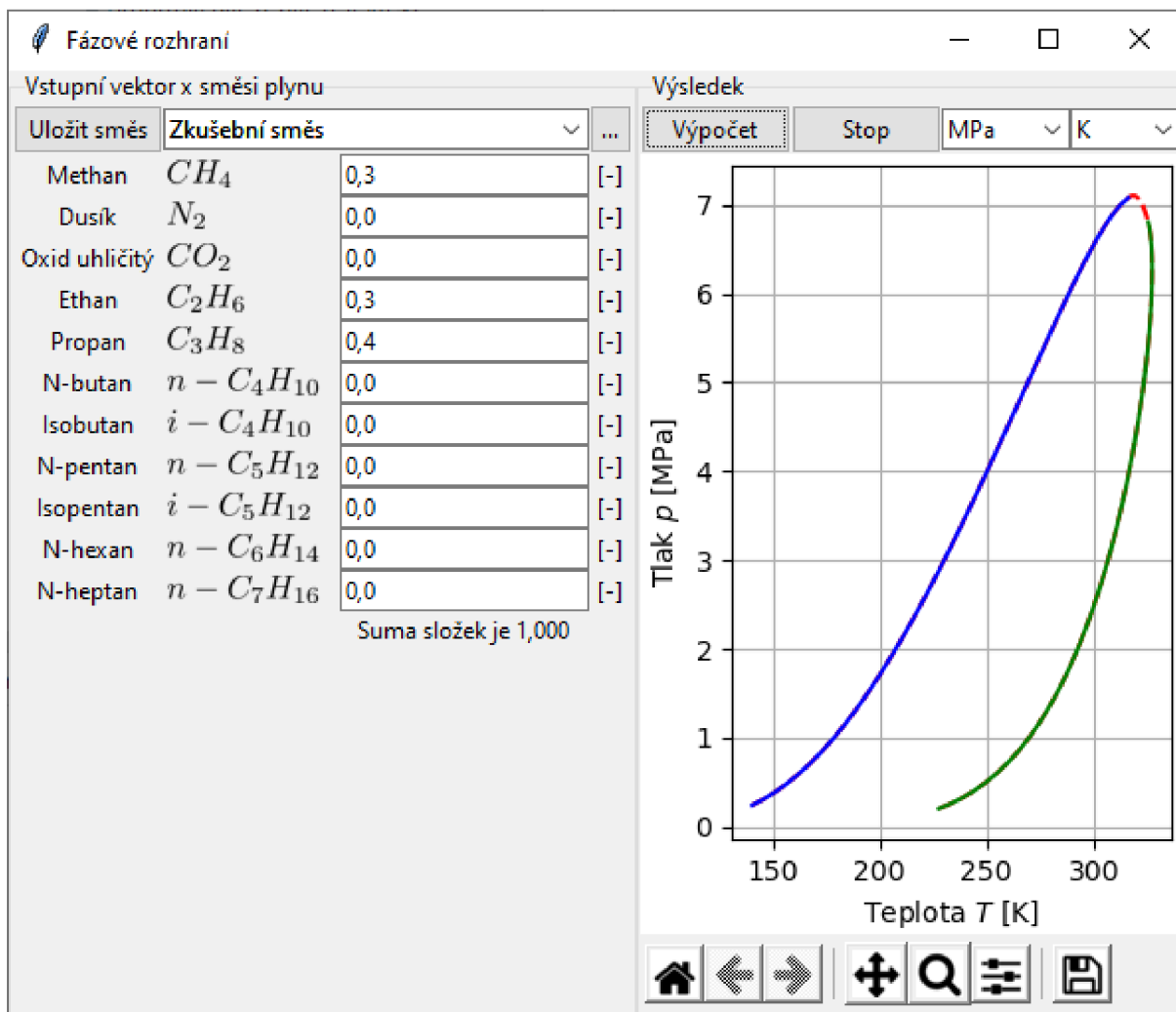
Nakonec se určí výstupní veličiny. Ty lze stanovit rovnicemi v tabulce A.6. Funkce nakonec vrací tyto hodnoty

$$\begin{aligned} & \ln \frac{f_i}{n_i}, \\ \psi_{iT} &= \left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial T} \right)_{V, \bar{n}}, \\ \psi_{iV} &= \left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial V} \right)_{T, \bar{n}}, \\ \psi_{ij} &= \left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial n_j} \right)_{T, V}, \\ p, \\ \pi_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \bar{n}}, \\ \pi_v &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, \bar{n}}. \end{aligned}$$

Funkce „Nactení“

Tato funkce vznikla ze stejného důvodu jako funkce „Nactení“ v modulu „peng_robinson.py“. Avšak je upravena pro stavovou rovnici GERG. Vstupem je pouze \bar{x} vektor molárních zlomků.

3.5. GRAFICKÉ ROZHRAŇÍ



Obrázek 3.10: Vytvořené grafické rozhraní.

Funkce „Diagram“

Na rozdíl od stejnojmenné funkce v modulu „peng_robinson.py“ tato funkce se nestará pouze o vykreslení grafu, ale tato funkce si sama zavolá funkci „Inicializace“ z modulu „peng_robinson.py“. Také je ve funkci „Diagram“ implementován objemový algoritmus podle podsekcce 2.6.2. Určují se zde matice \mathbf{X} , \mathbf{J} a \mathbf{F} . Také se zde využívá funkce „Objem“ zvláště pro kapalnou a zvláště pro plynnou složku látky. V průběhu výpočtu funkce také vypisuje výsledky matice \mathbf{X} , teploty a objemu plynné i kapalně části látky na příkazový řádek.

3.5. Grafické rozhraní

Používání vytvořené sady funkcí nemusí být vždy pohodlné z příkazové řádky. Taktéž mohou vzniknout chyby při vstupu. Například u molárního vektoru \bar{x} je nutno dodržovat pořadí zadávaných složek směsi plynů. To znamená, že methan musí být vždy první složkou vektoru \bar{x} . Aby nebylo nutné zjišťovat, co a jak zadávat, tak bylo vytvořeno grafické rozhraní pro modul „peng_robinson.py“ vyobrazené na obrázku 3.10, které se těmto problémům snaží zamezit.

Vytvořené okno je rozděleno na dvě části. V levé části je možno zadat směs plynů, pro kterou se má stanovit fázová obálka. Zadanou směs je možné uložit tak, že při dalším zapnutí programu lze uloženou směs načíst. Na obrázku 3.10 je načtena směs s názvem „Zkušební směs“. Uložené směsi lze také mazat po kliknutí na tlačítko „...“.

Jakmile je zadána směs plynů, tak je možné spustit výpočet stisknutím tlačítka „Výpočet“. Před zahájením výpočtu je však možné si vybrat jednotky tlaku a teploty. Zahájený výpočet lze předčasně zastavit stisknutím tlačítka „stop“.

Po úspěšném stanovení fázové obálky směsi za pomoci Peng-Robinsonovy rovnice lze využít lištu vpravo dole. Nachází se zde tlačítka pro posuv a zoom. Dále je možné výsledný obrázek uložit po stisknutí tlačítka s disketou.

Toto grafické rozhraní bylo vytvořeno za pomoci knihovny Tkinter [53]. Vykreslování grafu a spodní lišta byla integrována z knihovny Matplotlib [30].

3.6. Návod jak zprovoznit vytvořený program

Jak bylo zmíněno v sekci 3.3, pro instalaci všech knihoven Pythonu byl v této práci využit systém balíků Conda. V případě, že by kdokoliv potřeboval vytvořenou sadu funkcí použít, tak je doporučeno se držet³² tohoto systému balíků. Není nutné instalovat celé prostředí Anaconda. Postačí pouze Miniconda. V [4] jsou k dispozici instalátory pro platformy Linux, Windows a macOS.

Po úspěšné instalaci lze Minicondu ovládat za pomoci terminálu s názvem „Anaconda Prompt“. Do tohoto terminálu se zadá příkaz:

```
conda create --name Fazove python=3.8 numpy=1.19 pandas matplotlib scipy
```

který vytvoří nové virtuální prostředí s názvem „Fazove“. Zároveň se tímto příkazem nainstaluje většina potřebných balíků nutné pro běh programu. Dále je nutné vytvořené virtuální prostředí aktivovat. To lze provést příkazem:

```
conda activate Fazove
```

Dále je třeba doinstalovat balík „odfpy“ příkazem:

```
conda install -c conda-forge odfpy
```

Tím se nainstalují veškeré balíky.

Pro uživatele operačního systému Windows³³ je zde příklad, jak spustit grafické rozhraní ze sekce 3.5 v případě, že je adresář „Fazove_rozhrani“ ze sekce 3.4 umístěn na ploše. Do „Anaconda Prompt“ ve kterém je aktivované prostředí „Fazove“ se zadá příkaz:

```
cd Desktop\Fazove_rozhrani
```

Tímto příkazem se vstoupí do adresáře „Fazove_rozhrani“. Grafické rozhraní jde spustit příkazem:

```
python GUI.py
```

³²Samozřejmě by neměl být problém nainstalovat čistý Python a za pomoci systému balíků „pip“ doinstalovat potřebné knihovny.

³³Pro ostatní platformy je postup analogický. U ostatních platform se liší umístění adresáře s plochou.

3.6. NÁVOD JAK ZPROVOZNIT VYTVOŘENÝ PROGRAM

V případě, že by se tímto způsobem grafické rozhraní neotevřelo, tak uživatelé Windows mají možnost si stáhnout z

<https://drive.google.com/drive/folders/17YF2vYhwXKsQx-G-FmFKm7LK0wznX3jo?usp=sharing>

adresář s názvem „Fázové rozhraní“, který obsahuje celý interpret Pythonu se všemi potřebnými knihovnamy. Adresář vznikl za pomoci nástroje Pyinstaller [5]. V tomto adresáři stačí poklepat na „GUI.exe“ a tím by se mělo otevřít grafické rozhraní.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Stavová rovnice GERG

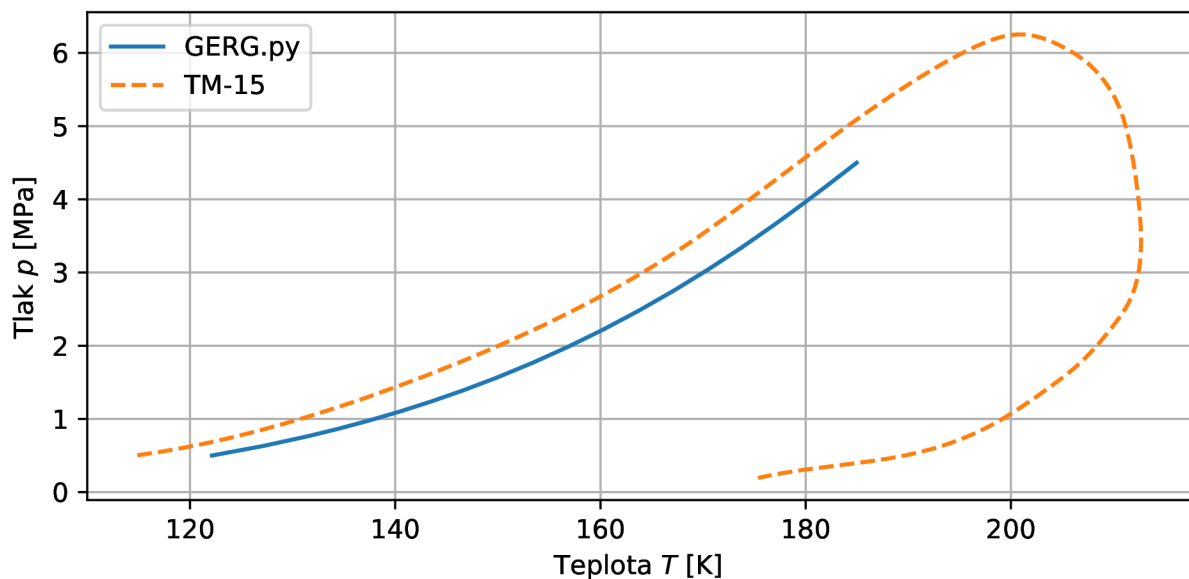
4.1.1. Kontrola fázové obálky

Pro plyn GU1, jehož složení je uvedeno v tabulce 4.1, byl proveden výpočet za pomoci funkce „Diagram“ v modulu „GERG.py“. Výsledek lze vidět na obrázku 4.1 modrou plnou čarou. Dále je zde čárkovanou oranžovou čarou fázová obálka stejného plynu GU1 vypočítanou autory stavové rovnice GERG.

Již u nízkých teplot se funkce „Diagram“ trochu liší od výsledku autorů rovnice GERG (TM-15). Tato odchylka by se snad ještě dala považovat jako nepodstatná, jelikož i fázová obálka TM-15 může být zatížena chybou, protože tato křivka byla odečtena z obrázku. Avšak jakmile se výpočet za pomoci funkce „Diagram“ začne blížit vyšším tlakům a teplotám, tak se postup výpočtu značně zpomalí a prakticky se zastaví, protože automatický algoritmus (podsekcce 2.6.3) určí malý výpočetní krok, z důvodu zabránění divergence. Při tom se funkce „Diagram“ začne vzdalovat od řešení autorů stavové rovnice GERG.

Pokud je výpočet inicializován z druhé strany ³⁴, funkce „Diagram“ začne divergovat ihned po inicializaci. Tuto křivku se nepovedlo stanovit.

Funkce „Diagram“ nepočítá fázovou obálku korektně a nejspíše je někde chyba. Proto jsou v následujících podsekcích porovnány některé mezivýsledky modulu „GERG.py“. Hodnoty pro modrou křivku generuje skript „Pouziti_GERG.py“.



Obrázek 4.1: Porovnání fázové obálky plynu GU1 z modulu „GERG.py“ s TM15 [22, s. 148].

4.1.2. Kontrola jednofázových vlastností

Pro určení jednofázových vlastností stavové rovnice GERG existuje norma ISO 20765-2 [8]. V této normě se nachází zkušební směs „Plyn 1“ se složením uvedeným v tabulce 4.1.

³⁴Tedy na křivce rosných bodů.

4.1. STAVOVÁ ROVNICE GERG

Tabulka 4.1: Složení vybraných směsí plynů.

Složka	Plyn 1 [8, s. 57]	GU1 [22, s. 149]
Metan	0,796	0,814410
Dusík	0,100	0,134650
Oxid uhličitý	0,010	0,009850
Etan	0,057	0,033000
Propan	0,020	0,006050
N-butan	0,005	0,001040
Isobutan	0,005	0,001000
N-pentan	0,002	0
Isopentan	0,001	0
N-hexan	0,001	0
N-heptan	0,001	0
N-oktan	0,001	0

Také se zde nachází výsledky hustoty pro různé teploty a tlaky, které jsou znázorněny v tabulce 4.2. Hodnoty podle normy jsou shodné s výstupem skriptu „Kontrola_ISO.py“ nacházející se v příloženém archivu viz. obrázek 3.4 na straně 40. Z toho se dá usoudit, že jednofázové vlastnosti jsou počítány korektně.

Tabulka 4.2: Kontrolní hodnoty podle [8, s. 57, 58].

T [K]	p [MPa]	ρ [kg/m ³]
180,0	10,0	389,18
220,0	10,0	267,65
200,0	20,0	380,27
250,0	20,0	283,04
305,0	3,0	24,835
350,0	10,0	74,667

4.1.3. Kontrola dvoufázových vlastností

Dvoufázovými vlastnostmi by se měla zabývat norma ISO 20765-3. Bohužel v [7, s. iv] nebo v [17] se uvádí, že tato norma doposud nebyla vydána. Jediné, co je k dispozici pro kontrolu dvoufázových vlastností rovnice GERG, jsou tedy kontrolní rovnice dle [22, s. 125-126, 146] v následujícím tvaru:

$$\sum_{i=1}^N n_i \ln \varphi_i = n [\alpha^r + \delta\alpha_\delta^r - \ln(1 + \delta\alpha_\delta^r)], \quad (4.1)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} = -\frac{n}{T} [\delta\alpha_\delta^r + \tau\alpha_\tau^r], \quad (4.2)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial p} \right)_{T, n} = \frac{n(Z-1)}{p} = \frac{n}{p} \delta\alpha_\delta^r, \quad (4.3)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_j} \right)_{T,p} = 0, \text{ pro všechna } j, \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_j} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_j}{\partial n_i} \right)_{T,p}, \text{ pro všechna } i \text{ a } j, \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = -RT \left(\frac{\partial \ln (f_i/n_i)}{\partial V} \right)_{T,\bar{n}}. \quad (4.6)$$

Pro plyn GU1 (tabulka 4.1) při teplotě $T = 185,69$ K a objemu $V = 385,32$ dm³ vychází rozdíl levé a pravé strany rovnice 4.1

$$\Delta = -8,33 \cdot 10^{-16}. \quad (4.7)$$

Obdobně kontrola podle rovnice 4.2 vychází následovně

$$\Delta = 5,20 \cdot 10^{-17}. \quad (4.8)$$

Parciální derivace fugacity podle tlaku se v objemovém algoritmu nevyskytuje³⁵. Rovnice 4.3 nemá smysl pro objemový algoritmus. Namísto toho je zde rovnice 4.6, kde rozdíl levé a pravé strany je roven

$$\Delta_i = \begin{pmatrix} -1,11 \cdot 10^{-16} \\ 4,44 \cdot 10^{-16} \\ 1,33 \cdot 10^{-15} \\ 8,88 \cdot 10^{-16} \\ -8,88 \cdot 10^{-16} \\ -1,78 \cdot 10^{-15} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Pro rovnici 4.4 by v ideálním případě mělo platit, že všechny její členy jsou nulové. Reálně členy vycházejí následovně

$$\Delta_j = \begin{pmatrix} -4,32 \cdot 10^{-16} \\ 3,14 \cdot 10^{-15} \\ -5,17 \cdot 10^{-15} \\ -7,91 \cdot 10^{-15} \\ -1,40 \cdot 10^{-14} \\ -1,38 \cdot 10^{-14} \\ -1,82 \cdot 10^{-14} \end{pmatrix}^T. \quad (4.10)$$

Kontrolní rovnice 4.5 vyjadřuje, že matice parciálních derivací fugacit musí být symetrická. Vypočítaný rozdíl levé a pravé strany rovnice 4.5 lze nalézt v rovnici A.42 na straně 86. Všechny tyto kontrolní výsledky lze reprodukovat spuštěním skriptu „Kontrola_objem.py“. Po spuštění skriptu zapíše kontrolní hodnoty do souborů „.ods“ v adresáři „Tmp“.

Rozdíl levých a pravých stran kontrolních rovnic je malý. Jelikož u výpočetní techniky vzniká zaokrouhlovací chyba, která se postupným sčítáním a násobením kumuluje, tak lze považovat tuto chybu jako nepodstatnou. Ve stavové rovnici GERG se sčítá mnoho členů. Například v rovnici 2.22 nebo 2.34, případně v jejich derivacích uvedených v příloze A.1.

Z těchto výsledků se dá usoudit, že funkce „Objem“³⁶ počítá hodnoty pro objemový algoritmus s bezvýznamnou chybou.

³⁵V Pythonu byl implementován pouze objemový algoritmus.

³⁶Funkce „Objem“ je nejrozsáhlejší funkce a vyskytuje se ve funkci „Diagram“ a zahrnuje převážnou část rovnic uvedených v příloze A.1.

4.1. STAVOVÁ ROVNICE GERG

4.1.4. Matice soustavy rovnic

Nabízí se otázka, zdali nejsou špatně složeny matice pro objemový algoritmus podle podsektce 2.6.2 na straně 30. Především v matici \mathbf{J} by se mohla vyskytnout chyba³⁷, jelikož tato matice se skládá z mnoha členů. Bohužel k sestavení matic se nepovedlo dohledat žádná kontrolní data.

Nicméně u soustavy rovnic lze ještě ověřit podmíněnost matice \mathbf{J} . V průběhu výpočtu se podmíněnost matice mění z řádu 10^6 až do 10^{10} . Matice \mathbf{J} je tedy velice špatně podmíněna.

Ze špatně podmíněné matice plyne, že i nepatrná zaokrouhlovací chyba může zapříčinit velkou změnu ve výsledku. Podsektce 4.1.3 dokazuje, že určitá zaokrouhlovací chyba vzniká. Otázkou však zůstává, zdali zaokrouhlovací chyba tak nepatrné velikosti může způsobit takový rozdíl ve výsledku uvedeném na obrázku 4.1.

4.1.5. Iterativní výpočet hustoty

Další komplikace, která nastává u stavové rovnice GERG, je vyjádření hustoty plynu při známé teplotě a tlaku. Hustotu plynné a kapalně fáze je třeba znát pro inicializaci objemového algoritmu. Předpis rovnice GERG je vyjádřen rovnicí 2.8 na straně 10. Rovnice je explicitně vyjádřena pro tlak nikoliv pro hustotu. Nabízejí se dvě možnosti jak postupovat. První možností je z rovnice 2.8 analyticky vyjádřit hustotu. Nicméně kvůli složitému předpisu rovnice GERG je tato možnost asi neuskutečnitelná.

Druhou možností je rovnici řešit numericky. Na rovnici GERG byly aplikovány dvě numerické metody a to metoda tečen (sekce 2.4.1) a metoda půlení intervalu (sekce 2.4.2). Nakonec se ukázalo, že vhodnější je metoda půlení intervalu, protože překvapivě rychleji konverguje k řešení. Další výhodou této metody je jednoznačné určení chyby, se kterou metoda určila výsledek.

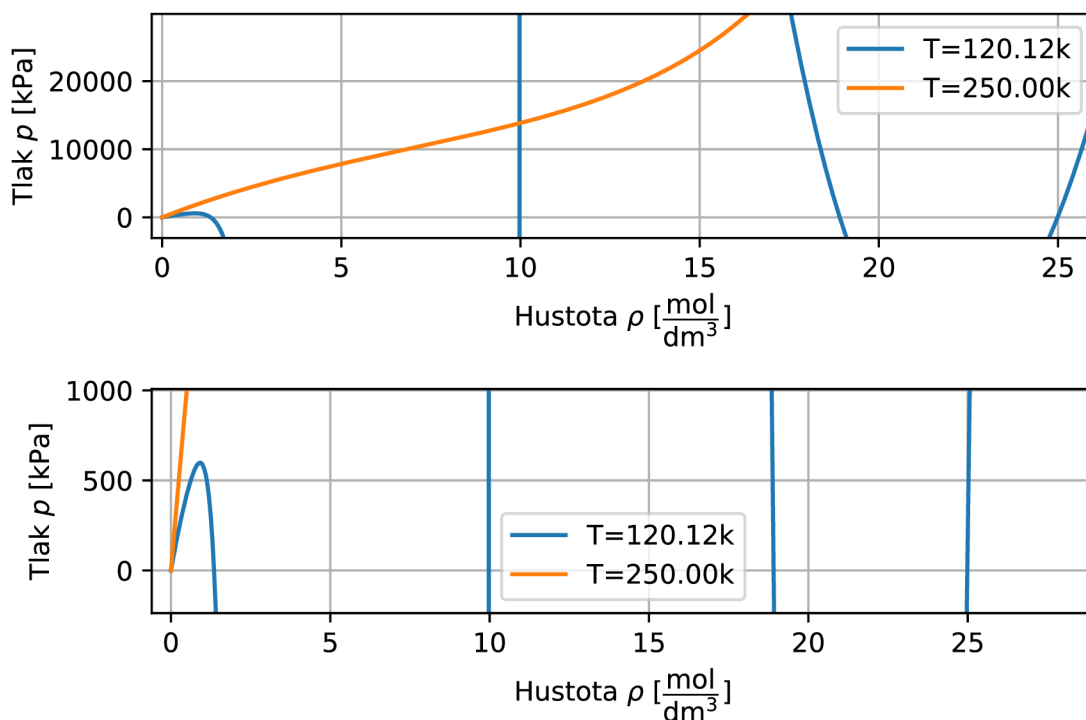
Naproti tomu metoda tečen dlouho konvergovala pro stanovení hustoty kapalně fáze. Je potřeba přes 300 iterací. Při určování hustoty plynně fáze metoda v některých případech dokonce divergovala. Důvod divergence lze vysvětlit situací, kterou nejlépe vystihuje obrázek 2.8b na straně 23.

Nicméně numerickým řešením rovnice 2.8 úskalí stavové rovnice GERG nekončí, protože tato rovnice má pro některé teploty a tlaky více řešení. Tento jev je v podstatě žádoucí, protože i v reálném světě nastává situace, kdy při stejném tlaku a teplotě vedle sebe existují různé fáze dané látky s odlišnými hustotami. Avšak ne všechny kořeny rovnice GERG odpovídají realitě. Na obrázku 4.2 lze vidět, že pro plyn GU1 o teplotě 250 K a tlaku 500 kPa má rovnice GERG pouze jedno řešení. Naproti tomu pro stejný plyn o teplotě 120 K a tlaku 500 kPa existuje celkem 5 kořenů. Avšak, který kořen se vztahuje k plynné fázi, který kořen se vztahuje ke kapalně fázi a které kořeny nejsou řešením?

V [22, s. 162] se doporučuje předběžně vypočítat hustotu za pomoci Peng-Robinsonovy rovnice³⁸. Z toho plyne, že rovnici GERG nelze použít samostatně, nýbrž je potřeba znát předběžný výsledek hustoty, který je stanoven jednodušší stavovou rovnicí a následně musí být výsledek zpřesněn rovnicí GERG.

³⁷Více o matici \mathbf{J} na straně 32.

³⁸Peng-Robinsonova a ostatní kubické stavové rovnice mají tři řešení, kde nejmenší hustota se vztahuje k plynné fázi, největší hustota se vztahuje ke kapalně fázi a prostřední hustota není řešením fyzikálního problému [56, kapitola 4 s. 2].



Obrázek 4.2: Průběh tlaku podle rovnice 2.8 v závislosti na hustotě pro plyn GU1 při teplotě 120 K a 250 K. Jeden průběh pro dvě odlišná měřítka osy tlaku.

4.2. Peng-Robinsonova stavová rovnice

4.2.1. Ověření Peng-Robinsonovy rovnice

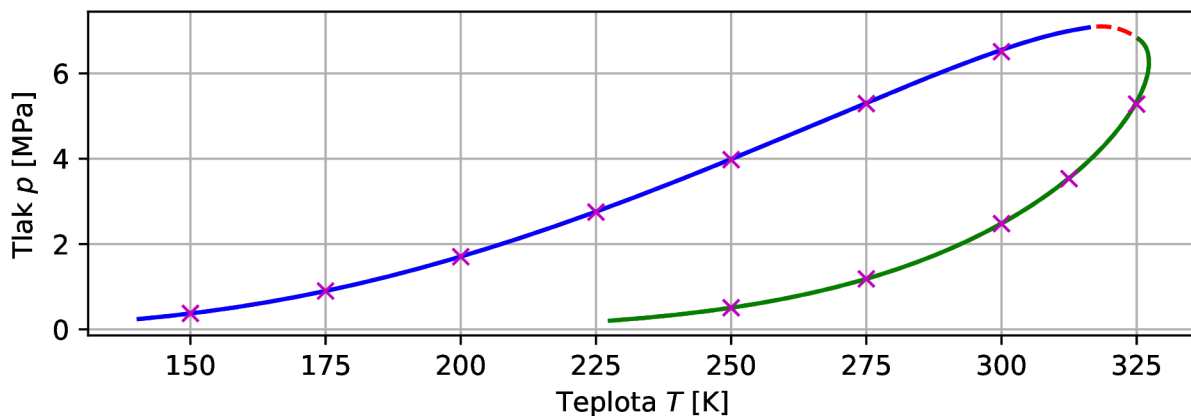
Kontrola modulu „peng_robinson.py“ byla provedena na zkušební směsi se složením uvedeným v tabulce 4.3. Fázová obálka stanovená za pomoci modulu „peng_robinson.py“ je vyobrazena na obrázku 4.3. Dále na tomto obrázku jsou purpurové křížky, které představují body varu a kondenzace zkušební směsi stanovené za pomoci nástrojů uvedených v [44].

Jak modul „peng_robinson.py“, tak metoda uvedená v [44] používají Peng-Robinsonovu rovnici. Teoreticky by výsledky měly být identické. Nicméně obě metody se částečně liší v numerickém řešení a mají jiné konvergenční kritéria. Proto výsledek nebude nikdy naprosto identický. Obrázek 4.3 však dokládá, že rozdíl je nepodstatný. Největší a zároveň téměř nerozpoznatelný rozdíl se nachází u dvou bodů nejbližších kritickému bodu. Výsledek je možné reprodukovat spuštěním skriptu „Overeni_peng.py“.

Tabulka 4.3: Složení zkušební směsi plynů.

Složka	Zkušební směs
Metan	0,3
Etan	0,3
Propan	0,4

4.2. PENG-ROBINSONOVA STAVOVÁ ROVNICE



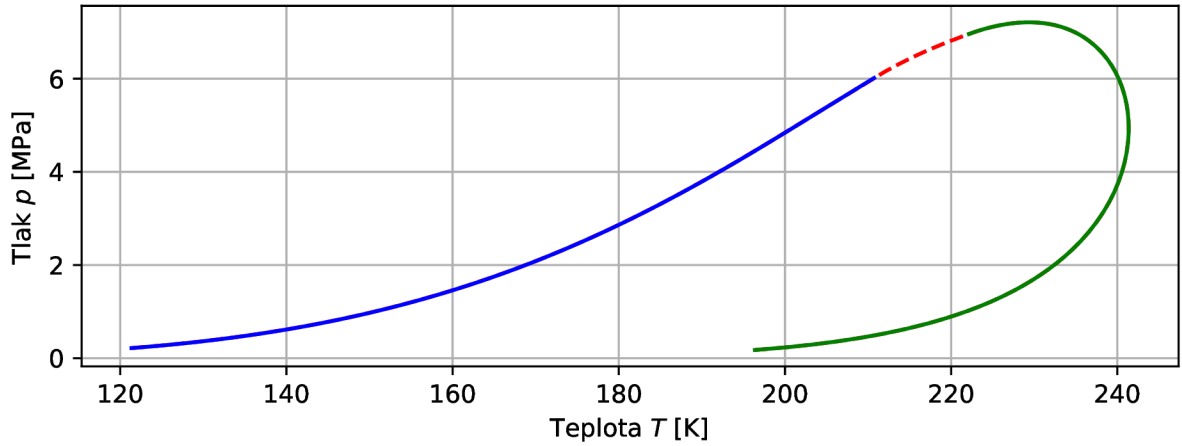
Obrázek 4.3: Fázové rozhraní zkušební směsi určené za pomoci Peng-Robinsonovy rovnice. Plnou a čárkovanou čarou obálka stanovená modulem „peng_robinson.py“. Křížky jsou body stanoveny za pomoci nástrojů uvedených v [44].

4.2.2. Směsi zemního plynu

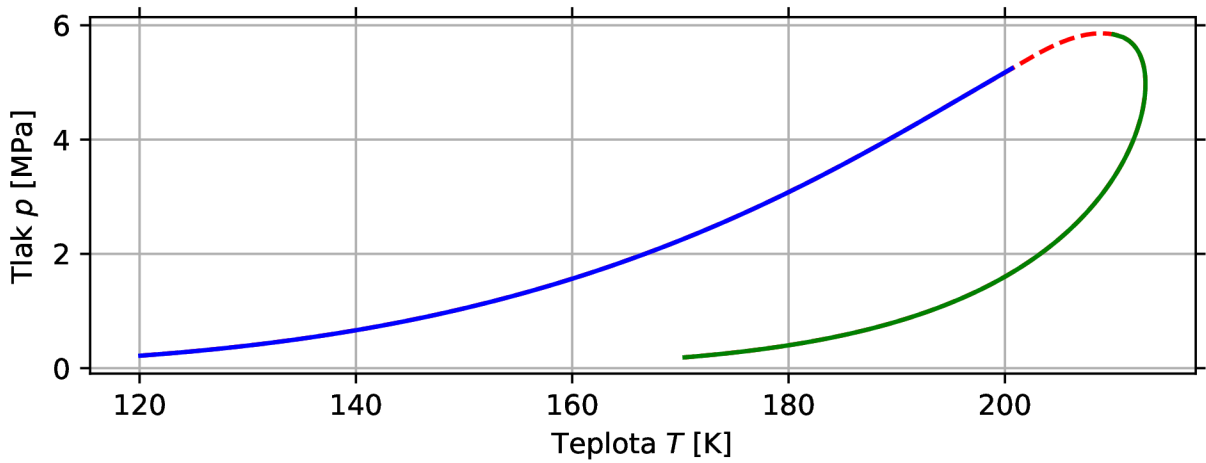
S pomocí grafického rozhraní, které je uvedeno v podsekcí 3.5, se dá snadno zadat vyšetřovaná směs. Pro názornost bylo stanoveno několik $p - T$ diagramů zemního plynu pocházející z různých ložisek. Složení a původ jednotlivých směsí se nachází v tabulce 4.4. Následně na obrázcích 4.4 až 4.8 lze vidět různé fázové obálky vygenerované vytvořeným programem.

Tabulka 4.4: Různá složení zemních plynů podle původu.

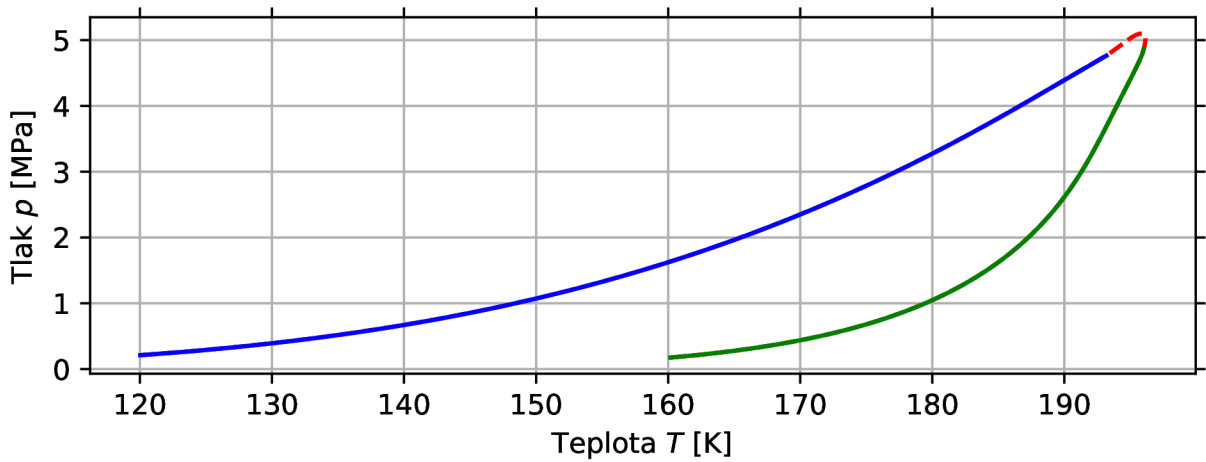
Složka	Alžírsko [28]	Sand Diego [28]	Jižní Morava [14]	Ekofisk (Norsko) [14]	Urengoy (Rusko) [21]
Metan	0,8698	0,92	0,977	0,858	0,8644
Dusík	0,0071	0,01	0,006	0,0096	0,011
Oxid uhličitý	-	-	-	0,015	0,0012
Etan	0,0935	0,06	0,012	0,0849	0,062
Propan	0,0233	0,01	0,005	0,023	0,034
Butan	0,0063	-	-	0,007	0,0198
Pentan	-	-	-	0,0025	0,0076



Obrázek 4.4: Fázové rozhraní zemního plynu z Alžírsko.

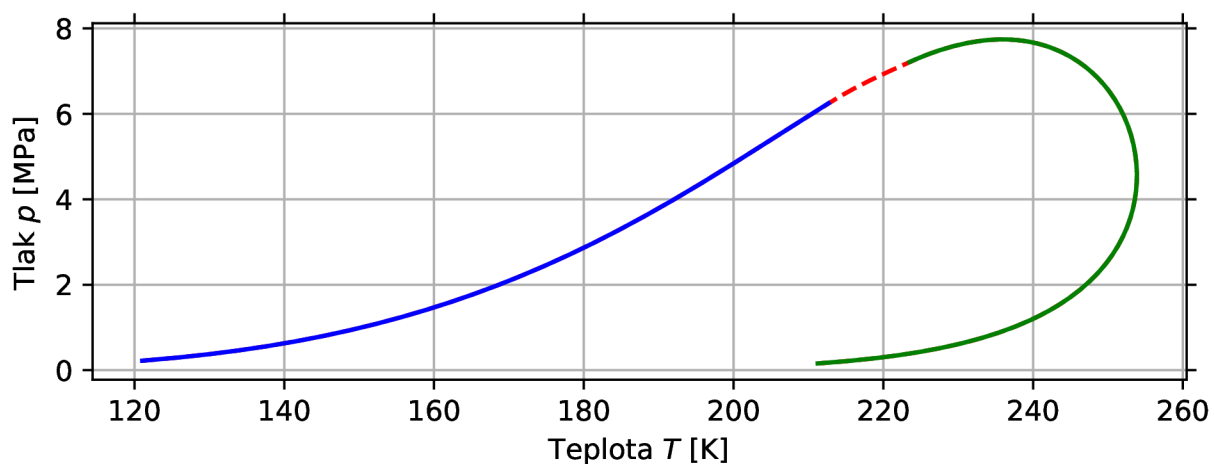


Obrázek 4.5: Fázové rozhraní zemního plynu ze Sand Diego.

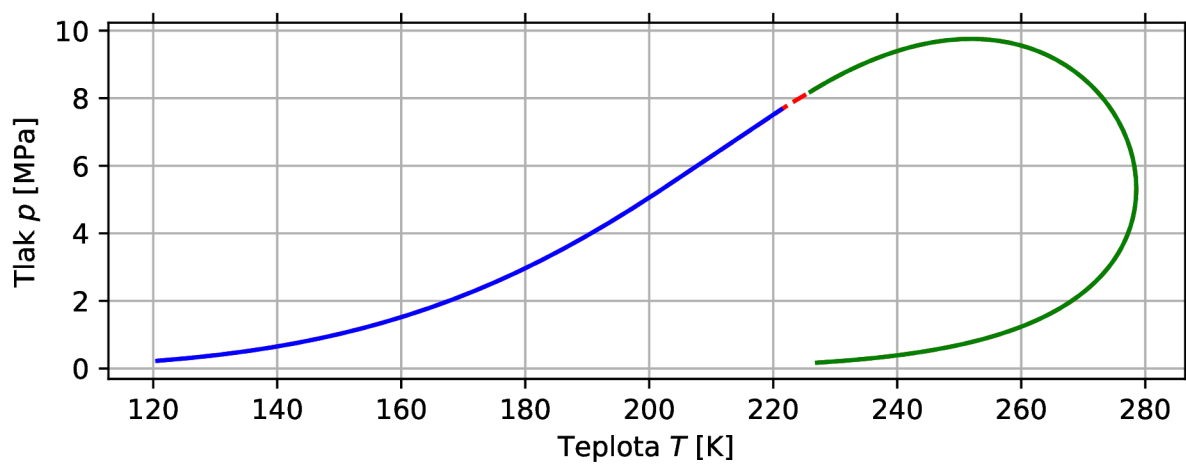


Obrázek 4.6: Fázové rozhraní zemního plynu z jižní Moravy.

4.2. PENG-ROBINSONOVA STAVOVÁ ROVNICE



Obrázek 4.7: Fázové rozhraní zemního plynu z ropného pole Ekofisk v norské části Severního moře.



Obrázek 4.8: Fázové rozhraní zemního plynu z Urengoyského pole zemního plynu v Rusku.

4.3. Porovnání Peng-Robinsonovy rovnice a rovnice GERG

I přestože se fázovou obálku nepovedlo stanovit za pomoci rovnice GERG, nabízí se otázka, jak se Peng-Robinsonova stavová rovnice liší od stavové rovnice GERG. Podle podsekcce 4.1.2 se zdá, že modul „GERG.py“ správně stanovuje hustotu. Stejně hodnoty byly použity i pro modul „peng_robinson.py“. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.5 i s relativní chybou vztaženou k hustotě stanovené za pomoci modulu „GERG.py“.

Tabulka 4.5: Porovnání hustoty stanovené za pomoci Peng-Robinsonovy rovnice a rovnice GERG.

T [K]	p [MPa]	ρ_{GERG} [kg/m ³]	ρ_{PR} [kg/m ³]	Odchylka [%]
180,0	10,0	389,18	421,61	8,3
220,0	10,0	267,65	270,98	1,2
200,0	20,0	380,27	413,10	8,6
250,0	20,0	283,04	293,41	3,7
305,0	3,0	24,835	25,179	1,4
350,0	10,0	74,667	76,291	2,2

Pro Plyn 1 (tabulka 4.1) při podmínkách uvedených v tabulce 4.5 se rozdíl mezi Peng-Robinsonovou rovnicí a rovnicí GERG pohybuje od 1,2 % až skoro do 9 %. V [22, s. 191] se uvádí, že nejistota stavové rovnice GERG pro hustotu je do 1 %. Lze tedy vidět, že Peng-Robinsonova rovnice je méně přesná.

5. Závěr

Bohužel se nepovedlo stanovit fázové rozhraní za pomoci stavové rovnice GERG. Neznačená to však, že by modul „GERG.py“ byl zcela špatně a k ničemu. Stavová rovnice jako taková se zdá být implementována v Pythonu správně a vrací korektní hodnoty, neboť výsledky (podsekce 4.1.2) získané z modulu „GERG.py“ se shodují s normou ISO 20765-2 [8].

Z toho lze usoudit, že problém bude někde v algoritmu pro stanovení fázové obálky. Algoritmus je dosti rozsáhlý a vyžaduje mnoho rovnic v ne příliš jednoduchém tvaru. Předpisy těchto rovnic lze nalézt v příloze A.1. Problematikou stanovení fázového rozhraní by se mimo [22] měla také zabývat norma ISO 20765-3. Tato norma však doposud nevyšla. V [22] jsou sice popsány způsoby jak částečně ověřit algoritmus, nicméně i poté modul „GERG.py“ nevracel korektní výsledky. Výsledky modulu „GERG.py“ byly dále konzultovány s vedoucím práce, nicméně ani poté se nic podezřelého neobjevilo.

Dále kvůli složitému předpisu stavová rovnice GERG v některých případech může mít více řešení (obr. 4.2 s. 60) a je obtížné stanovit řešení, odpovídající realitě. Proto je nutné mít ke stavové rovnici GERG ještě nějakou jednodušší rovnici, jejíž nepřesné výsledky jsou dále zpřesněny stavovou rovnicí GERG. V této práci byla použita jako jednodušší rovnice Peng-Robinsonova stavová rovnice.

Po neúspěšném pokusu stanovit fázové rozhraní za pomoci rovnice GERG se nabízel možnost stanovit fázové rozhraní za pomoci Peng-Robinsonovi rovnice. Předpis této rovnice je jednodušší a také existuje mnoho zdrojů ze kterých lze čerpat. Dále pak byl použit jednodušší algoritmus, který nevyžaduje mnoho parciálních derivací. Cenou však je to, že algoritmus konverguje déle k řešení.

Za pomoci Peng-Robinsonovy rovnice se povedlo vytvořit metodu pro stanovení fázového rozhraní obecné směsi plynů. Přesněji je možné určit obálku pro směs skládající se z jedenácti plynů a to dusík, oxid uhličitý, metan, etan, propan, n-butan, Isobutan, n-pentan, isopentan, n-hexan, n-heptan.

Vytvořený program byl koncipován se snahou oddělit koeficienty jednotlivých složek plynů mimo zdrojový kód programu. To může být výhodné v případě, kdy si kdokoli určí koeficienty vlastním měřením. Úprava programu by spočívala v modifikaci souborů s příponou „.ods“ (obr. 3.4 s. 40), které je také možné otevřít a upravit v Excelu.

V případě, že by kdokoli volal funkce podle sekce 3.4 přímo v konzoli Pythonu, tak je nutné dodržovat pořadí jednotlivých složek směsi plynů. Tím by mohla vzniknout chyba na vstupu. Také nemusí být pohodlné zkoumat funkci, kterou použít. Proto vzniklo grafické uživatelské rozhraní (sekce 3.5), které umožňuje intuitivní zadání zkoumané směsi plynů. Zde se dají vybrat některé z předdefinovaných jednotek, ve kterých bude vyobrazen $p - T$ diagram. Dále je možné si zadané složení směsi uložit pro pozdější použití nebo je smazat. S diagramem, vygenerovaným v grafickém rozhraní, lze dále pracovat. Diagram se může přiblížit, oddálit nebo posouvat. Výsledný detail diagramu může být uložen do různých formátů jako png, jpg, svg, pdf a další.

Toto grafické rozhraní spolu se zdrojovými kódy souborů „GERG.py“ a „peng_robinson.py“ lze považovat jako hlavní výstup této práce. Avšak je třeba podotknout, že tak jako i v jiných programech i zde se mohou vyskytovat chyby. Zadaná směs plynů může být prakticky libovolná, není v reálném čase možné pokrýt veškeré možné varianty zadaných směsí. Je velice pravděpodobné, že se najde případ směsi, pro který nebude možné stanovit fázové rozhraní. Jeden takový případ nastal i při určování fázové obálky zemních

plynů (s. 62 a s. 63). Čtyři směsi byly bez problému určeny, avšak u páté směsi nastala chyba. Naštěstí pro tentokrát stačilo upravit konvergenční kritérium.

Program je možné samozřejmě dále vylepšovat. Například rozšířením čistých látek tvořících směs. Dále pak v dnešní době vícejadrových procesorů se nabízí úlohu paralerizovat. Minimálně je proveditelné začít počítat úlohu souběžně na obou stranách fázové obálky. Průběhy obou výpočtů by se poté střetly u kritického bodu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] AHMED, Tarek H. *Equations of state and PVT analysis: applications for improved reservoir modeling*. Houston, Tex.: Gulf Pub., c2007. ISBN 1-933762-03-9.
- [2] ATKINS, Peter a Julio DE PAULA. *Atkins' physical chemistry*. 8. th. Oxford: Oxford University Press, c2006. ISBN 0-7167-8759-8.
- [3] AIZPURUA-OLAIZOLA, Oier, Markel ORMAZABAL, Asier VALLEJO, Maitane OLIVARES, Patricia NAVARRO, Nestor ETXEBARRIA a Aresatz USOBIAGA. Optimization of Supercritical Fluid Consecutive Extractions of Fatty Acids and Polyphenols from Vitis Vinifera Grape Wastes. *Journal of Food Science* [online]. 2015, **80**(1), E101-E107 [cit. 2021-8-29]. ISSN 00221147. Dostupné z: doi:10.1111/1750-3841.12715
- [4] *Conda* [online]. Anaconda, 2017 [cit. 2021-9-22]. Dostupné z: <https://docs.conda.io/en/latest/>
- [5] CORTESI, David, Giovanni BAJO a William CABAN. *Pyinstaller 4.8* [online]. asdf: Python Software Foundation, 2022 [cit. 2022-01-22]. Dostupné z: <https://pypi.org/project/pyinstaller/>
- [6] ČSN EN ISO 12213-2. *Zemní plyn - Výpočet kompresibilitního (kompresního) faktoru - Část 2: Výpočet z analýzy molárního složení*. Praha: Český normalizační institut, c2006.
- [7] ČSN EN ISO 20765-1. *Zemní plyn - Výpočet termodynamických vlastností - Část 1: Vlastnosti plynné fáze pro přepravní a distribuční aplikace*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2019, 56 s.
- [8] ČSN EN ISO 20765-2. *Zemní plyn - Výpočet termodynamických vlastností - Část 2: Jednofázové vlastnosti (plyn, kapalina a hustá tekutina) pro rozšířený rozsah použití*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2019, 76 s.
- [9] ČSN EN ISO 80000-9. *Veličiny a jednotky - Část 9: Fyzikální chemie a molekulová fyzika*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2020.
- [10] ČTK. Nedostatek tankerů prudce zvýšil ceny za přepravu LNG. *OENERGETICE.cz* [online]. Třebíč: oEnergetice.cz, 2021, 12. leden 2021 [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/plyn/nedostatek-tankeru-prudce-zvysil-ceny-za-prepravu-lng>
- [11] ÇENGEL, Yunus A. a Michael A. BOLES. *Thermodynamics: an engineering approach*. Eighth edition. New York: McGraw-Hill Education, [2015]. ISBN 978-0-07-339817-4.
- [12] ELLIOTT, Richard J. a Carl T. LIRA. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2nd edition. Boston: Prentice Hall, 2012. ISBN 9780136068549.
- [13] FATEEN, Seif-Eddeen K., Menna M. KHALIL a Ahmed O. ELNABAWY. Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the Peng—Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor—liquid equilibrium. *Journal of Advanced Research* [online]. 2013, **4**(2), 137-145 [cit. 2022-04-19]. ISSN 20901232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2012.03.004

- [14] FÍK, Josef. Složení zemních plynů. *Tzbinfo* [online]. Praha: Topinfo s.r.o, 2022 [cit. 2022-04-09]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/89-slozeni-zemnich-plynu>
- [15] *GitHub: A small place to discover languages in GitHub* [online]. San Francisco: Carlo Zapponi, 2021 [cit. 2021-9-17]. Dostupné z: <https://github.info/>
- [16] HELMENSTINE, Anne Marie. Normal Boiling Point Definition (Chemistry). *ThoughtCo* [online]. New York: Dotdash, 2021, 9.9.2019 [cit. 2021-7-27]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/definition-of-normal-boiling-point-605416>
- [17] ISO/PWI 20765-3. *Genorma* [online]. Madrid: genorma.com, 2022 [cit. 2022-05-19]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20220519081226/https://genorma.com/en/project/show/iso:proj:68631>
- [18] JAESCHKE, M. a A. E. HUMPHREYS. *Standard GERG Virial Equation for field use*. Düsseldorf: Verlag des vereins deutscher ingenieure, 1991. ISBN 3-18-146606-9.
- [19] JAESCHKE, M. a P. SCHLEY. Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications. *International Journal of Thermophysics* [online]. 1995, **16**(6), 1381-1392 [cit. 2021-9-9]. ISSN 0195-928X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02083547
- [20] *JetBrains* [online]. Praha: JetBrains, 2021 [cit. 2021-9-22]. Dostupné z: <https://www.jetbrains.com/>
- [21] KRAVEC (КРАВЕЦ), Marija (Мария). Chimičeskijj sostav prirodnoho gaza (Химический состав природного газа). *Syl* [online]. SYL.RU, 2022 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: www.syl.ru/article/228523/new_himicheskiy-sostav-prirodnogo-gaza#image1110238
- [22] KUNZ, O., R. KLIMECK, W. WAGNER a M. JAESCHKE. *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*. Düsseldorf: VDI Verlag, 2007, 535 s. ISBN 978-3-18-355706-6.
- [23] KUNZ, O. a W. WAGNER. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. 2012, **57**(11), 3032-3091 [cit. 2021-8-6]. ISSN 0021-9568. Dostupné z: doi:10.1021/je300655b
- [24] KWAK, T.Y. a G.A. MANSOORI. Van der waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modelling. *Chemical Engineering Science* [online]. 1986, **41**(5), 1303-1309 [cit. 2021-8-15]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2509(86)87103-2
- [25] LEMMON, Eric W. a Reiner TILLNER-ROTH. A Helmholtz energy equation of state for calculating the thermodynamic properties of fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 1999, **165**(1), 1-21 [cit. 2021-8-9]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-3812(99)00262-9
- [26] LEWIS, Gilbert Newton. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* [online]. 1901, **37**(3), 49-69 [cit. 2021-9-11]. ISSN 01999818. Dostupné z: doi:10.2307/20021635

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [27] *LGM JSC: founded in 1864 year* [online]. Moskva: LGM JSC. By, 2022 [cit. 2022-02-28]. Dostupné z: <http://lgmcryo.com/>
- [28] *Liquid methane fuel characterization and safety assessment report (Report No. CFI-16000)*. Cryogenic Fuels Inc., 1991.
- [29] MAROŠ, Bohumil a Marie MAROŠOVÁ. *Numerické metody I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 80-214-2388-9.
- [30] *Matplotlib* [online]. John Hunter, 2012 [cit. 2021-9-22]. Dostupné z: <https://matplotlib.org/>
- [31] MICHELSEN, Michael L. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 1982, **9**(1), 21-40 [cit. 2021-9-27]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/0378-3812(82)85002-4
- [32] MICHELSEN, Michael L. a Jorgen M. MOLLERUP. *Thermodynamic models: fundamentals and computational aspects*. 2nd ed. Holte: Tie-Line, 2007. ISBN 87-989-9613-4.
- [33] NISHIUMI, Hideo, Tsutomu ARAI a Katsuhiko TAKEUCHI. Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 1988, **42**, 43-62 [cit. 2022-04-19]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/0378-3812(88)80049-9
- [34] NOAA, NASA a USAF. *U. S: Standard Atmosphere 1976*. Washington D.C.: U.S. Government Printing Office, 1976. NOAA-S/T-76-1562, NASA-TM-X-74335.
- [35] *NumPy: The fundamental package for scientific computing with Python* [online]. NumPy, 2021 [cit. 2021-9-22]. Dostupné z: <https://numpy.org/>
- [36] OTT, J. Bevan Bevan a Juliana BOERIO-GOATES. *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2000. ISBN 0125309902.
- [37] PAVELEK, Milan. *Termomechanika*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2011. ISBN 978-80-214-4300-6.
- [38] PENG, Ding-Yu a Donald B. ROBINSON. *A New Two-Constant Equation of State* [online]. 1976, **15**(1), 59-64 [cit. 2021-7-20]. ISSN 0196-4313. Dostupné z: doi:10.1021/i160057a011
- [39] PERRY, Robert H. a Don W. GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008. ISBN 978-0071422949.
- [40] PITZER, Kenneth S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients 1. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1955, **77**(13), 3427-3433 [cit. 2021-8-21]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01618a001
- [41] PITZER, Kenneth S., David Z. LIPPMANN, R. F. CURL, Charles M. HUGGINS a Donald E. PETERSEN. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization 1. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1955, **77**(13), 3433-3440 [cit. 2021-8-21]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01618a002

- [42] PLOETZ, Elizabeth A. a Paul E. SMITH. Gas or Liquid? The Supercritical Behavior of Pure Fluids. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2019, **123**(30), 6554-6563 [cit. 2021-8-29]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpbc.9b04058
- [43] POLING, Bruce E., John M. PRAUSNITZ a John P. O'CONNELL. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition. Michigan: McGraw-Hill Education, 2001, 768 s. ISBN 978-0070116825.
- [44] PT Flash Calculation using PR EOS. *CheGuide: img Chemical Engineer's Guide* [online]. CheGuide, 2022, 25.12.2015 [cit. 2022-01-10]. Dostupné z: https://cheguide.com/pt_flash.html
- [45] *PubChem* [online]. Washington D.C.: Bethesda, 2021 [cit. 2021-8-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [46] REDLICH, O, J N S KWONG a O REDLICH. On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews* [online]. 1949, **44**(1), 233-244 [cit. 2021-7-22]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr60137a013
- [47] SciPy User Guide. *SciPy* [online]. SciPy, 2021 [cit. 2022-01-15]. Dostupné z: <https://scipy.github.io/devdocs/tutorial/index.html#user-guide>
- [48] SHANHONG, Liu. Most used programming languages among developers worldwide, as of 2021. *Statista* [online]. Hamburg: Statista, 2021 [cit. 2021-9-17]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/793628/worldwide-developer-survey-most-used-languages/>
- [49] SMITH, J. M., H. C. VAN NESS a Michael M. ABBOTT. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th ed. Boston: McGraw-Hill, c2005. ISBN 0073104450.
- [50] SOAVE, Giorgio. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* [online]. 1972, **27**(6), 1197-1203 [cit. 2021-7-16]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2509(72)80096-4
- [51] *Svářecí kukla.cz* [online]. Nymburk: Shoptet, 2022 [cit. 2022-02-28]. Dostupné z: <https://www.svarecikukla.cz/>
- [52] THE PANDAS DEVELOPMENT TEAM. Pandas-dev/pandas: Pandas. *Pandas* [online]. 2022 [cit. 2022-04-14]. Dostupné z: pandas-dev/pandas: Pandas
- [53] THE PYTHON SOFTWARE FOUNDATION. Tkinter: Python interface to Tcl/Tk. *Python documentatin* [online]. Wilmington: Sphinx, 2022 [cit. 2022-04-14]. Dostupné z: <https://docs.python.org/3/library/tkinter.html>
- [54] TILLNER-ROTH, Reiner a Daniel G. FRIEND. A Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture Water + Ammonia. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* [online]. 1998, **27**(1), 63-96 [cit. 2021-8-17]. ISSN 0047-2689. Dostupné z: doi:10.1063/1.556015
- [55] TIOBE Index for September 2021. *Tiobe: the software quality company* [online]. Eindhoven: TIOBE Software BV, 2021 [cit. 2021-9-17]. Dostupné z: <https://www.tiobe.com/tiobe-index/>

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [56] WHITSON, Curtis H. a Michael R. BRULÉ. *Phase Behavior*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2000. ISBN - 978-1555630874.

6. Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbols

a	Člen van der Waalsovy rovnice, Člen RK rovnice, Molární Helmholtzova volná energie
A	Člen v kubickém tvaru PR rovnice, Helmholtzova volná energie
A_{12}, A_{21}	Parametry pro van Laarovu rovnici získané experimentem
b	Člen van der Waalsovy rovnice , Člen RK rovnice,
B	Člen v kubickém tvaru PR rovnice
c	Koeficient stavové rovnice GERG
c_p	Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
d	Koeficient stavové rovnice GERG
f	Vyšetřovaná funkce, Fugacita
F	Zobecňující parametr rovnice GERG obvykle se váže k dolním indexům ij , Složka matice vyšetřovaných funkcí obvykle se váže k dolnímu indexu i
\bar{F}	Matice vyšetřovaných funkcí
g	Molární Gibbsova volná energie
G	Gibbsova volná energie
h	Molární entalpie
H	Entalpie
i	Pořadové číslo u sumy nebo cyklu
\mathbf{J}	Jacobiho matice
j	Pořadové číslo u sumy nebo cyklu
k	Pořadové číslo u sumy nebo cyklu
K	Rovnovážný faktor (K-faktor)

K_{exp}	Koeficient stavové rovnice GERG udávající počet exponenciálních členů zkombinovaných s polynomickými členy
K_{pol}	Koeficient stavové rovnice GERG udávající počet polynomických členů
k_V, k_T	Koeficienty použité při modelování redukováných veličin
k_{ij}	Párovací parametr dvouparametrových rovnic
l	Pořadové číslo u sumy nebo cyklu
m	Hmotnost, Koeficient SRK
n	Látkové množství, Koeficient stavové rovnice GERG rozdílu od látkového množství se ke koeficientu vždy váže nějaký dolní a horní index
N	Počet čistých látek, ze kterých se směs plynů skládá
p	Tlak
r	Měrná plynová konstanta
R	Univerzální plynová konstanta $R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R^*	Zastaralá univerzální plynová konstanta $R = 8,31432 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
s	Molární entropie
S	Entropie Hodnota specifikované neznámé
t	Koeficient stavové rovnice GERG
T	Teplota
u	Molární vnitřní energie
U	Vnitřní energie
v	Měrný(specifický) objem
V	Objem
w	Hmotnostní zlomek
x	Molární zlomek, Neznámá proměnná
\bar{x}	Molární složení směsi plynů skládající se s jednotlivých molárních zlomků
X	Vektor neznámých proměnných
Z	Kompresibilní (kompresní) faktor

Řecké symboly

α	Korekční faktor SRK a PR, Redukovaná molární Helmholtzova volná energie
β	Koeficient GERG ke kterému se vždy váže dolní index, Poměr suchosti (vždy bez indexu)
γ	Koeficient GERG
δ	Redukovaná hustota
δ_{ij}	Kroneckerovo delta
ε	Koeficient GERG
ζ	Koeficient použitý při modelování redukovaných veličin
η	Koeficient GERG
ϑ	Koeficient GERG
κ	Koeficient PR
μ	Chemický potenciál
ξ	Koeficient použitý při modelování redukovaných veličin
π_T	Parciální derivace tlaku podle teploty
π_v	Parciální derivace tlaku podle objemu
ρ	Molární hustota
τ	Inverzní redukovaná teplota
φ	Koeficient fugacity
ϕ_{ij}	Parciální derivace logaritmu koeficientu fugacity podle K-faktorů
ϕ_{ip}	Parciální derivace logaritmu koeficientu fugacity podle tlaku
ϕ_{iT}	Parciální derivace logaritmu koeficientu fugacity podle teploty
ψ_{ij}	Zjednodušující člen vyjadřující parciální derivaci podle K-faktoru
ψ_{iT}	Zjednodušující člen vyjadřující parciální derivaci podle teploty
ψ_{iV}	Zjednodušující člen vyjadřující parciální derivaci podle objemu
ω	Acentrický faktor

Horní index

<i>o</i>	Vlastnost ideálního plynu
<i>r</i>	Reziduál vůči ideálnímu plynu
<i>l</i>	Vztahuje se ke kapalně fázi
<i>ll</i>	Vztahuje se k plynné fázi

Dolní index

<i>c</i>	V kritickém bodě
<i>i</i>	Í-tá složka směsi plynů. V případě matic označení í-tého řádku.
<i>j</i>	J-tá složka směsi plynů. V případě matic označení j-tého sloupce.
<i>o</i>	Hodnota se vztahuje k čisté látce
<i>n</i>	Za konstantního látkového množství pokud index následuje za závorkou
<i>r</i>	Redukovaná hodnota
<i>s</i>	Specifikovaná neznámá
<i>T</i>	Označení koeficientu rovnice GERG vztahující se k redukované hustotě
<i>v</i>	Označení koeficientu rovnice GERG vztahující se k redukované teplotě
<i>Y</i>	Parametr redukované funkce pro hustotu nebo pro teplotu
δ	1. parciální derivace podle redukované hustoty
$\delta\delta$	2. parciální derivace podle redukované hustoty
$\delta\tau$	2. parciální derivace podle redukované hustoty a inverzní redukované teploty
τ	1. parciální derivace podle inverzní redukované teploty

Zkratky

GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières z Francouzštiny Evropská výzkumná skupina pro plyn, Označení pro stavovou rovnici GERG-2004 nebo GERG-2008
LNG	Zkapalněný zemní plyn (z angličtiny Liquefied Natural Gas)
PR	Peng-Robinsonova (stavová rovnice)
RK	Redlich-Kwongova (stavová rovnice)
SRK	Soave-Redlich-Kwongova (stavová rovnice)

A. Přílohy

A.1. Rovnice nutné pro implementaci v programovacím jazyce

Tabulka A.1: Termodynamické veličiny a jejich určení z Helmholtzovy volné energie α respektive z jejich derivací [22, s. 107-108]. Odvození pro tlak je v podsekcí 2.2.3.

Definice veličiny	Určení veličiny za pomoci α
Tlak $p(T, \rho, \bar{x}) = -(\partial\alpha/\partial\nu)_{T, \bar{x}}$	$\frac{p(\delta, \tau, \bar{x})}{\rho RT} = 1 + \delta\alpha_\delta^r$
Kompresní faktor $Z(T, \rho, \bar{x}) = p/(\rho RT)$	$Z(\delta, \tau, \bar{x}) = 1 + \delta\alpha_\delta^r$
Derivace tlaku $\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_{T, \bar{x}} = \left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_{T, \bar{x}}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_{T, \bar{x}} = RT (1 + 2\delta\alpha_\delta^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r)$

Tabulka A.2: Reziduál Helmholtzovy volné energie pro směsi plynů [22, s.110-111]. Člen α_{oi}^r a jeho derivace jsou v tabulce A.3. Člen α_{ij}^r a jeho derivace jsou v tabulce A.4.

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad \alpha^r = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (\text{A.1})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau, \bar{x}} \quad \alpha_{\delta}^r = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} \quad (\text{A.1a})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, \bar{x}} \quad \alpha_{\delta\delta}^r = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau} \quad (\text{A.1b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right)_{\bar{x}} \quad \alpha_{\delta\tau}^r = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \delta \partial \tau} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}^r}{\partial \delta \partial \tau} \right) \quad (\text{A.1c})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad \alpha_{\tau}^r = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \quad (\text{A.1d})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad \alpha_{\tau\tau}^r = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} \quad (\text{A.1e})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial x_i} \right)_{\delta, \tau, x_j} \quad \alpha_{x_i}^r = \alpha_{oi}^r + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N x_k F_{ik} \alpha_{ik}^r \quad (\text{A.1f})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial x_i^2} \right)_{\delta, \tau, x_j} \quad \alpha_{x_i x_j}^r = 0 \quad (\text{A.1g})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\delta, \tau} \quad \alpha_{x_i x_j}^r = F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau), \quad i \neq j \quad (\text{A.1h})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial x_i} \right)_{\tau, x_j} \quad \alpha_{\delta x_i}^r = \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N x_k F_{ik} \left(\frac{\partial \alpha_{ik}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} \quad (\text{A.1i})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau \partial x_i} \right)_{\delta, x_j} \quad \alpha_{\tau x_i}^r = \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N x_k F_{ik} \left(\frac{\partial \alpha_{ik}^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \quad (\text{A.1j})$$

Tabulka A.3: Rovnice pro vyčíslení reziduálu Helmholtzovy volné energie čistých látek a její derivace [22, s. 113]. Potřebné koeficienty lze nalézt v [22, s. 476-478]. Členy δ a τ se řídí rovnicemi 2.36 a 2.37 na straně 17. Rovnici A.2 se více věnuje podsekcce 2.2.2.

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{c_{oi,k}}} \quad (\text{A.2})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{oi}^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} d_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-1} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-1} (d_{oi,k} - c_{oi,k} \delta^{c_{oi,k}}) \tau^{t_{oi,k}} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (\text{A.2a})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau} &= \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} d_{oi,k} (d_{oi,k} - 1) \delta^{d_{oi,k}-2} \tau^{t_{oi,k}} + \\ &+ \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-2} \left((d_{oi,k} - c_{oi,k} \delta^{c_{oi,k}}) (d_{oi,k} - 1 - c_{oi,k} \delta^{c_{oi,k}}) - c_{oi,k}^2 \delta^{c_{oi,k}} \right) \tau^{t_{oi,k}} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \end{aligned} \quad (\text{A.2b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \delta \partial \tau} \right) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} d_{oi,k} t_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-1} \tau^{t_{oi,k}-1} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} t_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}-1} (d_{oi,k} - c_{oi,k} \delta^{c_{oi,k}}) \tau^{t_{oi,k}-1} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (\text{A.2c})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} t_{oi,k} (t_{oi,k} - 1) \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}-2} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} t_{oi,k} (t_{oi,k} - 1) \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}-2} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (\text{A.2d})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} t_{oi,k} (t_{oi,k} - 1) \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}-2} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k} t_{oi,k} (t_{oi,k} - 1) \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}-2} \exp(-\delta^{c_{oi,k}}) \quad (\text{A.2e})$$

Tabulka A.4: Rovnice pro vyčíslení reziduálu Helmholtzovy volné energie binárních směsí a její derivace [22, s. 114]. Potřebné koeficienty lze nalézt v [22, s. 480, 481]. Členy δ a τ se řídí rovnicemi 2.36 a 2.37 na straně 17. Rovnici A.3 se více věnuje podsekcce 2.2.4.

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \exp\left(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})\right) \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \delta}\right)_{\tau} &= \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} d_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}-1} \tau^{t_{ij,k}} + \\ &+ \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \exp\left(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})\right) \left[\frac{d_{ij,k}}{\delta} - 2\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k}) - \beta_{ij,k}\right] \end{aligned} \quad (\text{A.3a})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}^r}{\partial \delta^2}\right)_{\tau} &= \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} d_{ij,k} (d_{ij,k} - 1) \delta^{d_{ij,k}-2} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} d_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}-1} \tau^{t_{ij,k}} \exp\left(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})\right) \cdot \\ &\cdot \left[\left(\frac{d_{ij,k}}{\delta} - 2\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k}) - \beta_{ij,k}\right)^2 - \frac{d_{ij,k}}{\delta^2} - 2\eta_{ij,k}\right] \end{aligned} \quad (\text{A.3b})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}^r}{\partial \delta \partial \tau}\right) &= \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} d_{ij,k} t_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}-1} \tau^{t_{ij,k}-1} + \\ &+ \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} t_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}-1} \exp\left(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})\right) \left[\frac{d_{ij,k}}{\delta} - 2\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k}) - \beta_{ij,k}\right] \end{aligned} \quad (\text{A.3c})$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}^r}{\partial \tau}\right)_{\delta} = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} t_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}-1} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} t_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}-1} \exp\left(-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})\right) \quad (\text{A.3d})$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}^r}{\partial \tau^2}\right)_\delta &= \sum_{k=1}^{K_{\text{PO},i,j}} n_{ij,k} t_{ij,k} (t_{ij,k} - 1) \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}-2} + \\
&+ \sum_{k=K_{\text{Pol},i,j}+K_{\text{Exp},ij}}^{K_{\text{Pol},i,j}+1} n_{ij,k} t_{ij,k} (t_{ij,k} - 1) \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} - 2 \exp(-\eta_{ij,k} (\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k} (\delta - \gamma_{ij,k}))
\end{aligned}
\tag{A.3e}$$

Tabulka A.5: Vztahy potřebné pro vyčíslení redukovaných veličin a jejich derivací [22, s. 116]. Hodnoty členů β_v , β_T , γ_v a γ_T lze nalézt v [22, s. 482-485]. Dolní index Y slouží jako náhrada za dolní index v a T . Písmeno Y slouží jako náhrada pro ρ a T .

$$Y_r = Y_r(\bar{x}) \sum_{i=1}^N x_i^2 Y_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_{Y,ij} f_{Y,ij}(x_i, x_j) \quad (\text{A.4})$$

$$c_{Y,ij} = 2\beta_{Y,ij}\gamma_{Y,ij}Y_{c,ij}$$

Pro $Y_{c,ij}$ platí

$$\frac{1}{\rho_{c,j}} = \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \text{ a pro } T_{c,ij} = (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0.5}$$

Derivace $Y_r(\bar{x})$ podle x_i

$$\left(\frac{\partial Y_r}{\partial x_i} \right)_{x_j} = 2x_i Y_{c,i} + \sum_{k=1}^{i-1} c_{Y,ki} \frac{\partial f_{Y,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i} + \sum_{k=i+1}^N c_{Y,ik} \frac{\partial f_{Y,ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i} \quad (\text{A.4a})$$

$$\left(\frac{\partial^2 Y_r}{\partial x_i^2} \right)_{x_j} = 2Y_{c,i} + \sum_{k=1}^{i-1} c_{Y,ki} \frac{\partial^2 f_{Y,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i^2} + \sum_{k=i+1}^N c_{Y,ik} \frac{\partial^2 f_{Y,ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i^2} \quad (\text{A.4b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 Y_r}{\partial x_i \partial x_j} \right) = c_{Y,j} \frac{\partial^2 f_{Y,jj}(x_i, x_j)}{dx_i dx_j}, \quad i \neq j \quad (\text{A.4c})$$

Funkce $f_{Y,ij}$, její derivace $f_{Y,ki}(x_k, x_i)$, $f_{Y,ik}(x_i, x_k)$ a $f_{Y,ij}(x_i, x_j)$ podle x_i a x_j

$$f_{Y,ij}(x_i, x_j) = x_i x_j \frac{x_i + x_j}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \quad (\text{A.5})$$

$$\left(\frac{\partial f_{Y,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i} \right)_{x_k} = x_k \frac{x_k + x_i}{\beta_{Y,ki}^2 x_k + x_i} + x_k x_i \frac{1}{\beta_{Y,ki}^2 x_k + x_i} \left(1 - \frac{x_k + x_i}{\beta_{Y,ki}^2 x_k + x_i} \right) \quad (\text{A.5a})$$

$$\left(\frac{\partial f_{Y,ki}(x_k, x_i)}{\partial x_i} \right)_{x_k} = x_k \frac{x_k + x_i}{\beta_{Y,ki}^2 x_k + x_i} + x_k x_i \frac{1}{\beta_{Y,ki}^2 x_k + x_i} \left(1 - \frac{x_k + x_i}{\beta_{Y,ki}^2 x_k + x_i} \right) \quad (\text{A.5b})$$

$$\left(\frac{\partial^2 f_{Y,ik}(x_i, x_k)}{\partial x_i^2} \right)_{x_k} = \frac{1}{\beta_{Y,ik}^2 x_i + x_k} \left(1 - \beta_{Y,ik}^2 \frac{x_i + x_k}{\beta_{Y,ik}^2 x_i + x_k} \right) \left(2x_k - x_i x_k \frac{2\beta_{Y,ik}^2 x_i + x_k}{\beta_{Y,ik}^2 x_i + x_k} \right) \quad (\text{A.5c})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 f_{Y,ij}(x_i, x_j)}{\partial x_i \partial x_j} \right) &= \frac{x_i + x_j}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \left(1 - \frac{x_i + x_j}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \right) + \\ &+ x_i \frac{1}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \left(1 - \beta_{Y,ij}^2 \frac{x_i + x_j}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \right) - \\ &- x_i x_j \frac{1}{(\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j)^2} \left(1 + \beta_{Y,ij}^2 - 2\beta_{Y,ij}^2 \frac{x_i + x_j}{\beta_{Y,ij}^2 x_i + x_j} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5d})$$

Tabulka A.6: Vyjádření parciálních derivací fugacity a koeficientu fugacity včetně všech ostatních derivací nutných pro tlakový nebo objemový algoritmus [22, s. 118-123].

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_j} - \ln Z, \quad (\text{A.6})$$

$$Z = \frac{pV}{nRT} = 1 + \delta \alpha_\delta^r \quad (\text{A.7})$$

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial T} \right)_{p,\bar{n}} = \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial T \partial n_i} \right)_{V,n_j} + \frac{1}{T} - \frac{\hat{v}_i}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\bar{n}} \quad (\text{A.8})$$

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial p} \right)_{T,\bar{n}} = \frac{\hat{v}_i}{RT} - \frac{1}{p} \quad (\text{A.9})$$

$$n \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_j} \right)_{T,p} = n \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial n_j \partial n_i} \right)_{T,V} + 1 + \frac{n}{RT} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,\bar{n}}} \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \frac{- \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,\bar{n}}} \quad (\text{A.11})$$

$$f_i = x_i \rho RT \exp \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (\text{A.12})$$

$$\ln \left(\frac{f_i}{n_i} \right) = \ln \left(\frac{RT}{V} \right) + \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (\text{A.13})$$

$$V = nv = \frac{n}{\rho} \quad (\text{A.14})$$

$$\left(\frac{\partial \ln (f_i/n_i)}{\partial T} \right)_{V,\bar{n}} = \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial T \partial n_i} \right)_{V,n_j} \quad (\text{A.15})$$

$$\left(\frac{\partial \ln (f_i/n_i)}{\partial V} \right)_{T,\bar{n}} = -\frac{1}{V} + \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial V \partial n_i} \right)_{T,n_j} \quad (\text{A.16})$$

A.1. ROVNICE NUTNÉ PRO IMPLEMENTACI V PROGRAMOVACÍM JAZYCE

$$\left(\frac{\partial \ln(f_i/n_i)}{\partial n_j} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial n_j \partial n_i} \right)_{T,V} \quad (\text{A.17})$$

$$\left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial T \partial n_i} \right)_{V,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right)_{V,\bar{n}} \quad (\text{A.18})$$

$$n \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial V \partial n_i} \right)_{T,n_j} = n \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right)_{T,\bar{n}} \quad (\text{A.19})$$

$$n \left(\frac{\partial^2 n \alpha^r}{\partial n_j \partial n_i} \right)_{T,V} = n \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right)_{T,V,n_i} \quad (\text{A.20})$$

$$\left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \alpha^r + n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (\text{A.21})$$

$$n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \delta \alpha_\delta^r \left[1 - \frac{1}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \tau \alpha_\tau^r \frac{1}{T_r} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \alpha_{x_i}^r - \sum_{k=1}^N x_k \alpha_k^r \quad (\text{A.22})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right)_{V,\bar{n}} = -\frac{\tau}{T} \left[\alpha_\tau^r + \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\delta,\bar{x}} \right] \quad (\text{A.23})$$

$$n \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right)_{T,\bar{n}} = -\rho \delta \left[\alpha_\delta^r + \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\tau,\bar{x}} \right] \quad (\text{A.24})$$

$$n \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial n \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right)_{T,V,n_i} = n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} + n \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{T,V,n_i} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned} n \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{T,V,n_i} &= \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\tau,\bar{x}} \cdot n \left(\frac{\partial \delta}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} + \\ &+ \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\delta,\bar{x}} \cdot n \left(\frac{\partial \tau}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} + \\ &+ \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\delta,\tau,x_i} - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\delta,\tau,x_i} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Rovnice A.26 platí jak pro $i = j$, tak i pro $i \neq j$.

$$n \left(\frac{\partial \delta}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} = \delta - \frac{\delta}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_j} \right)_{n_i} \quad (\text{A.27})$$

$$n \left(\frac{\partial \tau}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i} = \frac{\tau}{T_r} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_j} \right)_{n_i} \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \delta} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\tau,\bar{x}} &= (\alpha_\delta^r + \delta \alpha_{\delta\delta}^r) \left[1 - \frac{1}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \\ &+ \tau \alpha_{\delta\tau}^r \frac{1}{T_r} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \alpha_{\delta x_i}^r - \sum_{k=1}^N x_k \alpha_{\delta x_k}^r \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\delta,\bar{x}} &= \delta \alpha_{\delta\tau}^r \left[1 - \frac{1}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \\ &+ (\alpha_\tau^r + \tau \alpha_{\tau\tau}^r) \frac{1}{T_r} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \alpha_{\tau x_i}^r - \sum_{k=1}^N x_k \alpha_{\tau x_k}^r \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(n \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) \right)_{\delta,\tau,x_i} &= \delta \alpha_{\delta x_j}^r \left[1 - \frac{1}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] - \\ &- \delta \alpha_\delta^r \frac{1}{\rho_r} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right) \right)_{x_i} - \frac{1}{\rho_r} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial x_j} \right)_{x_i} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \\ &+ \tau \alpha_{\tau x_j}^r \frac{1}{T_r} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \\ &+ \tau \alpha_\tau^r \frac{1}{T_r} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right) \right)_{x_i} - \frac{1}{T_r} \left(\frac{\partial T_r}{\partial x_j} \right)_{x_i} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \\ &+ \alpha_{x_i x_j}^r - \alpha_{x_j}^r - \sum_{m=1}^N x_m \alpha_{x_j x_m}^r \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

$$n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial x_k} \right)_{x_j} \quad (\text{A.32})$$

$$n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left(\frac{\partial T_r}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial T_r}{\partial x_k} \right)_{x_j} \quad (\text{A.33})$$

A.1. ROVNICE NUTNÉ PRO IMPLEMENTACI V PROGRAMOVACÍM JAZYCE

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left(n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right) \right)_{x_i} = \left(\frac{\partial^2 \rho_r}{\partial x_j \partial x_i} \right) - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial x_j} \right)_{x_i} - \sum_{k=1}^N x_k \left(\frac{\partial^2 \rho_r}{\partial x_j \partial x_k} \right) \quad (\text{A.34})$$

$$\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial x_i} \right)_{x_j} = -\rho_r^2 \left(\frac{\partial (1/\rho_r)}{\partial x_i} \right)_{x_j} \quad (\text{A.35})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \rho_r}{\partial x_i^2} \right)_{x_j} = 2\rho_r^3 \left(\frac{\partial (1/\rho_r)}{\partial x_i} \right)_{x_j} \left(\frac{\partial (1/\rho_r)}{\partial x_i} \right)_{x_j} - \rho_r^2 \left(\frac{\partial^2 (1/\rho_r)}{\partial x_i^2} \right)_{x_j} \quad (\text{A.36})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \rho_r}{\partial x_i \partial x_j} \right) = 2\rho_r^3 \left(\frac{\partial (1/\rho_r)}{\partial x_i} \right)_{x_j} \left(\frac{\partial (1/\rho_r)}{\partial x_j} \right)_{x_i} - \rho_r^2 \left(\frac{\partial^2 (1/\rho_r)}{\partial x_i \partial x_j} \right), i \neq j \quad (\text{A.37})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \bar{n}} = \rho R (1 + \delta \alpha_\delta^r - \delta \tau \alpha_{\delta\tau}^r) \quad (\text{A.38})$$

$$n \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, \bar{n}} = -\rho^2 RT (1 + 2\delta \alpha_\delta^r + \delta^2 \alpha_{\delta\delta}^r) \quad (\text{A.39})$$

$$n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \rho RT \left[1 + \delta \alpha_\delta^r \left[2 - \frac{1}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \delta \cdot n \left(\frac{\partial \alpha_\delta^r}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] \quad (\text{A.40})$$

$$n \left(\frac{\partial \alpha_\delta^r}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \delta \alpha_{\delta\delta}^r \left[1 - \frac{1}{\rho_r} \cdot n \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} \right] + \tau \alpha_{\delta\tau}^r \frac{1}{T_r} \cdot n \left(\frac{\partial T_r}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \alpha_{\delta x_i}^r - \sum_{k=1}^N x_k \alpha_{\delta x_k}^r \quad (\text{A.41})$$

A.2. Kontrolní mezivýsledky dvoufázových vlastností

$$\Delta_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & -7,77 \cdot 10^{-16} & -5,55 \cdot 10^{-16} & -2,22 \cdot 10^{-15} & -5,77 \cdot 10^{-15} & -1,78 \cdot 10^{-15} & -6,44 \cdot 10^{-15} \\ 7,77 \cdot 10^{-16} & 0 & 4,44 \cdot 10^{-16} & 5,33 \cdot 10^{-15} & 0 & 3,55 \cdot 10^{-15} & -3,55 \cdot 10^{-15} \\ 5,55 \cdot 10^{-16} & -4,44 \cdot 10^{-16} & 0 & 2,66 \cdot 10^{-15} & -5,33 \cdot 10^{-15} & -3,55 \cdot 10^{-15} & 0 \\ 2,22 \cdot 10^{-15} & -5,33 \cdot 10^{-15} & -2,66 \cdot 10^{-15} & 0 & -3,55 \cdot 10^{-15} & -3,55 \cdot 10^{-15} & -3,55 \cdot 10^{-15} \\ 5,77 \cdot 10^{-15} & 0 & 5,33 \cdot 10^{-15} & 3,55 \cdot 10^{-15} & 0 & 0 & 7,11 \cdot 10^{-15} \\ 1,78 \cdot 10^{-15} & -3,55 \cdot 10^{-15} & 3,55 \cdot 10^{-15} & 3,55 \cdot 10^{-15} & 0 & 0 & 7,11 \cdot 10^{-15} \\ 6,44 \cdot 10^{-15} & 3,55 \cdot 10^{-15} & 0 & 3,55 \cdot 10^{-15} & -7,11 \cdot 10^{-15} & -7,11 \cdot 10^{-15} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.42})$$