

to kPa = -21.5

Markelyčev Roman

4. prosince 2024/f cha-4a=21

Za teploty $T = 300.68 \text{ K}$ tvoří kapaliny regulární roztok s dodatkovou Gibbsovou energií

$$G^E = RT\chi x_1(1 - x_1)$$

Tlaky nasycených par čistých kapalin jsou $p_1^s(T) = p1s = (60 + \text{rnd}(25)) * 1 [\text{kPa}] = 61 [\text{kPa}]$ a $p_2^s(T) = p2s = p1s + 40 [\text{kPa}] + \text{rnd}(5) * 1 [\text{kPa}] = 105 [\text{kPa}]$, standardní tlak je 100 kPa, plynná fáze se chová ideálně.

Zjistěte, zda v systému existuje azeotrop nebo heteroazeotrop pro následující hodnoty Floryho parametru χ :

a) $\chi =$

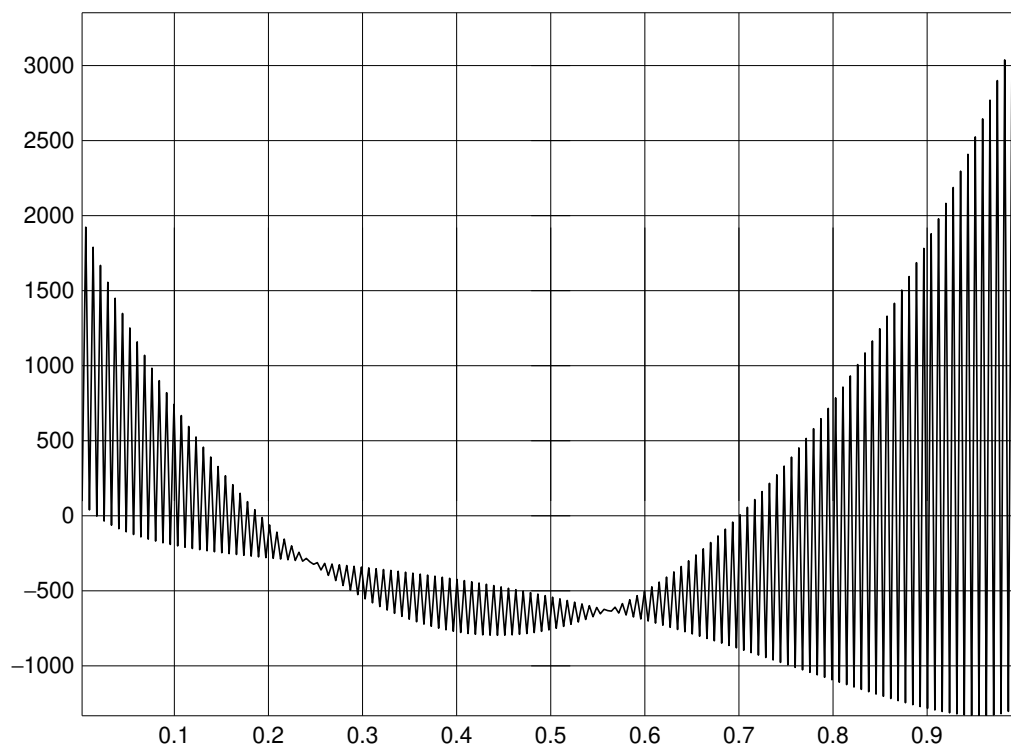
```
chi=0.2+0.01*rnd(4) = 0.23
x1=y1=0.5-0.5/chi*ln(p2s/p1s) = -0.6806
p=x1*exp(chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*exp(chi*x1**2)*p2s = 116.8 [kPa]
```

b) $\chi =$

```
chi=1.3+0.1*rnd(3) = 1.3
x1=y1=0.5-0.5/chi*ln(p2s/p1s) = 0.2911
p=x1*exp(chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*exp(chi*x1**2)*p2s = 117.2 [kPa]
```

c) $\chi =$

```
chi=2.5+0.3*rnd(3) = 2.8
x1=y1=0.5-0.5/chi*ln(p2s/p1s) = 0.403
p=x1*exp(chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*exp(chi*x1**2)*p2s = 165.5 [kPa]
xg=x1 = 0.403
x11=0.9 = 0.9
solve x1=0.1 ln(x1*p1s/pst) + chi*(1-x1)**2 - ln(x11*p1s/pst) - chi*(1-x11)**2
= 0.09202
solve x11 ln((1-x1)*p2s/pst) + chi*x1**2 - ln((1-x11)*p2s/pst) - chi*x11**2
= 0.9072
solve x1=0.1 ln(x1*p1s/pst) + chi*(1-x1)**2 - ln(x11*p1s/pst) - chi*(1-x11)**2
= 0.09273
solve x11 ln((1-x1)*p2s/pst) + chi*x1**2 - ln((1-x11)*p2s/pst) - chi*x11**2
= 0.9073
solve x1=0.1 ln(x1*p1s/pst) + chi*(1-x1)**2 - ln(x11*p1s/pst) - chi*(1-x11)**2
= 0.09274
x11 = 0.9073
p=x1*p1s*exp(chi*(1-x1)**2)+(1-x1)*p2s*exp(chi*x1**2) = 154.3 [kPa]
xg=x1*p1s/p*exp(chi*(1-x1)**2) = 0.3675
n=256 = 256
m=n/2 = 128
plot x=0,1,-n 2500*(x*ln(x)+(1-x)*ln(1-x) + (ln(p/1[bar]))*(frac(x*m)*4-1)
+ (x*ln(p1s/1[bar]))+(1-x)*ln(p2s/1[bar])+chi*x*(1-x))*(2-frac(x*m)*4)) = 128
```



Pokud ano, stanovte složení kapalné i plynné fáze: pro azeotrop pomocí vzorce, pro heteroazeotrop stačí přibližně graficky.

Návod: Vzoreček pro složení azeotropu v modelu regulárního roztoku je

$$x_1 = y_1 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\chi} \ln \frac{p_2^s}{p_1^s}$$

ale nestačí do něj jen dosadit!

1. Vyjde-li x_1 mimo interval $(0,1)$, jistě to není azeotrop.
2. Vyjde-li x_1 v intervalu $(0,1)$, není vyhráno. Musíte posoudit, zda azeotrop je stabilní. K tomu nakreslete graf Gibbsovy energie kapalné a plynné fáze podle rovnic (1) a (2) v [přednášce 12, slide 17](#); za μ_1^o a μ_2^o zvolte vhodné hodnoty tak, aby grafy pěkně vypadaly – můžete začít nulami. Ve vzorečku vystupuje také neznámý tlak p . Tento tlak:

- (a) Můžete spočítat z podmínky $G_m^{(l)} = G_m^{(g)}$ pro $x_1 = y_1$ (obě křivky se dotknou) nebo ekvivalentně z $p = \gamma_1 x_1 p_1^s + \gamma_2 x_2 p_2^s$.
- (b) Nebo měňte hodnotu p zkusmo, dokud nedojde k dotknutí křivek.

Pak stanovte, zda tento bod leží uvnitř konvexního obalu funkcí $G(x_1)$ pro kapalinu i plyn.

- (a) Leží-li na konvexním obalu, je azeotrop stabilní.
 - (b) Leží-li uvnitř konvexního obalu, tj. existuje společná tečna na křivce $G(x_1)$ kapalné fáze a bod dotyku je nad ní, je azeotrop nestabilní.
3. V posledním případě zkuste dále o něco zmenšit tlak tak, aby existovala společná tečna dvou kapalných a jedné plynné fáze. To je heterogenní azeotrop – heterogenní kapalná směs a jí odpovídající směs par. Zde stačí přibližné grafické řešení, protože úloha vede k soustavě dvou transcendentních rovnic řešitelných pouze numericky.

Poznámky:

- S výrazem $x \ln x$ má excel problémy pro $x = 0$. Abyste nemuseli pro $x = 0$ a $x = 1$ upravovat výraz, můžete:
 1. Místo řady $x \in \{0; 0,05; \dots; 1\}$ apod. použít např. $x \in \{0,01; 0,08; \dots; 0,99\}$ (po 0,07) nebo něco podobného.
 2. Výraz $x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$ nahradit třeba $x \ln(x + 1e-9) + (1 - x) \ln(1 + 1e-9 - x)$.
- Je ovšem běžnější mít konstantní tlak a teplotu varu azeotropu počítat. To je však složitější, protože je nutno řešit transcendentní rovnici.