

to kPa = -40.5

Šoltová Kristýna

4. prosince 2024/fcha-4a=40

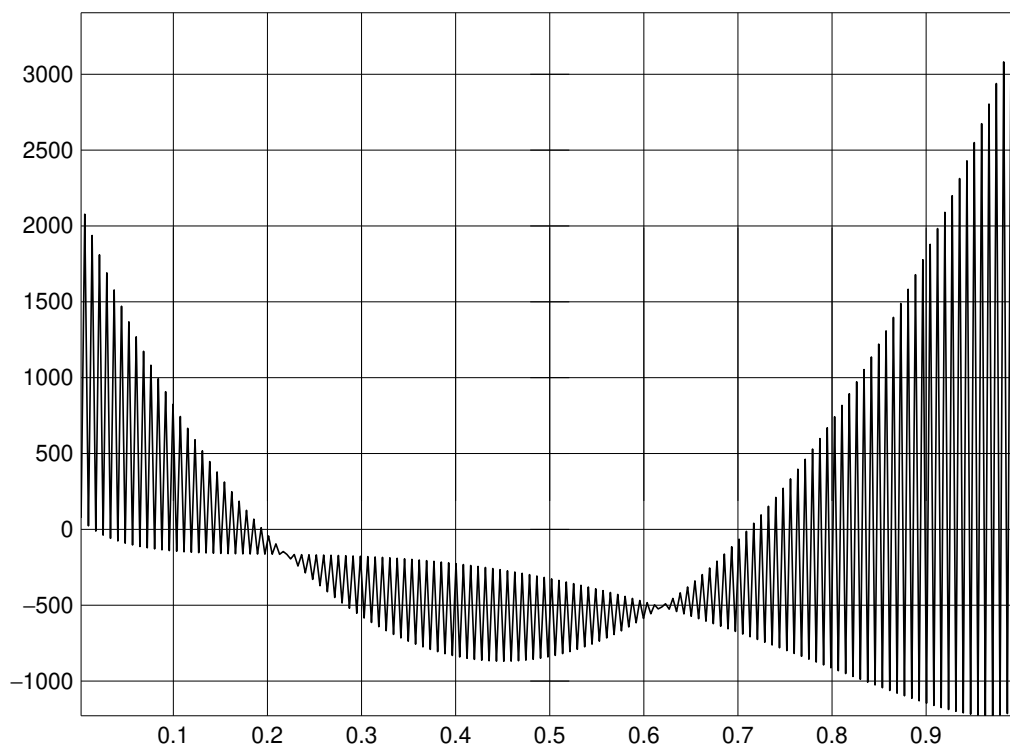
Za teploty $T = 300.68 \text{ K}$ tvoří kapaliny regulární roztok s dodatkovou Gibbsovou energií

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

Tlaky nasycených par čistých kapalin jsou $p_1^s(T) = p1s = (60 + \text{rnd}(25)) * 1 [\text{kPa}] = 63 [\text{kPa}]$ a $p_2^s(T) = p2s = p1s + 40 [\text{kPa}] + \text{rnd}(5) * 1 [\text{kPa}] = 104 [\text{kPa}]$, 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) $\chi =$
 $\text{chi} = 0.2 + 0.01 * \text{rnd}(4) = 0.2$
 $x1 = y1 = 0.5 - 0.5 / \text{chi} * \ln(p2s / p1s) = -0.7531$
 $p = x1 * \exp(\text{chi} * (1 - x1) ** 2) * p1s + (1 - x1) * \exp(\text{chi} * x1 ** 2) * p2s = 116.5 [\text{kPa}]$
- b) $\chi =$
 $\text{chi} = 1.3 + 0.1 * \text{rnd}(3) = 1.3$
 $x1 = y1 = 0.5 - 0.5 / \text{chi} * \ln(p2s / p1s) = 0.3072$
 $p = x1 * \exp(\text{chi} * (1 - x1) ** 2) * p1s + (1 - x1) * \exp(\text{chi} * x1 ** 2) * p2s = 117.6 [\text{kPa}]$
- c) $\chi =$
 $\text{chi} = 2.5 + 0.3 * \text{rnd}(3) = 3.1$
 $x1 = y1 = 0.5 - 0.5 / \text{chi} * \ln(p2s / p1s) = 0.4192$
 $p = x1 * \exp(\text{chi} * (1 - x1) ** 2) * p1s + (1 - x1) * \exp(\text{chi} * x1 ** 2) * p2s = 179.3 [\text{kPa}]$
 $xg = x1 = 0.4192$
 $x11 = 0.9 = 0.9$
 $\text{solve } x1 = 0.1 \ln(x1 * p1s / pst) + \text{chi} * (1 - x1) ** 2 - \ln(x11 * p1s / pst) - \text{chi} * (1 - x11) ** 2 = 0.05999$
 $\text{solve } x11 \ln((1 - x1) * p2s / pst) + \text{chi} * x1 ** 2 - \ln((1 - x11) * p2s / pst) - \text{chi} * x11 ** 2 = 0.9378$
 $\text{solve } x1 = 0.1 \ln(x1 * p1s / pst) + \text{chi} * (1 - x1) ** 2 - \ln(x11 * p1s / pst) - \text{chi} * (1 - x11) ** 2 = 0.06208$
 $\text{solve } x11 \ln((1 - x1) * p2s / pst) + \text{chi} * x1 ** 2 - \ln((1 - x11) * p2s / pst) - \text{chi} * x11 ** 2 = 0.9379$
 $\text{solve } x1 = 0.1 \ln(x1 * p1s / pst) + \text{chi} * (1 - x1) ** 2 - \ln(x11 * p1s / pst) - \text{chi} * (1 - x11) ** 2 = 0.06209$
 $x11 = 0.9379$
 $p = x1 * p1s * \exp(\text{chi} * (1 - x1) ** 2) + (1 - x1) * p2s * \exp(\text{chi} * x1 ** 2) = 158.5 [\text{kPa}]$
 $xg = x1 * p1s / p * \exp(\text{chi} * (1 - x1) ** 2) = 0.3772$
 $n = 256 = 256$
 $m = n / 2 = 128$
 $\text{plot } x = 0, 1, -n * 2500 * (x * \ln(x) + (1 - x) * \ln(1 - x) + (\ln(p / 1 [\text{bar}])) * (\text{frac}(x * m) * 4 - 1) + (x * \ln(p1s / 1 [\text{bar}]) + (1 - x) * \ln(p2s / 1 [\text{bar}]) + \text{chi} * x * (1 - x)) * (2 - \text{frac}(x * m) * 4)) = 128$



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.