

to kPa = -41.5

Špičánová Lucie

4. prosince 2024/fcha-4a=41

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 $p_1^s(T) =$

$p1s=(60+rnd(25))*1[\text{kPa}] = 74 [\text{kPa}]$ a $p_2^s(T) =$

$p2s=p1s+40[\text{kPa}]+rnd(5)*1[\text{kPa}] = 117 [\text{kPa}]$, 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) $\chi =$

$\chi=0.2+0.01*rnd(4) = 0.2$

$x1=y1=0.5-0.5/\chi*\ln(p2s/p1s) = -0.6453$

$p=x1*\exp(\chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*\exp(\chi*x1**2)*p2s = 127.2 [\text{kPa}]$

b) $\chi =$

$\chi=1.3+0.1*rnd(3) = 1.3$

$x1=y1=0.5-0.5/\chi*\ln(p2s/p1s) = 0.3238$

$p=x1*\exp(\chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*\exp(\chi*x1**2)*p2s = 134.1 [\text{kPa}]$

c) $\chi =$

$\chi=2.5+0.3*rnd(3) = 2.5$

$x1=y1=0.5-0.5/\chi*\ln(p2s/p1s) = 0.4084$

$p=x1*\exp(\chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*\exp(\chi*x1**2)*p2s = 177.5 [\text{kPa}]$

$xg=x1 = 0.4084$

$x11=0.9 = 0.9$

$\text{solve } x1=0.1 \ln(x1*p1s/pst) + \chi*(1-x1)**2 - \ln(x11*p1s/pst) - \chi*(1-x11)**2$
 $= 0.1545$

$\text{solve } x11 \ln((1-x1)*p2s/pst) + \chi*x1**2 - \ln((1-x11)*p2s/pst) - \chi*x11**2$
 $= 0.8568$

$\text{solve } x1=0.1 \ln(x1*p1s/pst) + \chi*(1-x1)**2 - \ln(x11*p1s/pst) - \chi*(1-x11)**2$
 $= 0.1451$

$\text{solve } x11 \ln((1-x1)*p2s/pst) + \chi*x1**2 - \ln((1-x11)*p2s/pst) - \chi*x11**2$
 $= 0.8553$

$\text{solve } x1=0.1 \ln(x1*p1s/pst) + \chi*(1-x1)**2 - \ln(x11*p1s/pst) - \chi*(1-x11)**2$
 $= 0.1448$

$x11 = 0.8553$

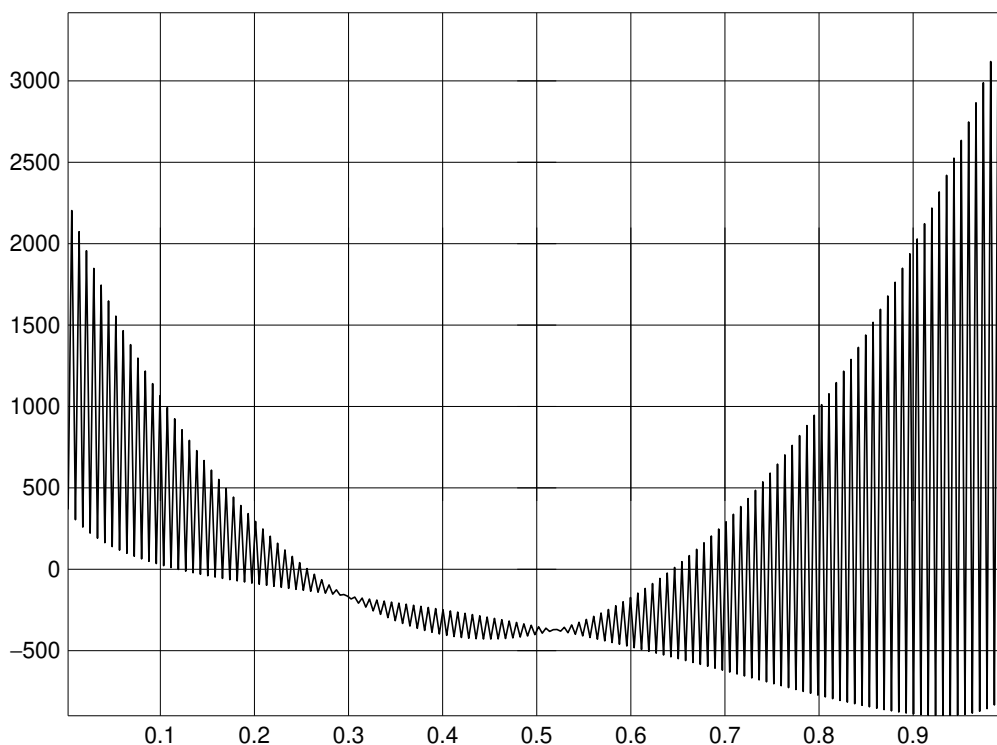
$p=x1*p1s*\exp(\chi*(1-x1)**2)+(1-x1)*p2s*\exp(\chi*x1**2) = 172.1 [\text{kPa}]$

$xg=x1*p1s/p*\exp(\chi*(1-x1)**2) = 0.3874$

$n=256 = 256$

$m=n/2 = 128$

$\text{plot } x=0,1,-n \ 2500*(x*\ln(x)+(1-x)*\ln(1-x) + (\ln(p/1[\text{bar}]))*(\text{frac}(x*m)*4-1)$
 $+ (x*\ln(p1s/1[\text{bar}])+(1-x)*\ln(p2s/1[\text{bar}])+chi*x*(1-x))*(2-\text{frac}(x*m)*4)) = 128$



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.