

to kPa = -49.5

## Vydrželová Klára

4. prosince 2024/fcha-4a=49

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  $p_1^s(T) = p1s = (60 + \text{rnd}(25)) * 1 \text{ [kPa]} = 83 \text{ [kPa]}$  a  $p_2^s(T) = p2s = p1s + 40 \text{ [kPa]} + \text{rnd}(5) * 1 \text{ [kPa]} = 124 \text{ [kPa]}$ , standardní tlak je 100 kPa, plynná fáze se chová ideálně.

Zjistěte, zda v systému existuje azeotrop nebo heteroazeotrop pro následující hodnoty Floryho parametru  $\chi$ :

a)  $\chi =$

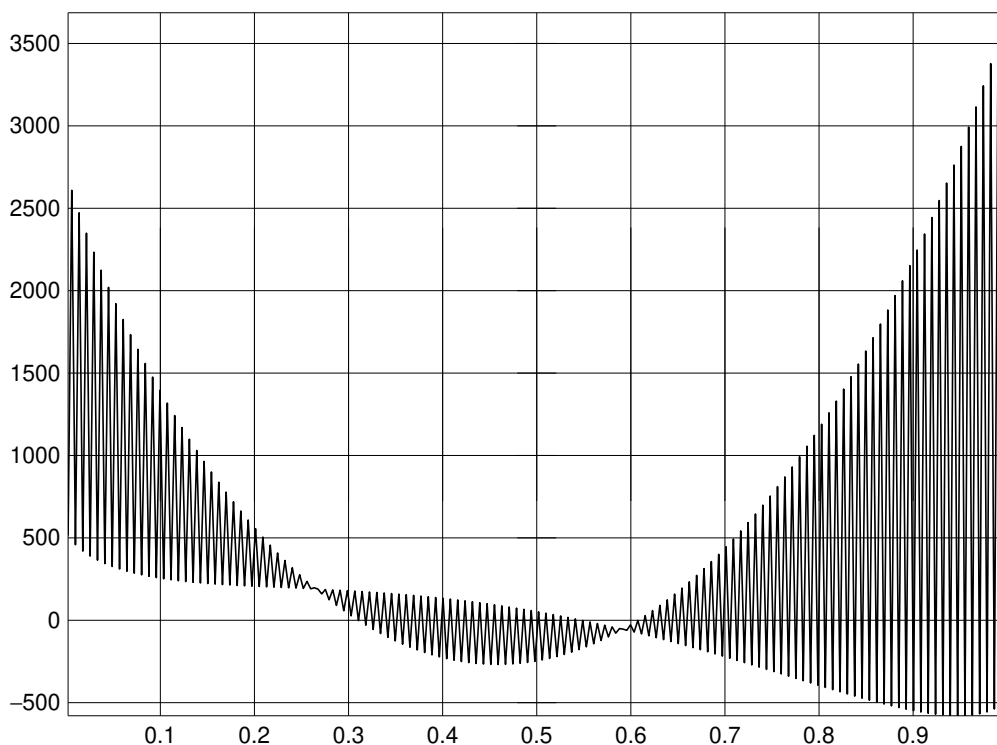
```
chi=0.2+0.01*rnd(4) = 0.21
x1=y1=0.5-0.5/chi*ln(p2s/p1s) = -0.4558
p=x1*exp(chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*exp(chi*x1**2)*p2s = 129.5 [kPa]
```

b)  $\chi =$

```
chi=1.3+0.1*rnd(3) = 1.4
x1=y1=0.5-0.5/chi*ln(p2s/p1s) = 0.3566
p=x1*exp(chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*exp(chi*x1**2)*p2s = 148.2 [kPa]
```

c)  $\chi =$

```
chi=2.5+0.3*rnd(3) = 2.8
x1=y1=0.5-0.5/chi*ln(p2s/p1s) = 0.4283
p=x1*exp(chi*(1-x1)**2)*p1s+(1-x1)*exp(chi*x1**2)*p2s = 207.3 [kPa]
xg=x1 = 0.4283
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) = 192.4 [kPa]
xg=x1*p1s/p*exp(chi*(1-x1)**2) = 0.401
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  $\mu_1^o$  a  $\mu_2^o$  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.