

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA

Licenciatura em Engenharia Química

TERMODINÂMICA QUÍMICA II – 2ª Série de Exercícios

1. Uma mistura líquida a 300 K tem uma pressão de vapor total de 600 torr, quando contem partes iguais dos componentes não polares A e B. Estimar a composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida de A com B a 300 K e de composição igual a 10% em moles de A. Admita como válida para a fase líquida a equação de Margules a dois sufixos. A 300 K, $P_A^s = 500$ torr e $P_B^s = 460$ torr.
2. Considere uma mistura de dois líquidos quimicamente semelhantes e miscíveis. Para a mistura a energia de Gibbs molar em excesso é dada por $g^E = Ax_1x_2$ onde A depende apenas da temperatura. Num largo intervalo de temperaturas, a razão entre as pressões de vapor dos componentes puros é constante e igual a 1.649. Pretende-se saber se esta mistura tem um azeótropo. Considerando a fase de vapor ideal, determinar a gama de valores de A para que haja azeótropo.
3. É referido na literatura que a função de Gibbs em excesso para uma mistura binária de componentes A e B determinada a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor é dada por:

$$g^E/RT = 0.500x_Ax_B \text{ a } 30 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$g^E/RT = 0.415x_Ax_B \text{ a } 50 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$g^E/RT = 0.330x_Ax_B \text{ a } 70 \text{ }^\circ\text{C}$$

As pressões de vapor de A e B puros são dadas por:

$$\ln P_A^s = 11.92 - \frac{4050}{T} \quad e \quad \ln P_B^s = 12.12 - \frac{4050}{T}$$

- 3.1. Mostrar que o sistema forma azeótropo a qualquer das temperaturas e calcular a composição
- 3.2. Mostrar claramente se o sistema forma azeótropo a 760 mmHg.

4. Entre 20 °C e 100 °C obtiveram-se dados de equilíbrio líquido-vapor para uma mistura de dois líquidos A e B, estruturalmente semelhantes. A partir desses dados, verificou-se que a dependência com a temperatura dos coeficientes de actividade a diluição infinita eram representados pela equação:

$$\ln \gamma_A^\infty = \ln \gamma_B^\infty = 0.15 - \frac{10}{t}$$

com t em °C. Estimar a entalpia de excesso de uma mistura equimolar de A com B a 60 °C.

5. A 435 °C o coeficiente de actividade do zinco em ligas líquidas de Cd-Zn é expresso pela relação:

$$\log \gamma_{Zn} = 0.38x_{Cd}^2 - 0.13x_{Cd}^3$$

Calcular a actividade do cádmio numa mistura equimolar.

6. Pretende-se estimar o diagrama y-x de uma mistura líquida de éter diisopropílico / 2-propanol à pressão total de 1.013 bar. Estão disponíveis dados de ponto de ebulição T-x para o sistema a 1.013 bar, assim como as pressões de vapor em função da temperatura:

$$\ln P_1^s = 11.577 - \frac{3919.56}{T} \quad e \quad \ln P_2^s = 15.089 - \frac{5358.85}{T}$$

Pontos de ebulição (misturas a 1.013 bar)

% éter	0	8.40	18.0	28.2	38.5	47.7	52
T _{eb} /°C	82.3	76.02	72.48	69.93	67.79	67.56	67.19

Explique como poderia construir o diagrama (assuma que pode utilizar um computador)

7. Redlich e Kister (Ind. Eng. Chem., 40, 344 (1948)), propuseram um teste integral para analisar a consistência de dados termodinâmicos baseado na relação:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0$$

Partindo da expressão:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

e da equação de Gibbs-Duhem provar a relação anterior.

8. A 80 °C as pressões de vapor do etanol(1) e do tolueno (2) são respectivamente 811.75 mmHg e 291.21 mmHg. Para uma mistura líquida de composição $x_1 = 0.625$, os coeficientes da equação de van Laar são $A' = 1.8021$ e $B' = 1.7809$. Determinar:

1.1. Os coeficientes de actividade de cada componente a diluição infinita.

1.2. A composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida de composição $x_1 = 0.625$

9. A 350 K a pressão de vapor total de uma mistura líquida equimolar de A e B é 500 torr. A e B são líquidos simples, não polares, de volumes molares semelhantes. À mesma temperatura, $p_A^s = 320$ torr e $p_B^s = 370$ torr. Arrefecendo a mistura equimolar ocorre miscibilidade parcial formando-se duas fases líquidas distintas. Faça uma estimativa da temperatura crítica de solubilidade (superior) à qual se inicia a separação de fases. Admita que, para a fase líquida, é válida a equação de Margules a dois sufixos.

10. Para o projecto de uma coluna de destilação necessitamos de conhecer os factores $K = y_i/x_i$. Uma mistura líquida a 50 °C contem 30% em moles de n-hexano e 70% de benzeno. Calcular os factores K . Assumir que a pressão é suficientemente baixa para evitar correcções na fase gasosa. A 50 °C as pressões de vapor dos componentes puros, em bar, são respectivamente 0.533 e 0.380. A 25 °C são ainda conhecidos os volumes molares e os parâmetros de solubilidade seguintes:

	$V / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta / \text{J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$
n-hexano	132	14.9
benzeno	89	18.8

11. A tabela seguinte apresenta dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema álcool etílico (1) / isoctano(2) a 50 °C. Usando as equações de Margules de 3 sufixos, calcule a pressão total e a composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida de composição $x_1 = 0.7713$. As equações são:

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad e \quad RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

x_1	y_1	$P/mmHg$
0	0	146.51
0.3428	?	315.21
0.5942	0.5942	318.77
0.7713	?	?
1	1	221.05

12. Considere uma mistura contendo 1L de hexano e 1 L de etanol an 298.15 K. Usando o método UNIFAC determinar para a mistura a pressão total e a composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida. (Resolver utilizando o computador - por exemplo o programa disponível em : <http://my.net-link.net/~wdkovats/>)