

Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 10

Soluções reais: o modelo da solução regular,
lacuna de miscibilidade e funções de excesso

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Onde houver conta numérica, use $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. A 25°C ($T = 298,15 \text{ K}$), $RT = 2478,8 \text{ J/mol}$. Minúsculas designam grandezas molares ($g = G/N$, $h = H/N$, $s = S/N$, $v = V/N$), e x é a fração molar do componente A numa mistura binária A + B (de modo que $x_B = 1 - x$).

Exercício 1. O frasco que esfria ao misturar (numérico).

Benzeno (A) e ciclo-hexano (B) são dois líquidos apolares que se misturam em qualquer proporção a 25°C , mas a mistura não é ideal: a entalpia molar de mistura medida segue a parábola da solução regular,

$$\Delta h_{\text{mist}}(x) = w x(1 - x),$$

com $w = 2851 \text{ J/mol}$ a 25°C ($298,15 \text{ K}$).

(a) Calcule o parâmetro adimensional $\xi \equiv w/(RT)$ dessa mistura e Δh_{mist} para uma mistura equimolar ($x = 0,50$). O que o sinal de w diz sobre o contato A–B comparado à média dos contatos puros A–A e B–B?

(b) Formando 1,0 mol da mistura equimolar num frasco termicamente isolado (adiabático) que parte de $25,0^\circ\text{C}$, de quanto varia a temperatura do líquido? Tome a capacidade calorífica molar média da mistura como $c_p = 146 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(c) Se misturar benzeno e ciclo-hexano absorve calor ($\Delta h_{\text{mist}} > 0$), por que a mistura equimolar se forma espontaneamente num único líquido homogêneo? Calcule $-T\Delta s_{\text{mist}}$ e Δg_{mist} em $x = 0,50$ e justifique com os dois números.

Exercício 2. Da contagem de contatos à equação da solução regular.

Considere 1 mol de mistura binária (N_A moléculas no total, sendo xN_A do tipo A e $(1 - x)N_A$ do tipo B) numa rede em que cada sítio tem z vizinhos imediatos.

(a) Explique por que a rede inteira tem $\frac{1}{2}zN_A$ ligações entre vizinhos e mostre que, se as moléculas estiverem espalhadas ao acaso pela rede, o número médio de contatos do tipo A–B é $zN_A x(1 - x)$.

(b) Cada par de contatos A–B formado ao misturar consome um contato A–A e um B–B dos líquidos puros. Sendo $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ o custo energético por contato A–B acima da média dos puros e $w \equiv zN_A\varepsilon$, escreva $\Delta h_{\text{mist}}(x)$ e a energia livre de mistura $\Delta g_{\text{mist}}(x)$.

(c) Usando a relação termodinâmica $\Delta s = -(\partial\Delta g/\partial T)_{p,x}$ e o fato de que w depende das forças intermoleculares (e não de T), mostre que $\Delta s_{\text{mist}}(x)$ continua sendo a da mistura ideal e verifique que $\Delta h_{\text{mist}} = \Delta g_{\text{mist}} + T\Delta s_{\text{mist}}$ devolve exatamente $w x(1 - x)$.

Exercício 3. Quando a curva ganha dois mínimos (derivação e numérico).

Em unidades de RT , a energia livre de mistura da solução regular depende apenas de $\xi = w/(RT)$:

$$\frac{\Delta g_{\text{mist}}(x)}{RT} = x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) + \xi x(1 - x).$$

(a) Derive essa expressão em relação a x e mostre que os pontos de derivada nula satisfazem a equação transcendental

$$\ln \frac{x}{1-x} + \xi(1-2x) = 0.$$

(b) Verifique que $x = 1/2$ é sempre raiz da equação de (a). Calcule a segunda derivada de $\Delta g_{\text{mist}}/(RT)$ em $x = 1/2$ e mostre que em $\xi_c = 2$ o ponto central deixa de ser um mínimo e vira um máximo local.

(c) Para $\xi = 2,5$, verifique por substituição que $x_\alpha = 0,1448$ e $x_\beta = 0,8552$ são os dois mínimos da curva. Calcule $\Delta g_{\text{mist}}/(RT)$ para uma mistura homogênea de composição global $x = 0,50$ e compare com a energia livre do sistema separado em partes iguais nas duas fases de composições x_α e x_β .

Exercício 4. Temperatura crítica e o sistema água + fenol (numérico).

(a) A partir de $\xi = w/(RT)$ e do valor crítico $\xi_c = 2$, escreva a temperatura crítica de solução T_c em função de w e R . O que acontece com a lacuna de miscibilidade quando $T > T_c$, e por quê?

(b) No sistema água + fenol, as duas camadas líquidas desaparecem acima de $\theta_c = 66^\circ\text{C}$ ($T_c = 339,15\text{ K}$). Calcule o parâmetro w que ajusta o topo do domo da solução regular a essa temperatura crítica, e determine o valor de ξ que o modelo atribui à mistura a 20°C ($293,15\text{ K}$).

(c) A 20°C , as duas fases líquidas em equilíbrio têm 8% e 72% de fenol em massa. Sabendo que as massas molares da água e do fenol são 18,02 g/mol e 94,11 g/mol, converta essas duas composições para fração molar de fenol e compare-as com os valores previstos pelo modelo a 20°C ($x_\alpha = 0,199$ e $x_\beta = 0,801$). Explique fisicamente a razão da discrepância.

Exercício 5. Funções de excesso e seus limites (conceitual e numérico).

(a) Escreva a definição geral de uma grandeza molar de excesso m^E a partir da grandeza de mistura Δm_{mist} e da sua contrapartida ideal $\Delta m_{\text{mist}}^{\text{ideal}}$. Em seguida, dê as expressões de g^E , h^E , s^E e v^E para o modelo da solução regular com w constante.

(b) Para a mistura benzeno + ciclo-hexano a 25°C ($w = 2851\text{ J/mol}$), calcule g^E , h^E e s^E em $x = 0,25$ e em $x = 0,50$.

(c) Usando a relação termodinâmica $v^E = (\partial g^E / \partial p)_{T,x}$, explique por que o modelo da solução regular prevê $v^E = 0$ (volumes aditivos), ao contrário do que se mede em tetracloreto de carbono + ciclopentano ou em água + etanol. Que dependência adicional em w seria necessária para que o modelo desse $v^E \neq 0$?