Termodinâmica Avançada

Lista de Exercícios — Aula 11

Misturas binárias: o diagrama T–x, a regra da alavanca e a destilação

James Moraes de Almeida
Ilum Escola de Ciência — CNPEM

Os exercícios partem das figuras: leia nelas os valores pedidos, com duas casas decimais em fração molar e meio grau em temperatura. Nos diagramas inteiros a grade fina é de 0,02 e de 1 °C (interpole entre as linhas); nos zooms, de 0,01 e de 0,5 °C ou menos. Onde houver conta numérica, use $R = 8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$ e 1 atm = 1,013 bar. Para benzeno (B) e tolueno (T), a mistura é ideal (Raoult), e a 100 °C as pressões de vapor dos puros são $p^*_\mathrm{B} = 1{,}811$ bar e $p^*_\mathrm{T} = 0{,}742$ bar.

Nos diagramas, o eixo horizontal é z, a fração molar de benzeno (de etanol, no Exercício 5) da mistura toda, somadas as duas fases: $z = x$ quando tudo é líquido e $z = y$ quando tudo é vapor; x e y são as frações no líquido e no vapor. A linha de bolha (contínua) dá, para cada z, a temperatura em que o líquido começa a ferver; a linha de orvalho (tracejada), a temperatura em que o vapor começa a condensar.

Exercício 1. Lendo o diagrama T–x (leitura de gráfico e numérico).

A Figura 1 é o diagrama do benzeno + tolueno a 1 atm, calculado com a lei de Raoult.

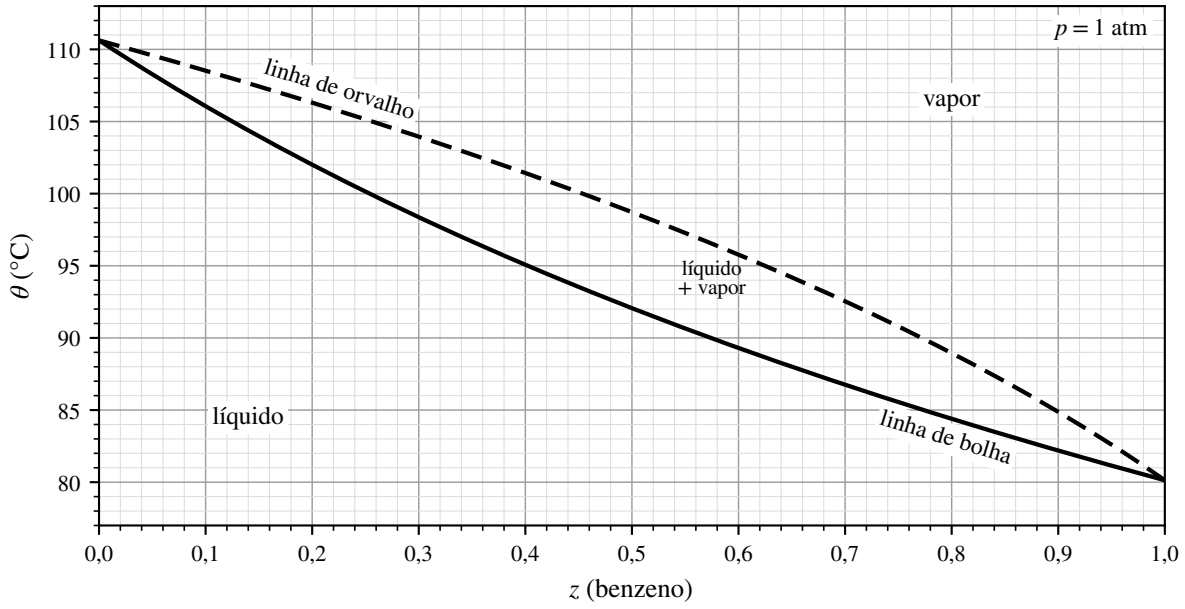

Figura 1. Benzeno + tolueno a 1 atm (Exercícios 1 e 2).

(a) Leia na figura as temperaturas de ebulição do benzeno puro e do tolueno puro. Qual dos dois é o mais volátil?

(b) Para uma mistura com $z = 0{,}65$, leia a temperatura em que o líquido começa a ferver e a temperatura em que o vapor começa a condensar. O que acontece com a mistura entre essas duas temperaturas?

(c) Trace na figura a horizontal de 100 °C e leia as composições do líquido (x) e do vapor (y) que coexistem nessa temperatura, nas duas pontas da linha de amarração.

(d) Confira a leitura com a lei de Raoult. Escreva a condição para que um líquido de fração x de benzeno ferva à pressão p numa temperatura T em que os puros têm pressões de vapor $p^*_\mathrm{B}(T)$ e $p^*_\mathrm{T}(T)$, resolva para x e calcule x e y com os dados de 100 °C.

Exercício 2. Aquecer e resfriar no diagrama (leitura de gráfico e conceitual).

Um líquido com $z = 0{,}30$ de benzeno é aquecido lentamente a 1 atm num cilindro fechado por um pistão: a pressão fica constante, e o vapor que se forma permanece em contato com o líquido. Acompanhe na Figura 1 a vertical $z = 0{,}30$.

(a) Leia a temperatura em que o líquido começa a ferver e a composição y da primeira bolha de vapor. Ela é mais rica ou mais pobre em benzeno que o líquido, e por quê?

(b) A 100 °C a mistura está em duas fases. Com os valores de x e y calculados no Exercício 1(d), use a regra da alavanca para dizer quantos por cento dos mols estão no vapor. Qual dos dois braços é o maior?

(c) Continuando a aquecer, a composição do líquido muda em que sentido, e ao longo de qual curva? A temperatura sobe ou desce enquanto isso? Em que temperatura evapora a última gota, e qual é a composição dela?

(d) Agora o caminho inverso: um vapor com $y = 0{,}30$ é resfriado a 1 atm. Leia a temperatura em que ele começa a condensar e a composição da primeira gota, e compare com o item (c).

Exercício 3. A regra da alavanca, mol a mol (leitura com zoom e numérico).

Um recipiente fechado contém $n = 5{,}00$ mol de benzeno + tolueno, com fração molar global $z = 0{,}40$ de benzeno, a 97 °C e 1 atm. A Figura 2 mostra o diagrama inteiro e, à direita, o zoom da região do retângulo. Chame de n_L e n_V os números de mols do líquido e do vapor, e de x e y as frações molares de benzeno no líquido e no vapor.

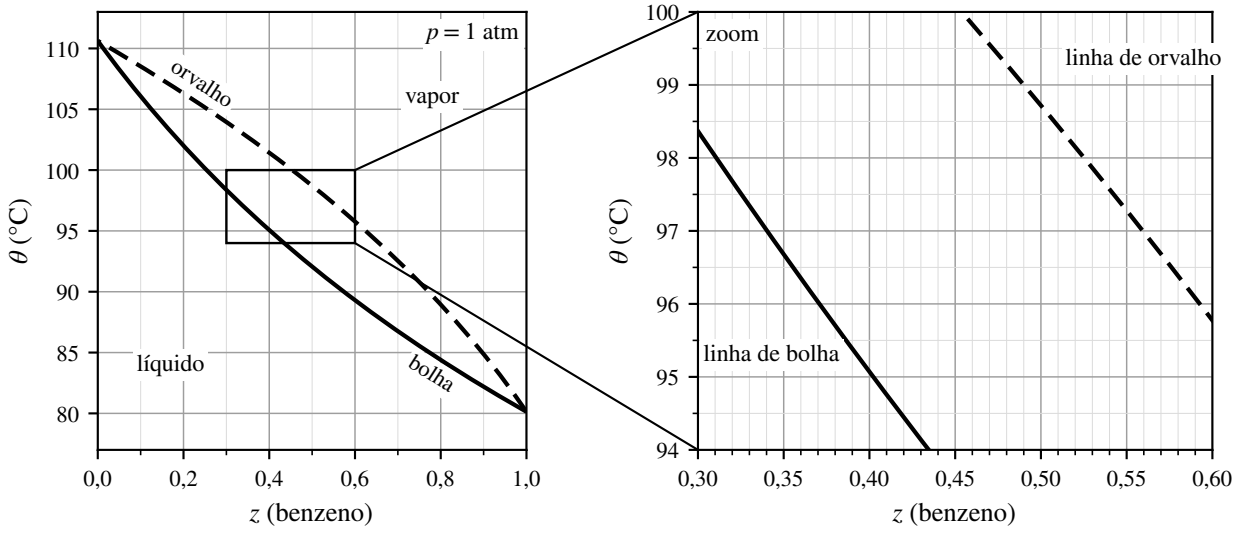

Figura 2. Benzeno + tolueno a 1 atm, com o zoom da região de z entre 0,30 e 0,60 e de θ entre 94 °C e 100 °C (Exercício 3).

(a) Marque o ponto $(z;\ \theta) = (0{,}40;\ 97\ °C)$ e mostre que ele está na região de duas fases. Trace no zoom a linha de amarração de 97 °C e leia x e y com duas casas decimais.

(b) Calcule os dois braços da alavanca, $z - x$ e $y - z$. Qual das duas fases tem mais mols?

(c) Escreva o balanço total de mols e o do benzeno, obtenha deles a regra da alavanca e calcule, nesta ordem, n_L/n_V, n_L/n, n_L e n_V.

(d) Calcule os mols de benzeno e de tolueno no líquido e no vapor, e organize os quatro valores numa tabela.

(e) Confira os balanços do benzeno e do tolueno: a soma das duas fases devolve, para cada substância, o que há na mistura toda?

Exercício 4. Três degraus da escada (leitura de gráfico e conceitual).

Uma destilação simples recolhe o vapor de uma mistura em ebulição, condensa-o e ferve o condensado de novo. Comece com um líquido de $x_0 = 0{,}30$ de benzeno, a 1 atm.

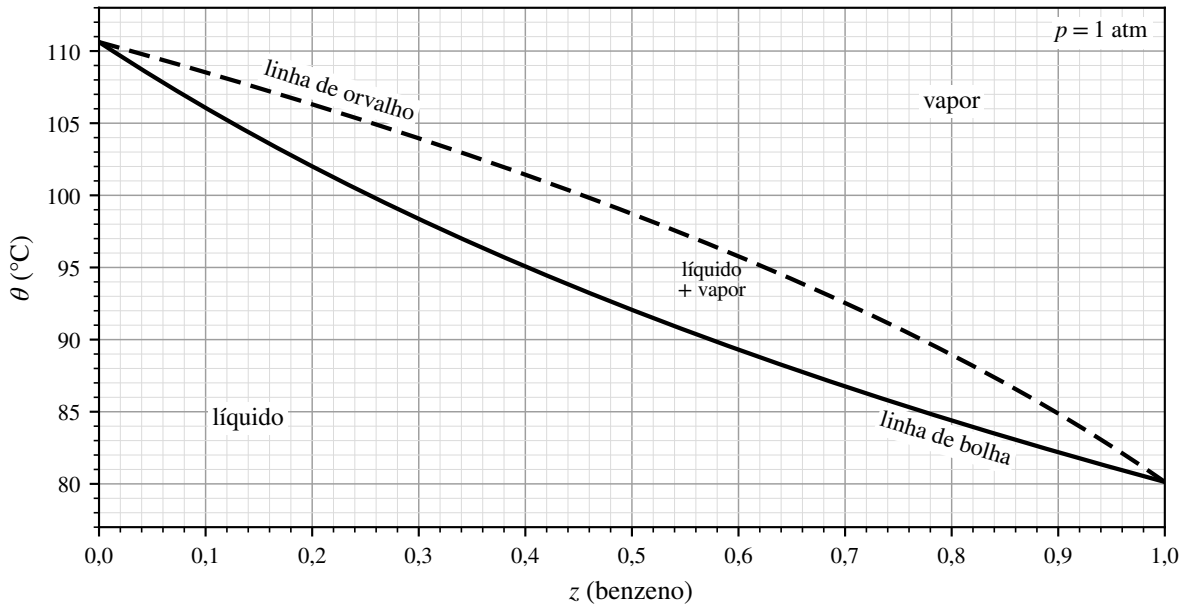

Figura 3. Benzeno + tolueno a 1 atm, para desenhar a escada (Exercício 4).

(a) Desenhe na Figura 3 os três primeiros degraus da escada, indicando o que é "ferver" e o que é "condensar" em cada um. Leia as composições y_1, y_2 e y_3 dos três destilados e as temperaturas de ebulição dos três líquidos.

(b) Meça na figura o avanço de cada degrau em composição, $y - x$. Por que, perto do benzeno puro, os degraus ficam cada vez mais curtos?

(c) Essa escada tem fim? O que uma coluna de destilação faz de diferente da destilação simples repetida?

Exercício 5. O azeótropo do álcool (leitura de gráfico e numérico).

A Figura 4 mostra o diagrama medido do etanol + água a 1 atm, com um zoom da região perto do etanol puro. Aqui x, y e z são frações molares de etanol. A composição medida em que as duas curvas se tocam é $x = 0{,}894$.

(a) No zoom, mostre que as linhas de bolha e de orvalho se tocam em $z = 0{,}894$, e leia a temperatura de ebulição nesse ponto e a do etanol puro. Compare com a da água pura, no diagrama inteiro.

(b) No diagrama inteiro, leia a composição y do vapor que sai dos líquidos com $x = 0{,}10$ e $x = 0{,}50$. Com as diferenças $y - x$ e o zoom, explique por que a destilação de uma mistura com $x < 0{,}894$ nunca ultrapassa essa composição.

(c) Converta $x = 0{,}894$ para fração em massa de etanol (massas molares 46,07 g/mol e 18,02 g/mol) e para fração em volume a 20 °C, supondo volumes aditivos (densidades 0,789 g/mL e 0,998 g/mL). O álcool comercial "96°" tem 96 °GL (96 % em *volume* a 20 °C): ele é o azeótropo?

(d) Uma mistura ideal (Raoult) pode ter azeótropo? Justifique a partir da forma das curvas de bolha e de orvalho de uma mistura ideal.

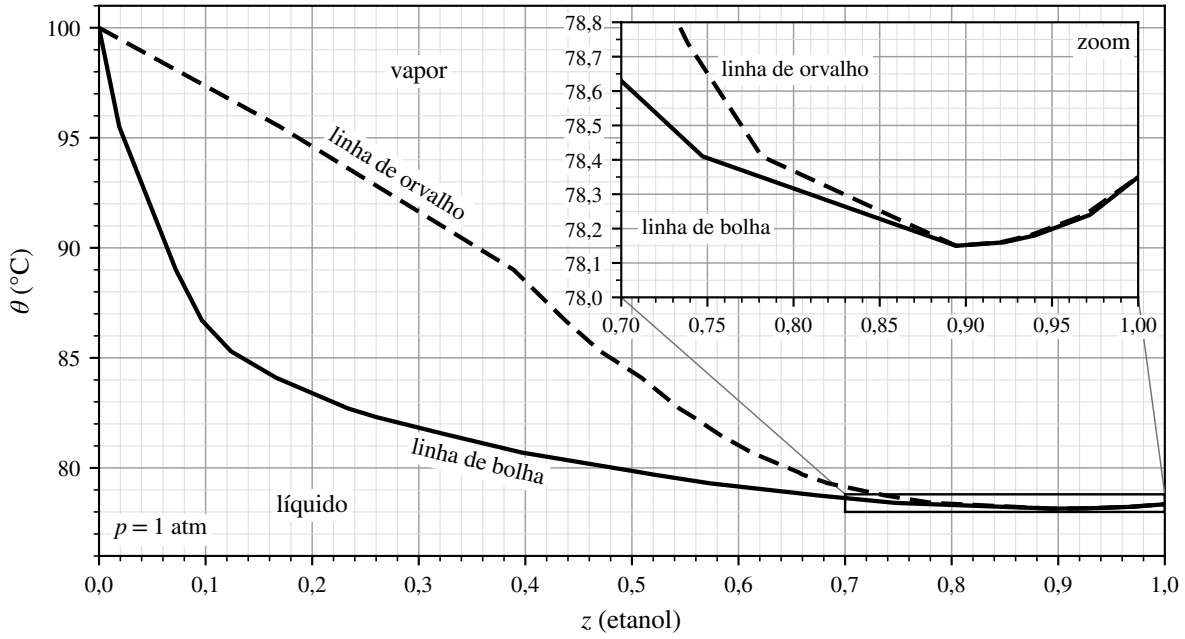

Figura 4. Etanol + água a 1 atm (dados medidos), com o zoom de z entre 0,70 e 1,00 e de θ entre 78,0 °C e 78,8 °C (Exercício 5).

Exercício 6. Gás em água fria (leitura de gráfico e numérico).

A Figura 5 mostra a solubilidade C do oxigênio em água, em contato com o ar a 1 atm, entre 0 °C e 40 °C. A curva é a equação de Benson e Krause, a mesma que o USGS usa nas suas tabelas; os círculos são os valores da tabela, de 5 em 5 °C.

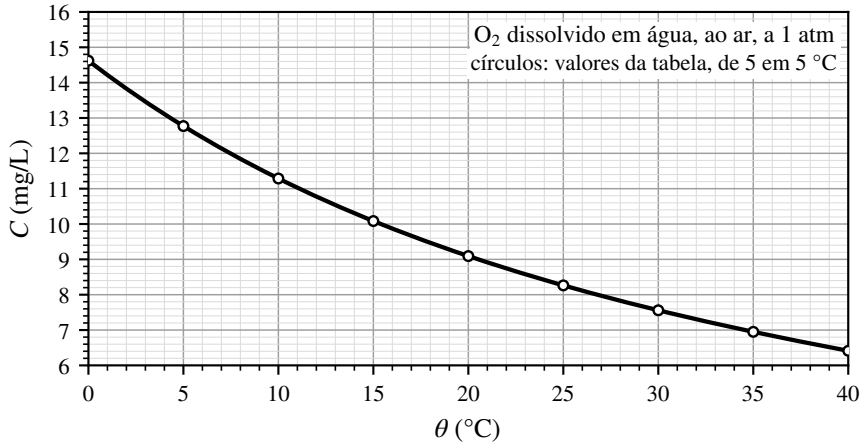

Figura 5. O_2 em água, ao ar, a 1 atm (Benson e Krause, 1984, via USGS; Exercício 6).

(a) Leia na figura a solubilidade nos círculos de 0 °C e de 30 °C. Em que temperatura a solubilidade cai à metade do valor de 0 °C?

(b) Dissolver o oxigênio em água libera ou absorve calor? Responda pelo sinal da variação da solubilidade com T, com uma frase de justificativa termodinâmica.

(c) Supondo Δh_{sol} constante na faixa, a solubilidade obedece a $\ln C = -\Delta h_{\text{sol}}/(RT) + \text{const}$, com T em kelvin (a mesma forma de Clausius–Clapeyron). Estime Δh_{sol} a partir das duas leituras do item (a).

(d) Em vários solventes orgânicos o H_2 e o He dissolvem mais quando se aquece. O que isso diz sobre o sinal de Δh_{sol} deles, e qual é a origem física da diferença em relação ao oxigênio em água?