

Lista 3 – Equilíbrio Líquido-Vapor

14.1 O benzeno e o tolueno formam soluções bem próximas da idealidade. A 300 K, $p_{\text{tolueno}}^{\circ} = 32,06 \text{ mmHg}$ e $p_{\text{benzeno}}^{\circ} = 103,01 \text{ mmHg}$.

- Uma mistura líquida é composta de 3 mol de tolueno e 2 mol de benzeno. Se a pressão sobre a mistura a 300 K for reduzida, a que pressão se formará o primeiro vapor?
- Qual a composição dos primeiros traços do vapor formado?
- Se a pressão for reduzida ainda mais, a que pressão desaparecerá o último traço de líquido?
- Qual a composição do último traço de líquido?
- Qual será a pressão, a composição do líquido e a composição do vapor quando 1 mol da mistura for vaporizado? (Sugestão: Regra da alavanca.)

Serão calculados os valores de **P da reta de líquido em função de x_1** , considerando o benzeno como o componente 1 e o tolueno como componente 2, :

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^{\circ} + (1 - x_1) p_2^{\circ}$$

$$p = p_2^{\circ} + (p_1^{\circ} - p_2^{\circ}) x_1,$$

	A	B	C	D	E	F	G
1			$p^*1 =$	103,01 mmHg		Benzeno	
2	Cálculo de P(x)		$p^*2 =$	32,06 mmHg		Tolueno	
3							
4		$P(x) = p^*2 + (p^*1 - p^*2)x_1$					
5							
6	x_1	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
7	P(x)	32,06	46,25	60,44	74,63	88,82	103,01
8							

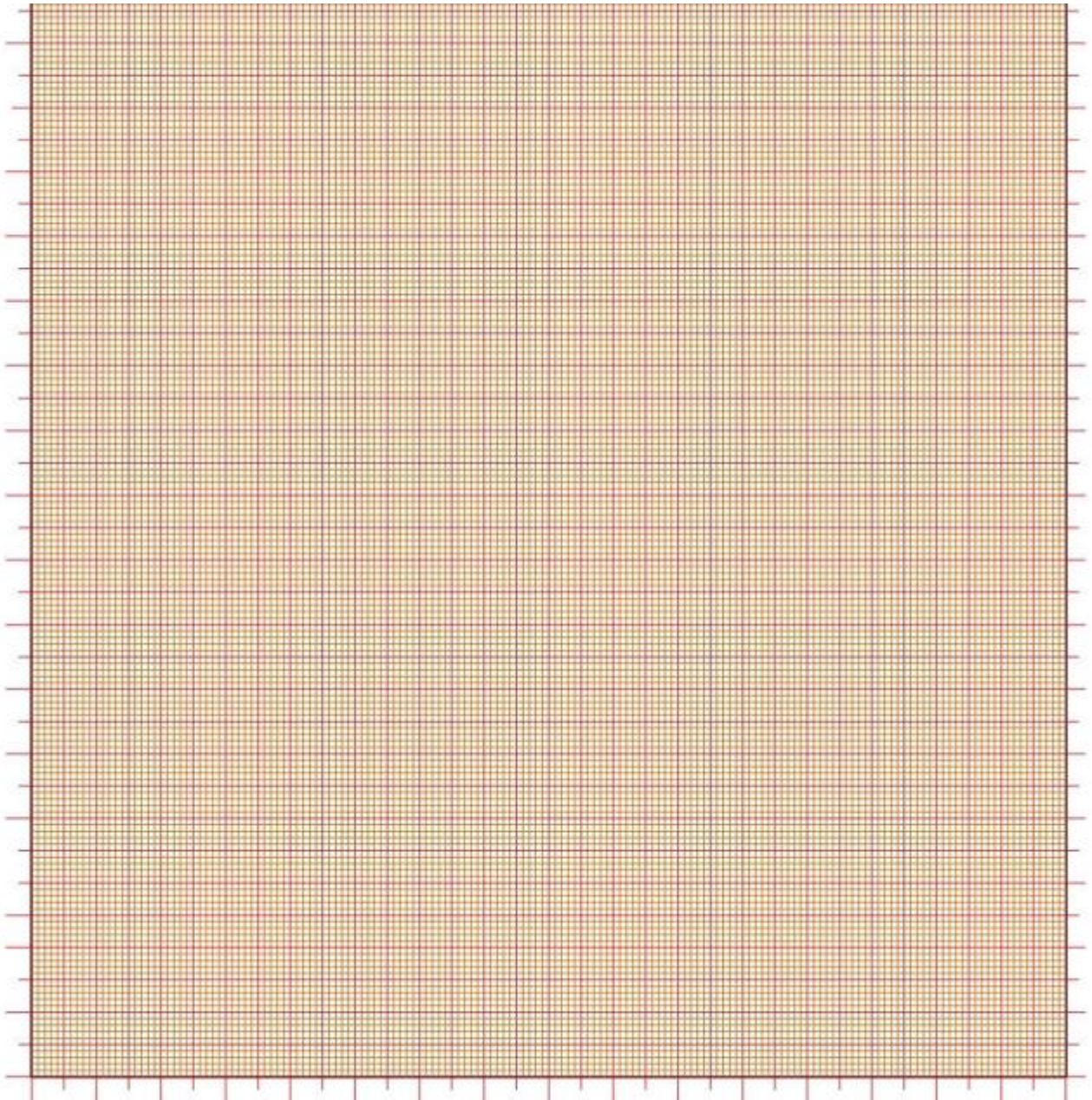
E os valores de P da curva de vapor em função de y_1 :

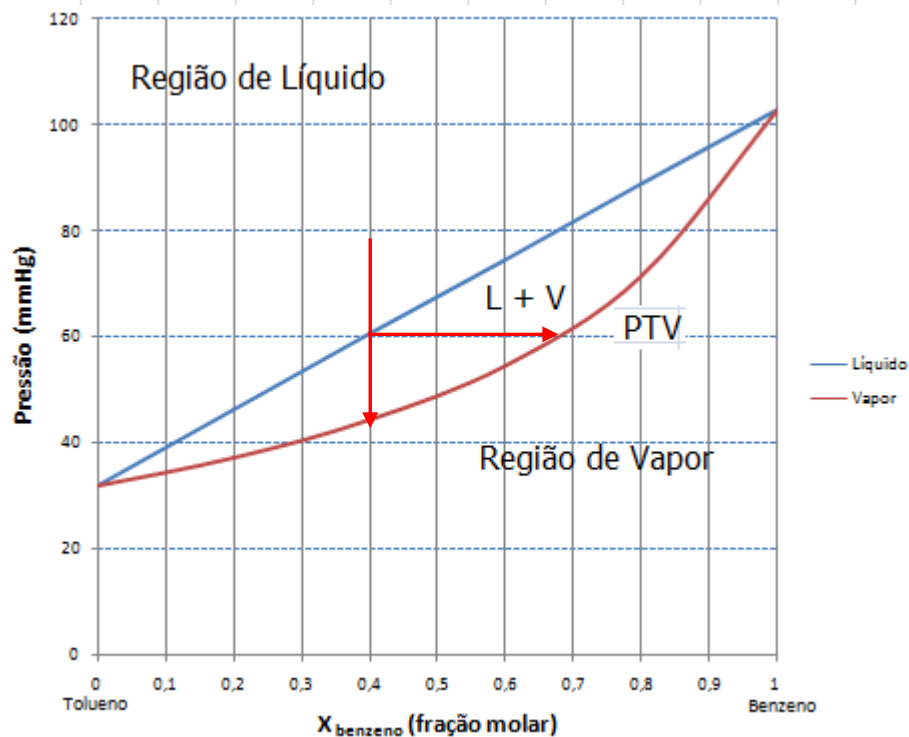
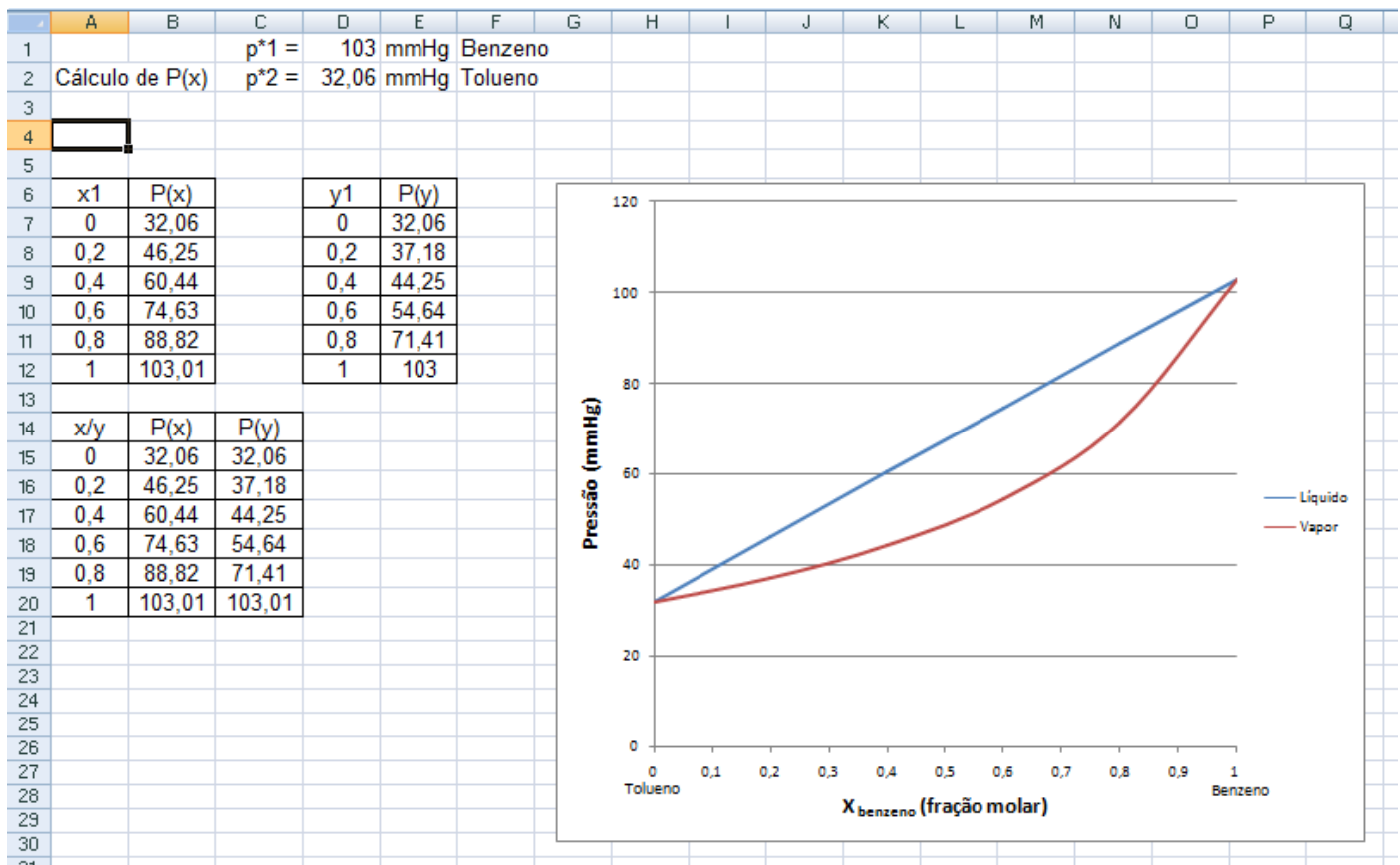
$$p = \frac{p_1^{\circ} p_2^{\circ}}{p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) y_1}$$

y_1	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
P(y)	32,06	37,18	44,25	54,64	71,41	103,01

Diagrama Benzeno-Tolueno

(Você pode fazer em papel milimetrado ou no Excel)





a) Qual a pressão que aparece o primeiro traço de vapor (PTV)? **Onde $x_b = X_b$**

$X_{\text{benzene}} = \text{comp. sistema} = \frac{\text{número mols de benzeno}}{\text{número de mols da mistura}}$

Dados do problema : $n_{\text{benzene}} = 2 \text{ mol}$ $n_{\text{tolueno}} = 3 \text{ mol}$

$X_{\text{benzene}} = \frac{2}{5} = 0,4 = x_{\text{benzene}}$ logo **na $P(x) = 60,44 \text{ mmHg}$ aparecerá o PTV**

b) Qual a composição do PTV?

A composição do PTV será lida na curva de vapor para a $P(x) = 60,44 \text{ mmHg}$:

Do diagrama tem-se $y_{\text{benzeno}} \sim 0,7$ mas se calcularmos com a equação da curva de vapor para esta $P = 60,44 \text{ mmHg}$ tem-se: $y_{\text{benzeno}} = 0,6817$

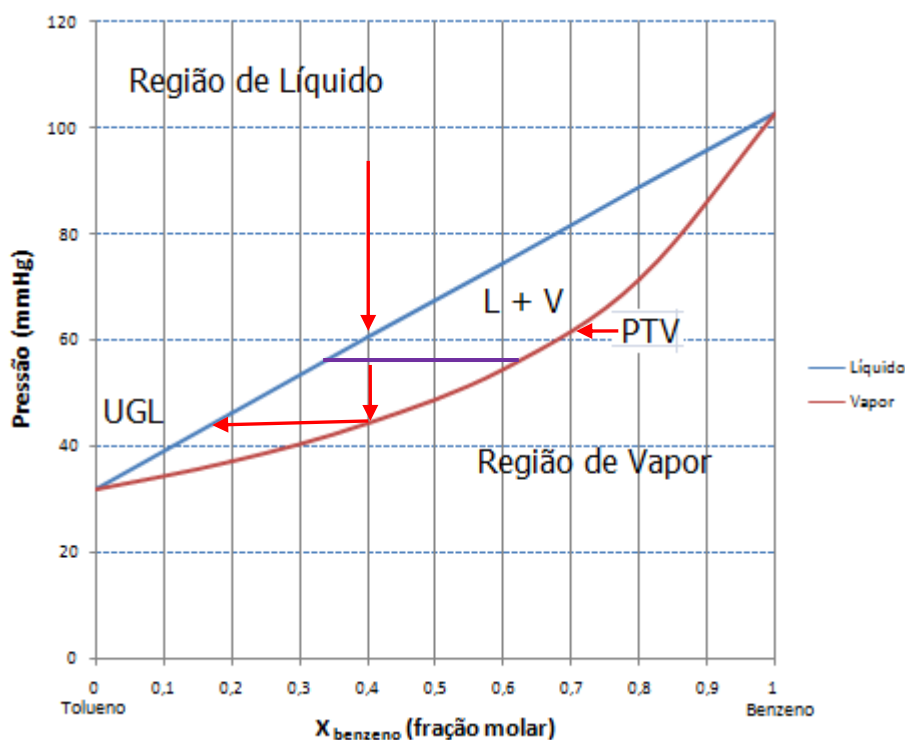
E como $y_{\text{benzeno}} + y_{\text{tolueno}} = 1$ tem-se $y_{\text{tolueno}} = 1 - 0,6817 = 0,3183$

Usar no mínimo 3 casas decimais porque se for calcular a %molar a incerteza será na primeira casa decimal, ex. 68,2%. Sugiro usar 4 casas decimais para ter um valor com a incerteza na segunda casa, ex. 68,17%)

c) Qual a pressão que desaparecerá o último traço de líquido (UGL = última gota de líquido)?

A composição da UGL será lida na reta de líquido quando o valor da composição do vapor será o mesmo que a composição inicial da mistura: $(y_{\text{benzeno}})_{\text{em equilíbrio UGL}} = X_{\text{benzeno}} = 0,4$

Do diagrama $P_{\text{UGL}} \sim 44 \text{ mmHg}$ (em papel milimetrado a leitura seria essa) mas podemos calcular essa pressão com o valor de $(y_{\text{benzeno}})_{\text{UGL}} = 0,4$ na equação da curva de vapor e teremos **$P_{\text{UGL}} = 44,25 \text{ mmHg}$**



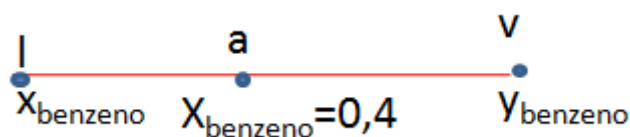
d) Qual a composição do UGL?

A UGL é calculada com a equação da reta de líquido para a $P = 44,24 \text{ mmHg}$

$(x_{\text{benzeno}}) = 0,1718$ e $(x_{\text{tolueno}}) = 1 - 0,1718 = 0,8282$
(sempre calcular para os 2 componentes)

e) Se 1mol de mistura for vaporizada qual a pressão e as composições das fases líquidas e de vapor?

Usar a Regra da Alavanca (**linha roxa no diagrama**): $n_l \cdot x_l = n_v \cdot y_v$



$$n_l \cdot x_l = n_v \cdot y_v$$

$$n_v = 1 \text{ mol e } n_l = 5 - 1 = 4 \text{ mol}$$

$$4(0,4 - x_b) = 1(y_b - 0,4)$$

$$y_b = 2 - 4x_b$$

substituindo y_b pela equação:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1}$$

Chegar numa equação de 2º grau:

$$283,8 x^2 + 89,35 x - 64,12 = 0$$

Calcular x' e x'' (raiz que interessa $0 < x < 1$)

Composição fase líquida: **$x_{\text{benzeno}} = 0,3433$** e $x_{\text{tolueno}} = 1 - 0,3433 = 0,6567$

Substitui na eq. Reta de líquido: $P = 56,42 \text{ mmHg}$

Composição fase de vapor: **$y_{\text{benzeno}} = 0,6268$** e **$y_{\text{tolueno}} = 0,3732$**

[se não fosse uma solução de comportamento ideal estas equações não poderiam ser usadas e então usaríamos **o método prático** que neste caso o cálculo da % vaporizada para 1mol de mistura significa 20% da mistura inicial (5mol), assim aproximadamente o ELV está a 20% da altura a partir do início da vaporização]

14.2 Dois líquidos *A* e *B* formam uma solução ideal. A uma determinada temperatura, a pressão de vapor de *A* puro é 200 mmHg, enquanto que a de *B* puro é de 75 mmHg. Se o vapor sobre a mistura consistir de 50 mol por cento de *A*, qual a percentagem molar de *A* no líquido?

$$\begin{aligned}
 &P_A = 200 \text{ mmHg} & y_A &= 0,5 \\
 &P_B = 75 \text{ mmHg} & x_A &= ? \\
 \\
 &P = \frac{200 \cdot 75}{200 + (75 - 200)0,5} = 109,09 \text{ mmHg} \\
 \\
 &109,09 = 75 + (200 - 75)x_A \\
 &x_A = 0,2727 \\
 &R: 27,27 \text{ mol\%}
 \end{aligned}$$

14.3 A – 31,2°C, temos os seguintes dados:

Composto	Propano	<i>n</i> -butano
Pressão de vapor, p° /mmHg	1200	200

- Calcule a fração molar de propano na mistura líquida que entra em ebulição a – 31,2°C, sob uma pressão de 760 mmHg.
- Calcule a fração molar de propano no vapor em equilíbrio com o líquido em (a).

Legenda 1- propano
2- n-butano

$$\begin{aligned}
 \text{a) } P &= P_2^\circ + (P_1^\circ - P_2^\circ)x_1 \\
 760 &= 200 + (1200 - 200)x_1 \\
 x_1 &= 0,56 \\
 \\
 \text{b) } y_1 &= \frac{0,56(1200)}{200 + (1200 - 200)0,56} = 0,9842
 \end{aligned}$$

14.4 A – 47°C a pressão de vapor do brometo de etila é 10 mmHg, enquanto que a do cloreto de etila é 40 mmHg. Assuma que a mistura é ideal. Se existir apenas um traço de líquido e se a fração molar do cloreto de etila no vapor for de 0,80,

- a) qual será a pressão total e a fração molar do cloreto de etila no líquido?
 b) Se existirem 5 mol de líquido e 3 mol de vapor, presentes na mesma pressão em que (a), qual a composição global do sistema?

Legenda: 1-Brometo de etila
 2-cloreto de etila

CUIDADO com a alavanca, faça com o líquido que foi dada a composição = cloreto de etila (se fosse num diagrama seria o líquido a direita)

$$a) P = 10 + 40 \cdot 0,8 = 25 \text{ mmHg}$$

$$= 10 + (40 - 10) \cdot 0,8$$

$$25 = 10 + (40 - 10) \cdot x_2$$

$$x_2 = 0,5$$

b) regra da alavanca

l	a	v
0,5	x_2	0,8
$n_l \cdot a_l = n_v \cdot a_v$		
$5(x_2 - 0,5) = 3(0,8 - x_2)$		
Composição global do sistema:		
$x_2 = 0,6125$		
$x_1 = 1 - x_2 = 0,3875$		

x_i = composição do sistema (a quantidade de mols iniciais que estão na fase líquida antes de ser iniciada a vaporização) que é constante num sistema fechado

x_i = composição da fase líquida em equilíbrio com a fase vapor (esse valor é igual a x_i no início da vaporização e varia durante a vaporização da mistura líquida)

y_i = composição da fase de vapor em equilíbrio com a fase líquida ($y_i = x_i$)

- 14.5 Uma mistura gasosa de duas substâncias, sob uma pressão total de 0,8 atm, está em equilíbrio com uma solução ideal líquida. A fração molar da substância A é 0,5 na fase vapor e 0,2 na fase líquida. Quais são as pressões de vapor dos dois líquidos puros?

$$\begin{aligned}
 P &= 0,8 \text{ atm} \\
 y_A &= 0,5 & x_A &= 0,2 \\
 y_B &= 0,5 & x_B &= 0,8 \\
 y_A &= \frac{p_A}{P} = \frac{y_A^L P_A^0}{P} + \frac{y_B^L P_B^0}{P} \\
 (I) \quad 1 &= 0,5 + 0,5 & 1 &= (0,5 P_A^0 + 0,5 P_B^0) / 0,8 \\
 0,8 & & & P_A^0 P_B^0 \\
 y_A \cdot P &= p_A \Rightarrow p_A = 0,4 \\
 p_A &= x_A P_A^0 \Rightarrow P_A^0 = \frac{0,4}{0,2} = 2 \text{ atm} \\
 \text{Em (I)} \quad 1 &= \frac{0,5}{2} + \frac{0,5}{P_B^0} \\
 0,8 & & & P_B^0 = 0,5 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

Outra forma de resolver:

Use a equação da reta com x_A , terá 2 incógnitas

Use a equação de Dalton $y_A = p_A/P \Rightarrow y_A = P_A^0/0,8 \Rightarrow P_A^0 = 2 \text{ atm}$

Substitui na equação da reta e encontra $P_B^0 = 0,5 \text{ atm}$

14.6 A composição do vapor em equilíbrio com uma solução binária ideal é determinada pela composição do líquido. Se x_1 e y_1 são as frações molares de 1 no líquido e no vapor, respectivamente, ache o valor de x_1 para o qual $y_1 - x_1$ apresenta um máximo. Qual é a pressão nesta composição?

$$y_1 - x_1 = \frac{x_1 p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} - x_1$$

O valor máximo da relação ($y_1 - x_1$) pode ser calculado derivando-se em relação a x_1 :

$$\frac{d(y_1 - x_1)}{dx_1} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d(y_1 - x_1)}{dx_1} &= \frac{p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} - \frac{x_1 p_1^0 (p_1^0 - p_2^0)}{[p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1]^2} - 1 \\ &= \frac{p_1^0(p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1) - x_1 p_1^0 (p_1^0 - p_2^0) - (p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1)^2}{[p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1]^2} = 0 \end{aligned}$$

$$p_1^0 p_2^0 + p_1^0 x_1 (p_1^0 - p_2^0) - x_1 p_1^0 (p_1^0 - p_2^0) - p_2^0{}^2 - 2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0)x_1 - (p_1^0 - p_2^0)^2 x_1^2 = 0$$

$$(p_1^0 - p_2^0)^2 x_1^2 + 2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0)x_1 + (p_2^0{}^2 - p_1^0 p_2^0) = 0$$

A equação quadrática tem como solução:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{-2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0) \pm \sqrt{4p_2^0{}^2 (p_1^0 - p_2^0)^2 - 4(p_1^0 - p_2^0)^2 (p_2^0{}^2 - p_1^0 p_2^0)}}{2(p_1^0 - p_2^0)^2} \\ x_1 &= \frac{-2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0) \pm 2(p_1^0 - p_2^0)(p_1^0 p_2^0)^{1/2}}{2(p_1^0 - p_2^0)^2} \end{aligned}$$

Onde o máximo está em:

$$x_1 = \frac{(p_1^0 p_2^0)^{1/2} - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0}$$

E a pressão para este valor de composição pode ser calculado:

$$\begin{aligned} p &= p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1 \\ p &= \frac{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)[(p_1^0 p_2^0)^{1/2} - p_2^0]}{(p_1^0 - p_2^0)} \end{aligned}$$

Que pode ser reduzida a:

$$p = (p_1^0 p_2^0)^{1/2}$$