

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar} \quad 1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$$

$$H = U + PV \quad A = U - TS \quad G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$$

$$(\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P = V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H \quad pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_p \text{ e } C_v \text{ constantes)}$$

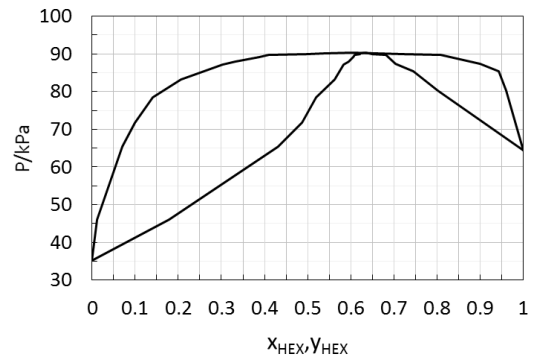
$$dP/dT = \Delta H_m / (T \Delta V_m) \quad \Pi = -(RT / V_{m,A}^*) \ln x_A$$

$$\Pi = RT [i] \text{ (sol. diluída)} \quad \ln x_A = (\Delta_{\text{fus},A} H / R) (1/T_{\text{fus},A} - 1/T_{\text{fus}}) \quad \Delta_{\text{fus}} T = K_{\text{fusA}} m_i$$

$$K_{\text{fusA}} = M_A R T_{\text{fusA}}^2 / \Delta_{\text{fusA}} H \quad (M_A \text{ em kg mol}^{-1}) \quad \ln x_A = (-\Delta_{\text{vap},A} H / R) (1/T_{\text{vap},A} - 1/T_{\text{vap}})$$

$$\Delta_{\text{vap}} T = K_{\text{vapA}} m_i \quad K_{\text{vapA}} = M_A R T_{\text{vapA}}^2 / \Delta_{\text{vapA}} H \quad (M_A \text{ em kg mol}^{-1})$$

24. A figura representa o diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema *n*-hexano (HEX) + etanol (ETA), a 55 °C. Esboce o diagrama que obterias se a solução de HEX e ETA fosse ideal.



Se a solução líquida obedecesse ao modelo de solução ideal, ambos os componentes obedeceriam à lei de Raoult:

$$P_{\text{HEX}} = P_{\text{HEX}}^* x_{\text{HEX}} \quad P_{\text{ETA}} = P_{\text{ETA}}^* x_{\text{ETA}}$$

em que

$P_i$  = pressão parcial de *i*

$P_i^*$  = pressão de vapor de *i* (*i* puro)

$x_i$  = fracção molar de *i* no líquido

Também sabemos que:

$$P = \sum P_i$$

e

$$P_i = y_i P$$

em que  $P$  é a pressão de vapor da solução ( $P$  total) e  $y_i$  é a fracção molar de *i* no gás.

$$P_{\text{HEX}}^* = 65 \text{ kPa (P quando } x_{\text{HEX}} = 1)$$

$$P_{\text{ETA}}^* = 35 \text{ kPa (P quando } x_{\text{HEX}} = 0)$$

A 55 °C, HEX é o componente mais volátil pois  $P_{\text{HEX}}^* > P_{\text{ETA}}^*$ .

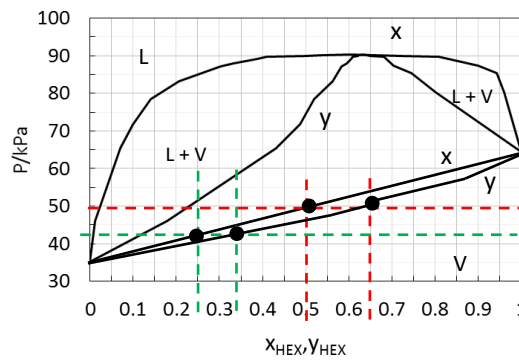
Vamos representar o comportamento de uma solução líquida ideal de dois componentes com as pressões de vapor do HEX e do ETA. Por exemplo, quando  $x_{\text{HEX}} = 0.5$ :

$$P_{\text{HEX}} = 65 \times 0.5 = 32.5 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{ETA}} = 35 \times 0.5 = 17.5 \text{ kPa}$$

$$P = 50.0 \text{ kPa}$$

Repetindo este cálculo para outros valores de composição do líquido, verificar-se-ia que a linha que une as pressões de vapor das duas substâncias é uma linha recta (a cheio).



Por outro lado,

$$P_{\text{HEX}} = y_{\text{HEX}} P$$

$$32.5 = y_{\text{HEX}} \times 50.0$$

$$y_{\text{HEX}} = 0.65$$

Como o HEX é o componente mais volátil, o vapor está mais rico em HEX do que o líquido que lhe deu origem:  $y_{\text{HEX}} > x_{\text{HEX}}$ .

Para  $x_{\text{HEX}} = 0.25$ :

$$P_{\text{HEX}} = 65 \times 0.25 = 16.25 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{ETA}} = 35 \times 0.75 = 26.25 \text{ kPa}$$

$$P = 42.5 \text{ kPa}$$

$$16.25 = y_{\text{HEX}} \times 42.5$$

$$y_{\text{HEX}} = 0.38$$

Os pontos (P,x) de uma solução líquida ideal definem uma recta, mas já os pontos (P, y) de uma solução líquida ideal definem uma linha curva.

Os dois pares de pontos determinados estão representados de tal forma que cada tie-line une as composições do líquido e do vapor em equilíbrio, a T e P constantes.

Notar que, a T constante, um aumento de P favorece os estados condensados. Assim, temos a zona monofásica do líquido em cima, a do gás em baixo, e a zona bifásica referente ao equilíbrio líquido-vapor entre as duas linhas. A linha superior é a que dá as composições do líquido – x; bubble point - e a linha inferior é a que dá as composições do gás – y; dew point.

Como se verifica, o sistema HEX + ETA é altamente não ideal a 55 °C. Na realidade, verifica-se até a existência de um azeótropo, quando as linhas dos x e dos y se unem. Um líquido com composição azeotrópica produz um vapor com composição idêntica.