



Termodinâmica de Soluções: Aplicações

Professor: Ricardo Pires

OBJETIVOS

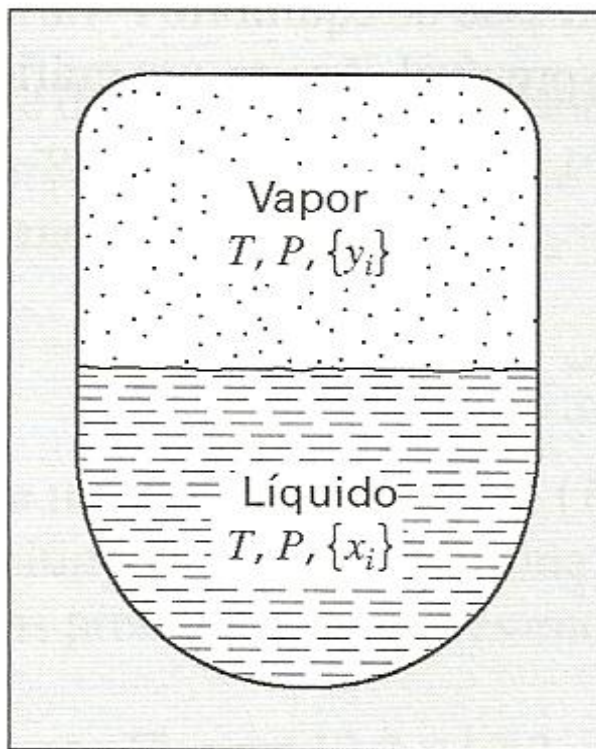


- Entender/articular dados de ELV para obtenção de correlações para o coeficiente de atividade para trabalhar com a FASE LIQUIDA.
- Apresentar e definir os modelos de energia livre de Gibbs em excesso para descrição do comportamento de misturas líquidas.

Propriedades da Fase líquida a partir de dados de ELV



Para um sistema fechado em que tem-se uma mistura em ELV.



T e P são uniformes em todo o vaso (sistema).

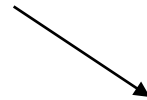
Podem ser medidas por instrumentos apropriados.

Fugacidade



Para a espécie i na mistura vapor: $\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P$

Do critério de ELV: $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N)$



$$\hat{f}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^v P$$

Frequentemente as medidas de ELV são realizadas em pressões baixas. Nestas, pode-se considerar a fase vapor GI.

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v = y_i P$$

A fugacidade de i (nas fases líquida e vapor) é igual à sua pressão parcial.

$$\hat{f}_1 = y_1 P$$

$$\hat{f}_2 = y_2 P$$

A Lei de Raoult



Em sistemas em ELV, a pressões baixas o suficiente, pode-se aplicar a LEI DE RAOULT e considerar:

A fase vapor um GI;

A fase líquida uma solução ideal.

$$y_i P = x_i P_i^{\text{Sat}}$$

Enunciado matemático da Lei de Raoult.

Do Capítulo 11: Fugacidade de um liq. puro

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT}$$

$$\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}}$$

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{\text{sat}}$$

Coefficiente de Atividade

Para um sistema que têm-se fases líquida com a não idealidade contabilizada no coeficiente de atividade e vapor como gás ideal.

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$$

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}}$$

LEI DE RAOULT MODIFICADA

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5)$$



A Lei de Henry



Para uma espécie i cuja T crítica é inferior a T de utilização. Se esta espécie i se encontra muito diluída na fase líquida(soluto), a Lei de Henry enuncia que a pressão parcial da espécie na fase vapor é diretamente proporcional à sua fração molar na fase líquida.

$$y_i P = x_i H_i$$

H_i é a constante de Henry.

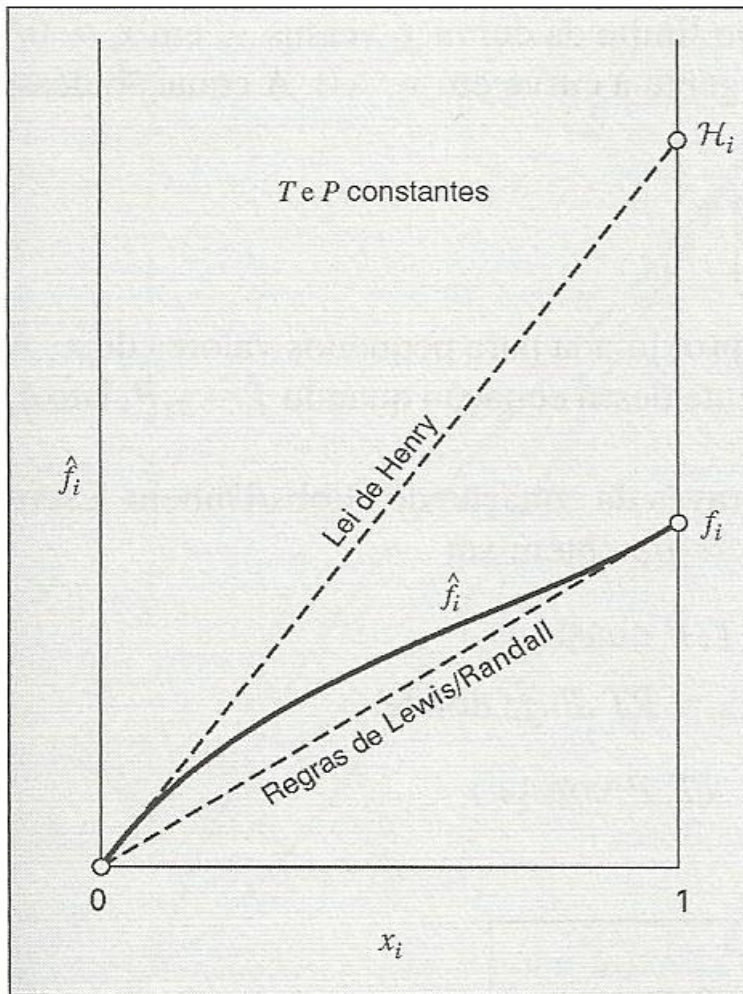
Exemplo: Sistema ar- água em equilíbrio líquido-vapor a 298,15K.

A fração de água no ar pode ser calculada pela lei de Raoult.

E a fração de ar dissolvido na água?

Resposta: Pela Lei de Henry. $T_{c(Ar)}=132,2 \text{ K}$; $T_{c(Água)}=647,1 \text{ K}$

Dependência com a composição das fugacidades na fase líquida para a espécie i num binário



Definição da cte de Henry

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right)_{x_i=0} \equiv \mathcal{H}_i \quad (1)$$

$$\hat{f}_i = x_i \mathcal{H}_i \quad (2)$$

Regra de Lewis/Randall

$$\left(\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} \right)_{x_1=1} = f_1 \quad (3)$$

Num binário, a Lei de Henry se aplica para uma espécie na medida em que esta se aproxima da diluição infinita e a Regra de Lewis/Randall se aplica ao outro componente.

Lei de Henry se relaciona com Lewis /Randall por meio de Gibbs/Duhem.



$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{const } T, P)$$

Sendo: $d\mu_i = RT d\ln \hat{f}_i$

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0 \quad (\text{const } T, P) \quad (4)$$

$$\left(\frac{d \hat{f}_1}{dx_1} \right)_{x_1=1} = f_1$$

MODELOS DE G^E



Objetivo: Descrever bem o comportamento de misturas líquidas

A princípio, $G^E = f(T, P, n)$

Entretanto vamos tomar como exemplo dados experimentais de uma mistura equimolar de benzeno e ciclohexano a 25°C e 1 atm:

$$H^E = 800 \text{ J/mol e } V^E = 0,65 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Sabemos que:

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T,x} \quad \frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$$



Para uma variação de 1°C, temos:

$$\Delta\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\int \frac{H^E}{RT^2} dT = -1,079 \cdot 10^{-3}$$

Para produzir a mesma variação em G^E que uma variação de 1°C produziu (mexendo agora na pressão), temos que variar P de:

$$\Delta\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\int \frac{V^E}{RT} dP = V^E \frac{\Delta P}{RT}$$

$$\Delta P = -41,25 \text{ bar}$$

Portanto conclui-se que G^E é uma fraca função de P. Assim os modelos de G^E adotam a hipótese de que G^E é função apenas de T e n (ou x) .

Coeficiente de Atividade e Energia Livre de Gibbs em Excesso



- A energia livre de Gibbs em excesso e o coeficiente de atividade estão relacionados da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\overline{G}_i^E}{RT}$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

$$\ln \gamma_i \equiv \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Modelos empíricos para G^E



Expansão Redlich-Kister-Turnquist

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots$$

Eq. de Margules 3 sufixos

$$\begin{aligned}\frac{G^E}{RT} &= (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2 \\ \frac{G^E}{x_1x_2RT} &= A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \\ \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]\end{aligned}$$

Fazendo:

$C=\dots=0$

$A-B=A_{12}$ e $A+B=A_{21}$

Eq. de Margules com 2 sufixos



$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = A$$

Fazendo:

$$B = C = \dots = 0$$

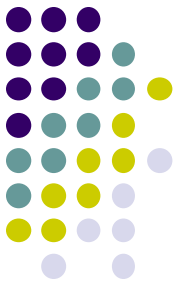
$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

Sugerido a misturas líquidas de moléculas de tamanho, forma e natureza química parecidas, a baixas e moderadas pressões.

Equação de van Laar

Aplica-se a misturas líquidas cujos componentes têm natureza química similar, mas os tamanhos das moléculas são diferentes



$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{A'_{12}A'_{21}}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}}{\left(\frac{x_1 A'_{12}}{x_2 A'_{21}} + 1 \right)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21}}{\left(\frac{x_2 A'_{21}}{x_1 A'_{12}} + 1 \right)^2}$$

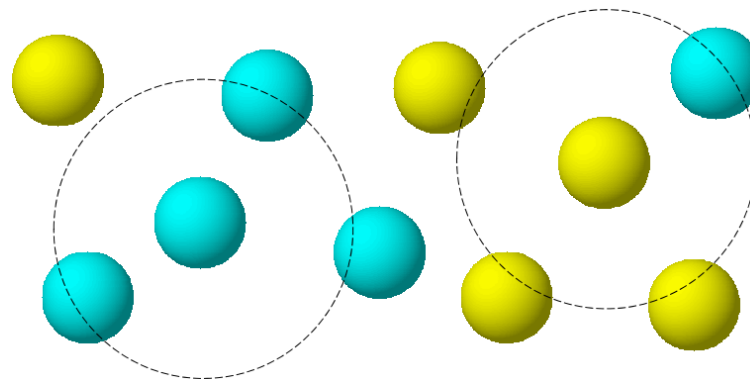
Modelos semi-empíricos ou de composição local para G^E



Conceito de composição local (Wilson, 1964)

Numa solução binária, a composição macroscópica não corresponde à composição microscópica, ou seja, as moléculas dos 2 componentes não se distribuem uniformemente na mistura líquida, ocorrendo duas situações:

- A molécula do componente 1 cercada por outras moléculas (tanto de 1 como de 2)
- A molécula do componente 2 cercada por outras moléculas (tanto de 1 como de 2)



Equação de Wilson



PARA 1 BINÁRIO

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} - \frac{\Lambda_{21}}{(x_2 + \Lambda_{21}x_1)} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} - \frac{\Lambda_{21}}{(x_2 + \Lambda_{21}x_1)} \right]$$



Os modelos de composição local possuem flexibilidade limitada no ajuste de dados mas possuem a vantagem de poderem ser generalizados para sistemas multicomponentes sem a introdução de parâmetros além dos utilizados na descrição do sistema binário.

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \sum_j (x_j + \Lambda_{ji})$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j (x_j \Lambda_{ji}) - \sum_j \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_k (x_k \Lambda_{jk})}$$

$$\Lambda_{ij} = -\frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT}$$

V_i e V_j são os volumes molares na temperatura T dos líquidos puros i e j ;

a_{ij} é uma constante de interação entre moléculas de i e j ;

Generalização do modelo de Wilson

Equação NRTL

Non-Random-Two-Liquid



Melhoria da equação de Wilson, introduzindo um terceiro parâmetro (α), para considerar o fato das misturas líquidas serem não-randômicas (efeito entrópico).

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

Os parâmetros b_{12} , b_{21} e α são ajustáveis e dependentes dos pares de moléculas e independentes da T e composição.



Coeficientes de Atividade da Equação NRTL para 1 binário

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + G_{12}x_1)^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12}x_1} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + G_{21}x_2)^2} \right]$$

Equação NRTL para um Sistema Multicomponente



$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}}$$

$$\tau_{ij} = \frac{b_{ij}}{RT}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ij})$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

Modelo UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical)



Modelo fenomenológico desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975).

Melhoria das equações anteriores, levando em conta não apenas o conceito de composição local. Aqui, também o efeito das diferenças de tamanho entre as moléculas é contabilizado através de parâmetros estruturais **obtidos a partir de dados dos componentes puros**.

A expressão de G^E é dada como a soma de 2 contribuições: a combinatorial ou configuracional, que reflete as diferenças de tamanho e forma (volume e área superficial) das moléculas da mistura, e a residual, que reflete as interações intermoleculares dentro da mistura.



$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_C^E}{RT} + \frac{G_R^E}{RT}$$

Equação UNIQUAC para um sistema multicomponente

$$\frac{G_C^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$$

$$\frac{G_R^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$$

Todos os somatórios são sobre todas as espécies.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right]$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

i: indica a espécie;
j e *l*: índices mudos;

q_i : Área sup. Relativa da molécula *i*
 r_i : Volume Relativo da molécula *i*
 u_{ij} : interação intermolecular entre o par *ij*
 u_{jj} : interação intermolecular entre o par *jj*
quando $i=j$ $\tau_{ij}=1$



r_i e q_i são parâmetros das espécies puras.

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k}$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right)$$

Fatores de Forma

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$L_i = \frac{\textcircled{q_i}}{\sum_j q_j x_j}$$

$$s_i = \left(\sum_l \theta_l \tau_{li} \right)$$

Modelo UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficient)

Modelo fenomenológico desenvolvido por
Fredeslund, Jones e Prausnitz (1975).

Baseia-se no modelo UNIQUAC, no entanto as características de cada molécula são contabilizadas a partir de suas unidades formadoras denominadas **subgrupos**.

Os subgrupos são unidades pertencentes a grupos caracterizados de acordo com suas funções químicas.

A parte combinatorial deste modelo é igual à do UNIQUAC, só que nesse caso os parâmetros “r” e “q” de cada componente puro são calculados como a soma das respectivas contribuições de volume R_k e de área superficial Q_k de cada grupo constituinte da molécula.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right]$$



Sendo:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k$$

$\nu_k^{(i)}$ - n° de subgrupos do tipo k
na molécula do tipo i

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

Sendo:

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i}$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j}$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk}$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T}$$

i - identifica e percorre as espécies

j - índice mudo que percorre todas as espécies

k - identifica o subgrupo

m - índice que percorre todos os subgrupos

Para:

m=k $\rightarrow a_{mk} = 0$ e $\tau_{mk} = 1$

Para:

m≠k

. Se m e k são do mesmo grupo, $a_{mk} = 0$

. Se m e k não são do mesmo grupo $a_{mk} \neq 0$

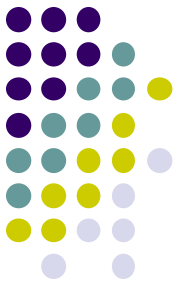


Table H.1: UNIFAC–VLE Subgroup Parameters[†]

Main group	Subgroup	k	R_k	Q_k	Examples of molecules and their constituent groups	
1 “CH ₂ ”	CH ₃	1	0.9011	0.848	<i>n</i> -Butane:	2CH ₃ , 2CH ₂
	CH ₂	2	0.6744	0.540	Isobutane:	3CH ₃ , 1CH
	CH	3	0.4469	0.228	2,2-Dimethyl	
	C	4	0.2195	0.000	propane:	4CH ₃ , 1C
3 “ACH” (AC = aromatic carbon)	ACH	10	0.5313	0.400	Benzene:	6ACH
4 “ACCH ₂ ”	ACCH ₃	12	1.2663	0.968	Toluene:	5ACH, 1ACCH ₃
	ACCH ₂	13	1.0396	0.660	Ethylbenzene:	1CH ₃ , 5ACH, 1ACCH ₂
5 “OH”	OH	15	1.0000	1.200	Ethanol:	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1OH
7 “H ₂ O”	H ₂ O	17	0.9200	1.400	Water:	1H ₂ O
9 “CH ₂ CO”	CH ₃ CO	19	1.6724	1.488	Acetone:	1CH ₃ CO, 1CH ₃
	CH ₂ CO	20	1.4457	1.180	3-Pentanone:	2CH ₃ , 1CH ₂ CO, 1CH ₂
13 “CH ₂ O”	CH ₃ O	25	1.1450	1.088	Dimethyl ether:	1CH ₃ , 1CH ₃ O
	CH ₂ O	26	0.9183	0.780	Diethyl ether:	2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ O
	CH–O	27	0.6908	0.468	Diisopropyl ether:	4CH ₃ , 1CH, 1CH–O
15 “CNH”	CH ₃ NH	32	1.4337	1.244	Dimethylamine:	1CH ₃ , 1CH ₃ NH
	CH ₂ NH	33	1.2070	0.936	Diethylamine:	2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ NH
	CHNH	34	0.9795	0.624	Diisopropylamine:	4CH ₃ , 1CH, 1CHNH
19 “CCN”	CH ₃ CN	41	1.8701	1.724	Acetonitrile:	1CH ₃ CN
	CH ₂ CN	42	1.6434	1.416	Propionitrile:	1CH ₃ , 1CH ₂ CN

[†]H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352–2355, 1991.



Table H.2: UNIFAC–VLE Interaction Parameters, a_{mk} , in kelvins[†]

m	k	1	3	4	5	7	9	13	15	19
1 CH ₂		0.00	61.13	76.50	986.50	1,318.00	476.40	251.50	255.70	597.00
3 ACH		−11.12	0.00	167.00	636.10	903.80	25.77	32.14	122.80	212.50
4 ACCH ₂		−69.70	−146.80	0.00	803.20	5,695.00	−52.10	213.10	−49.29	6,096.00
5 OH		156.40	89.60	25.82	0.00	353.50	84.00	28.06	42.70	6.712
7 H ₂ O		300.00	362.30	377.60	−229.10	0.00	−195.40	540.50	168.00	112.60
9 CH ₂ CO		26.76	140.10	365.80	164.50	472.50	0.00	−103.60	−174.20	481.70
13 CH ₂ O		83.36	52.13	65.69	237.70	−314.70	191.10	0.00	251.50	−18.51
15 CNH		65.33	−22.31	223.00	−150.00	−448.20	394.60	−56.08	0.00	147.10
19 CCN		24.82	−22.97	−138.40	185.40	242.80	−287.50	38.81	−108.50	0.00

[†]H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352–2355, 1991.

Propriedades de mistura



Partindo de uma solução ideal:

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i$$



Para uma solução qualquer:

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i$$

**Variação da propriedade M
no processo de mistura.**

Sabendo que: $\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i$ (6)

M Propriedade da solução a T e P;

M_i Propriedade da espécie i pura nas mesmas T e P.



$$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^E = \Delta S + R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\begin{array}{l} V^E = \Delta V \\ H^E = \Delta H \end{array}$$

Propriedades de mistura.

Numa solução ideal em que a propriedade de excesso se torna 0:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta V^{id} = 0$$

$$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta H^{id} = 0$$

Agora, vamos reescrever a Eq. 6 para uma solução ideal:

$$\Delta M^{id} = M^{id} - \sum x_i M_i$$

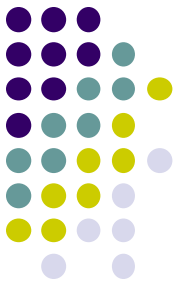
Vamos subtrair o resultado da Eq. 6:

$$\Delta M - \Delta M^{id} = M - M^{id}$$

Quando aplicamos a definição de propriedade de excesso, chegamos:

$$M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (7)$$

AS PROPRIEDADES DE EXCESSO E AS PROPRIEDADES DE MISTURA SÃO CALCULADAS UMA A PARTIR DA OUTRA. V^E e H^E são as propriedades de maior interesse, pois têm medidas diretas e são relacionadas facilmente.

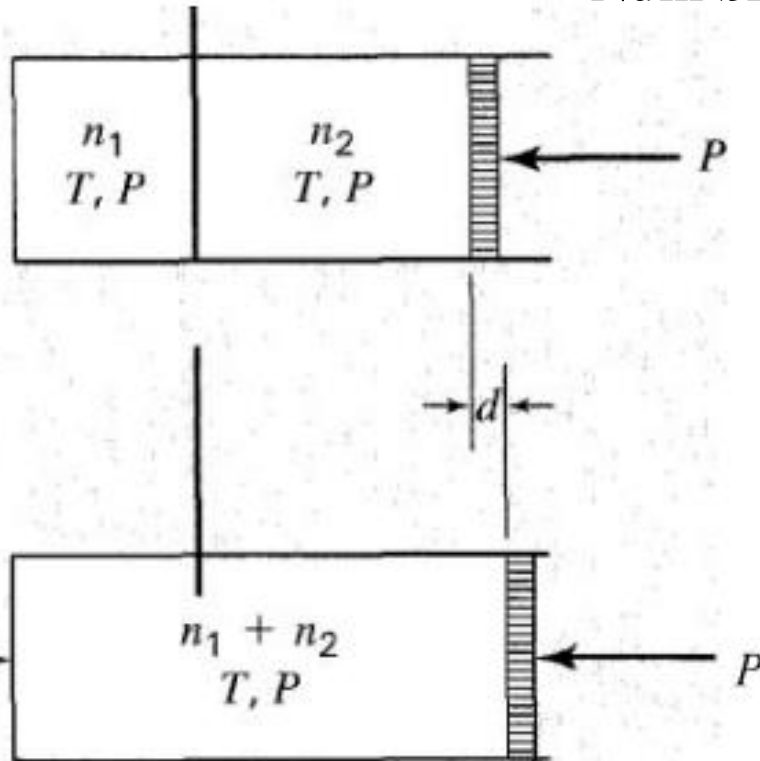


Volume de mistura e Entalpia de mistura



Divisória

Num binário: $n = n_1 + n_2$



Para o volume:

$$\Delta V^t = (n_1 + n_2)V - n_1 V_1 - n_2 V_2$$

Dividindo por n

$$\Delta V \equiv V - x_1 V_1 - x_2 V_2 = \frac{\Delta V^t}{n_1 + n_2}$$

Para a entalpia:

$$Q = \Delta H^t = (n_1 + n_2)H - n_1 H_1 - n_2 H_2$$

Dividindo por n

$$\Delta H \equiv H - x_1 H_1 - x_2 H_2 = \frac{Q}{n_1 + n_2}$$

O volume de mistura ΔV e a entalpia de mistura ΔH são obtidos a partir de medidas de Q e ΔV^t . ΔH é chamado de calor de mistura.

Diagramas Entalpia x Concentração

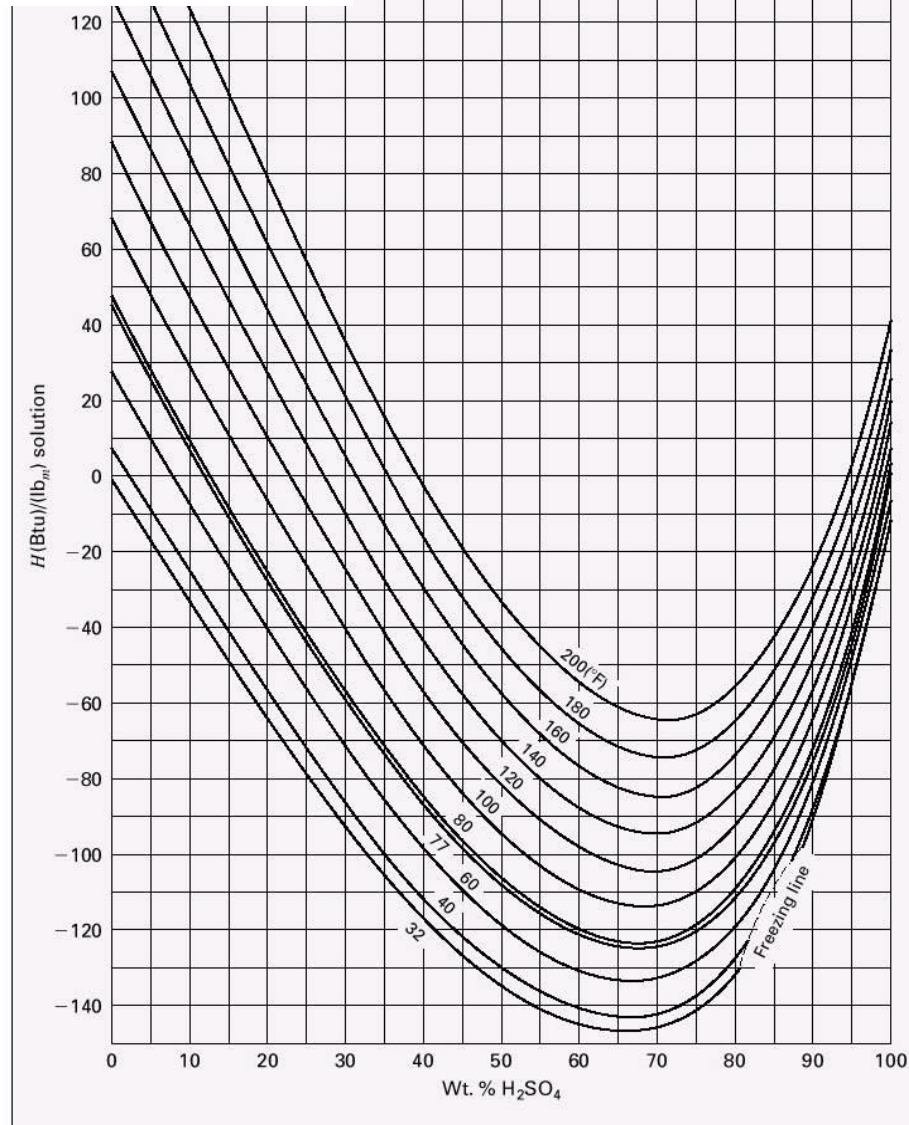
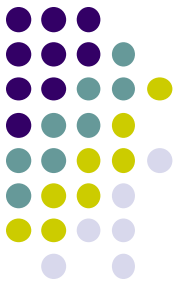
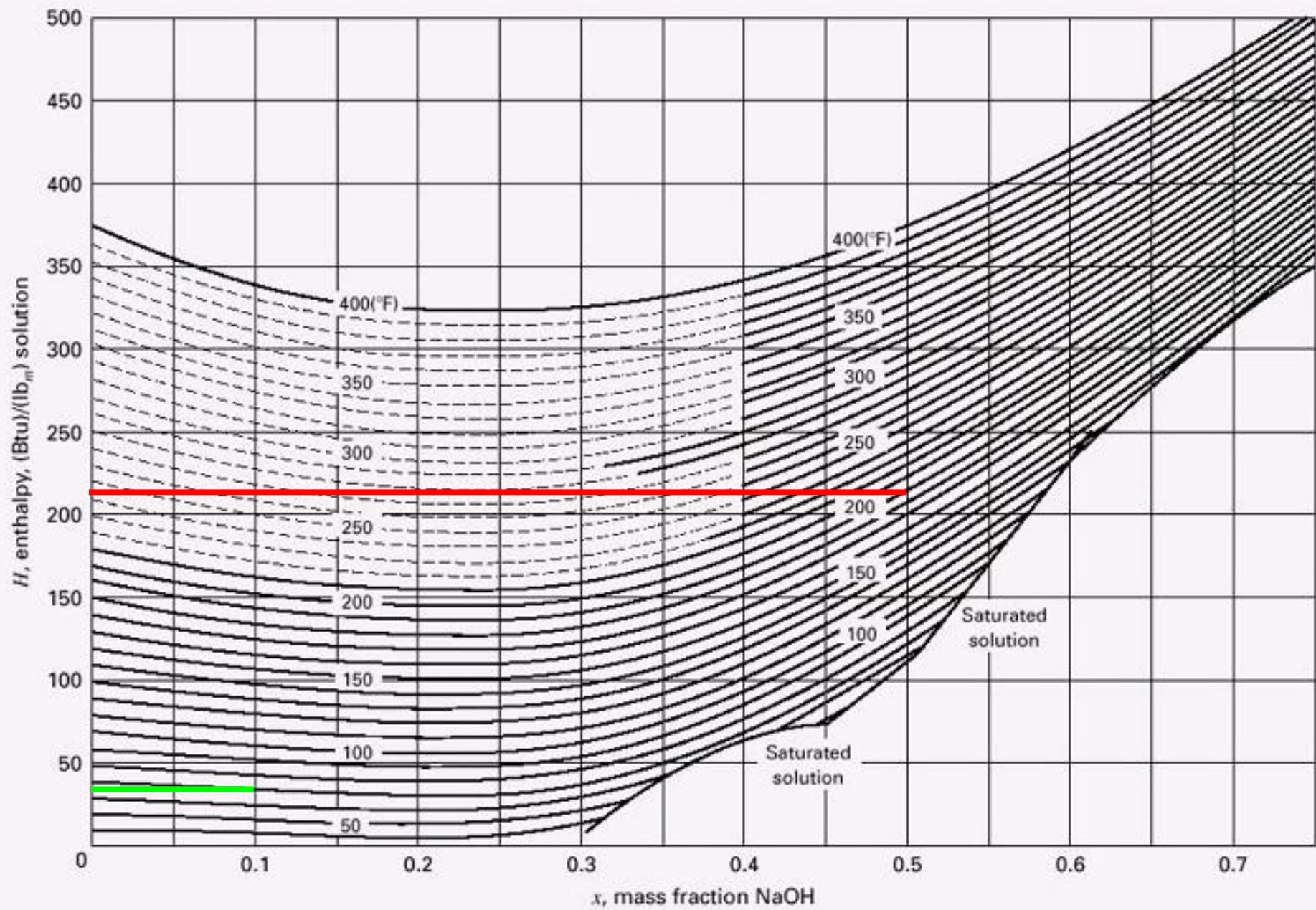


Figure 12.17: Hx diagram for $H_2SO_4(1)/H_2O(2)$. (Redrawn from the data of W. D. Ross, *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 314 and 315, 1952. By permission.)





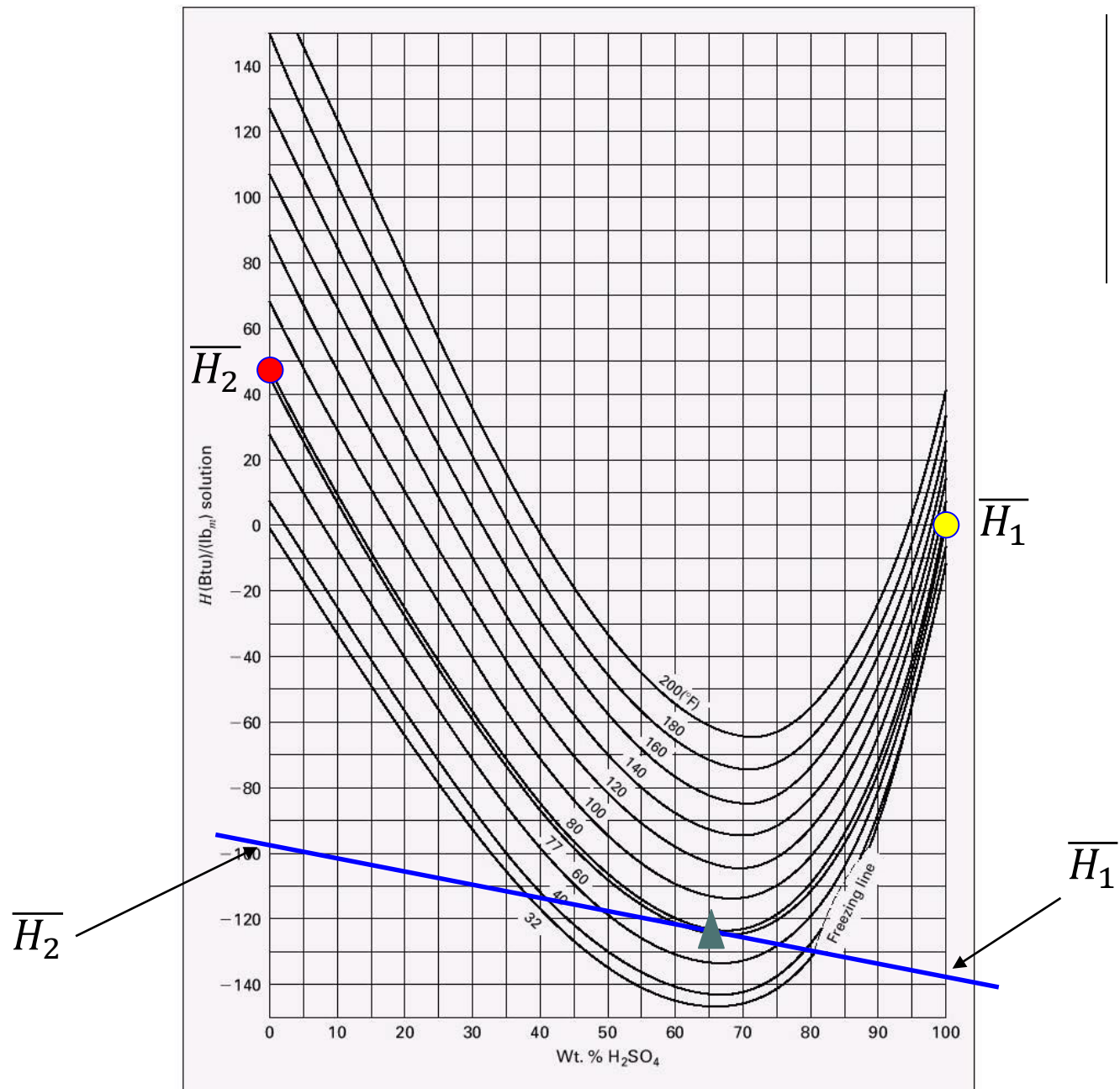
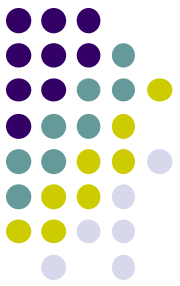


Figure 12.17: Hx diagram for $\text{H}_2\text{SO}_4(1)/\text{H}_2\text{O}(2)$. (Redrawn from the data of W. D. Ross, *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 314 and 315, 1952. By permission.)