

# TERMODINÂMICA E MÁQUINAS TÉRMICAS ( EQE – 363 )

Prof. Frederico W. Tavares

## 6ª Lista de Exercícios

1 Prova) Uma corrente contendo 1 mol de A e 1 mol de inerte (I) entra num reator catalítico de leito fixo para formar B através da seguinte reação:  $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ , onde  $\Delta G_{298K} = 600 \text{ cal/mol}$  e  $\Delta H_{298K} \cong \Delta H_{596K} = 1200 \text{ cal/mol}$ . Considerando o comportamento de gás ideal, onde a constante universal dos gases é  $R = 2 \text{ cal/gmolK}$ , calcule as composições de A e B ( $y_A$  e  $y_B$ ) em equilíbrio quando o reator opera a 596K e 2 bar.

9.5) O metanol pode ser obtido pela hidrogenação em fase vapor do monóxido de carbono, de acordo com a seguinte reação:  $CO(g) + 2 H_2(g) = CH_3OH(g)$ . Esta reação é efetuada a 400 K e 1 atm. A análise do vapor em equilíbrio que sai do reator mostra que contém 40 % (em mols) de  $H_2$ .

a. Admitindo comportamento de gás ideal, determine as frações molares de CO e de  $CH_3OH$  no produto em equilíbrio.

b. Seria esperado que a fração de  $H_2$  na mistura em equilíbrio fosse maior ou menor que 40%, caso a reação ocorresse a 500 K e 1 atm e partindo da mesma carga inicial que em a? Por quê? Admita comportamento de gás ideal ideal.

Dados: Na reação acima, a 400 K.  $K=1,52$  e  $\Delta H = -22,580 \text{ kcal}$

9.10) Determine uma expressão, válida em densidades baixas ou moderadas (por exemplo, com  $V_r \geq 2$ ), relacionando a composição do monômero em equilíbrio  $y_A$ , a uma temperatura T e a uma pressão P, na polimerização em fase gasosa:  $IA(g) = A_l(g)$ . Não admita comportamento de gás ideal. A constante de equilíbrio K é conhecida para a reação e conhecem-se, também, quaisquer outros parâmetros da equação de estado.

9.13) A energia livre de Gibbs molar, G, de uma mistura gasosa de n- pentano (n- $C_5$ ) e o neopentano (neo- $C_5$ ), a 1 atm e 400K, é dada pela expressão:  $G = 9.600y_1 + 8.900y_2 + 800(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$ , onde o índice 1 corresponde ao n- $C_5$  e o índice 2 ao neo- $C_5$ , e G está em cal/mol.

a. Determine a composição no equilíbrio, a 1 atm e 400 K, na reação de isomerização entre n- $C_5$  e neo- $C_5$ .

b. Faça um gráfico de G contra  $y_1$  para o sistema n- $C_5$  / neo- $C_5$ , a 1 atm e 400 K. Indique a localização da composição em equilíbrio encontrada como resposta à questão da parte a.

9.25) Considere as duas reações seguintes em fase gasosa:

Reação a:  $A + B = C + D$  e Reação b:  $A + C = 2E$

Na temperatura da reação  $K_a = 2,667$  e  $K_b = 3,200$ . A pressão no reator é de 10 atm, e carga consistente em 2 mols de A para 1 mol de B.

a) Sabendo-se que **não** existe C dentro do reator, calcule a composição da mistura reacional em equilíbrio.

b) Sabendo-se que existe C dentro do reator, calcule a composição da mistura reacional em equilíbrio.

9.28) Um método para a fabricação de gás de síntese depende da reação do metano como vapor de água, catalisada, de acordo com a equação:  $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3 H_2(g)$ . A única outra reação que ocorre ordinariamente a um grau apreciável é a reação de deslocamento do gás de água:

$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ . São conhecidas as seguintes entalpias livres de formação, em cal/mol:

	$\Delta H^0$ a 600 K	$\Delta H^0$ a 1300 K	$\Delta G^0$ a 600 K	$\Delta G^0$ a 1300 K
$CH_4$	-19.890	-21.920	-5.490	+12.500
$H_2O(g)$	-58.490	-59.620	-51.150	-42.020

CO	-36.330	-27.210	-39.360	-54.240
CO <sub>2</sub>	-94.120	-94.460	-94.440	-94.680

Admita que o equilíbrio seja atingido nas duas reações mencionadas acima, em todas as questões que se propõem a seguir:

- Seria preferível efetuar a fabricação do gás de síntese a 1 atm ou a 100 atm? Por quê?
- Seria melhor efetuar a fabricação do gás de síntese de modo que a temperatura máxima atingida no reator fosse de 600 ou de 1300 K? Por quê?
- Estime a razão molar entre hidrogênio e monóxido de carbono, nas condições consideradas melhores nas partes a e b, quando o gás de síntese é obtido a partir de uma carga de 1 mol de vapor e 1 mol de metano.
- Repita o cálculo da parte c quando a carga consiste em 2 mols de vapor para 1 mol de metano.
- Como seria alterada a composição da carga para que a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, no gás de síntese, fosse mais baixa que na parte c, nas mesmas condições de temperatura e pressão?
- Calcule a carga térmica do reator, nas condições de temperatura e pressão da parte d, quando o metano e o vapor de água são pré-aquecidos a 600 K.
- Há algum perigo de haver deposição do carbono, mediante a reação:  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ , nas condições da parte c? E nas condições da parte d? Caso haja este perigo, como seria alterada a composição da carga de modo a tornar improvável a formação do depósito?

2 Prova) Uma mistura equimolar de A e B entra num reator e os componentes participam das seguintes reações a 450 K e 2 atm:  $\text{A (g)} \rightleftharpoons \text{B (g)}$  e  $\text{B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{D (g)}$ . Considerando o comportamento de gás ideal e que só existem A, B e D dentro do sistema, calcule a composição de equilíbrio na saída do reator. Dados: Energias livres de Gibbs e calores de formação dos componentes a 400 K e 1 atm no estado de referência de gás ideal.

Compostos	$\Delta G_f^0$ (cal/gmol)	$\Delta H_f^0$ (cal/gmol)
A	20	40000
B	25	30000
D	15	50000

3 Prova) Uma mistura de 20% de A, 30% de B e o restante de inerte I entra num reator e os componentes participam das seguintes reações a 500 K e 4 atm:  $\text{A (g)} \rightleftharpoons \text{B (g)}$  e  $\text{B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{D (s)}$ . Considerando o comportamento de gás ideal e que D é sólido dentro do sistema, calcule a composição da fase gasosa de equilíbrio na saída do reator.

Dados: Energias livres de Gibbs e calores de formação dos componentes a 400 K e 1 atm no estado de referência de gás ideal para os compostos A e B e no estado de sólido puro para D.

Compostos	$\Delta G_f^0$ (cal/gmol)	$\Delta H_f^0$ (cal/gmol)
A	200	4000
B	250	3000
D	150	2500