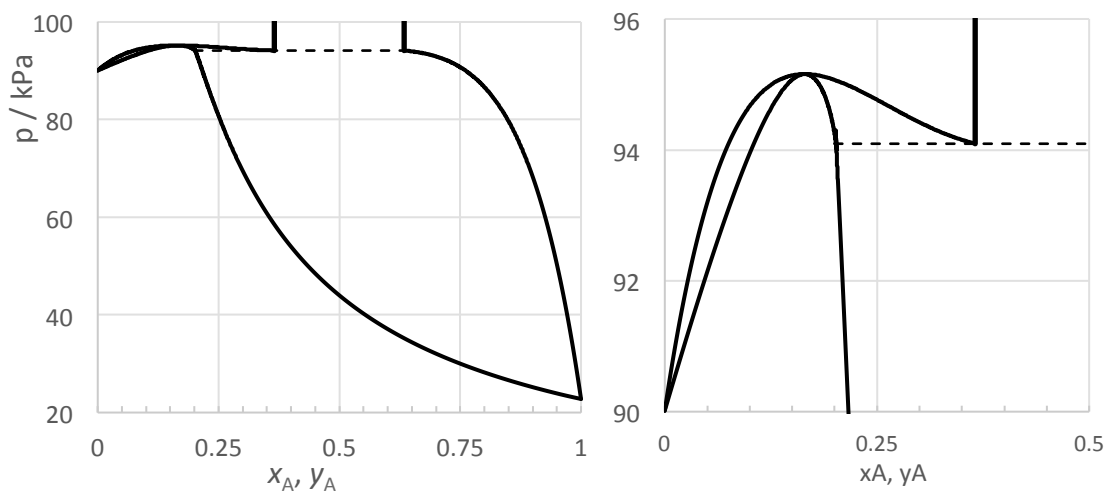


Correção do 1º exame (parte III)

Cotação: 1 valor cada pergunta, excepto alínea 3 do grupo I, 2 valores.

Grupo I

As curvas de saturação dos compostos A e B puros são dadas pelas equações de Clausius-Clapeyron $\ln(p_A^*/\text{kPa}) = 10 - 2750/T$ e $\ln(p_B^*/\text{kPa}) = 7 - 1000/T$, respectivamente. A mistura (A + B) é parcialmente imiscível na fase líquida e apresenta um azeótropo. O diagrama p-x-y é apresentado em duas figuras (uma é uma ampliação da outra):



- 1) Sabendo que as pressões dos dois componentes puros são 22.760 e 90.017 kPa, calcule a temperatura do diagrama apresentado.
Usar as equações de Clausius-Clapeyron; R: T = 400 K
- 2) Qual o composto com maior entalpia de vaporização? Não é preciso fazer cálculos, basta justificar a resposta
Composto A, pelo declive das equações de Clausius-Clapeyron.
- 3) O diagrama p-x-y tem 7 áreas distintas (use a zona ampliada para ver melhor duas delas). Identifique o número de fases e a sua natureza em cada uma dessas áreas. Aplique a regra das fases para determinar o número de graus de liberdade em cada área.
3 x 1F(3L), 4 x 2F(2L)
- 4) Identifique no diagrama as linhas de imiscibilidade líquido-líquido, de ponto de gota e de ponto de bolha. Há alguma linha de três fases? Se sim, diga a que pressão e entre que valores de composição existe essa linha (leia os valores diretamente no diagrama).
0.17 - 0.63
- 5) O sistema é ideal na fase gasosa. Pode-se dizer o mesmo para a fase líquida? Justifique com base no aspeto do diagrama.
Linha de pontos de bolha não linear e existe um azeótropo.
- 6) A não idealidade do sistema é modelada por uma equação de Margules 2 sufixos em que $G^E = A x_A x_B$, $\ln(\gamma_A) = (A/RT) x_B^2$, $\ln(\gamma_B) = (A/RT) x_A^2$, com $(A/RT) = 2.05$. Se a solubilidade de A em B for correspondente a $x_A = 0.366$, qual é (com o mesmo grau de precisão) a solubilidade de B em A? Justifique a resposta sem recorrer a cálculos.

$x_B = 0.366$, simetria da Margules 2 suf

- 7) A partir das relações de equilíbrio líquido-vapor para cada componente, mostre que no azeótropo $p = \gamma_A p_A^* = \gamma_B p_B^*$. Tendo em conta as definições de γ_A e γ_B da equação de Margules 2 sufixos, mostre que $(RT/A) \ln(p_A^*/p_B^*) + 1 = 2x_A$.

Demonstrar

- 8) Partindo da última equação deduzida na alínea anterior calcule a composição do azeótropo e a sua pressão (use os dados existentes nas alíneas a) e f)).

96.2 kPa, $x_A = 0.165$

- 9) Quais as unidades de uma constante de Henry?

Unidades de pressão

Neste caso, para cada componente, os valores seriam muito altos ou muito baixos? (justifique com base no aspeto do diagrama).

muito altos

- 10) Se o sistema A+B fosse completamente ideal, quais seriam os valores das constantes de Henry?

$K(A) = p^*(A)$ e $K(B) = p^*(B)$

- 11) Estime o valor da volatilidade relativa do sistema $\alpha_{BA} = (y_B/x_B) / (y_A/x_A)$ para uma mistura em equilíbrio líquido vapor a 60 kPa (leia os valores no diagrama).

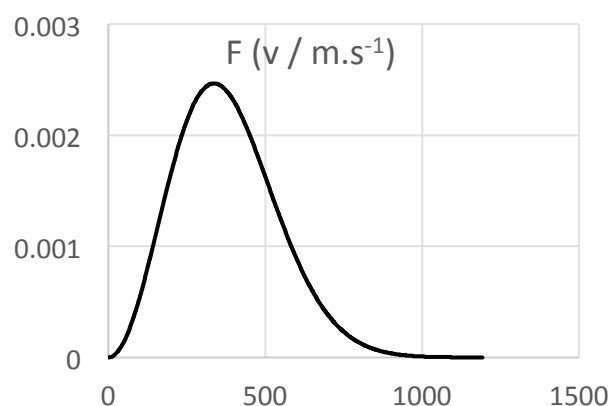
23.6

- 12) Existe algum ponto do diagrama em que α_{BA} é igual a 1? Se sim, qual? E existem valores de α_{BA} menores do que 1? Onde?

sim, no azeótropo; $\alpha_{BA} < 1$ para $x_A < 0.165$

Grupo II

- 1) Quantos modos translacionais, rotacionais e vibracionais tem a molécula de etileno (C_2H_4) ? Pelo Princípio da Equipartição de Energia (PEE) qual o valor de $C_{v,m}$ se os modos estivessem todos ativos? E se os modos vibracionais estivessem todos inativos? O valor de $C_{v,m}$ do etileno a 298 K é de 35.35 J/(mol.K). Qual a % de modos vibracionais ativos a essa temperatura?
3tr 3rot 12vib; 124.71 e 24.94 kJ/mol/K; 10.5%
- 2) Para que servem os modelos de Debye e de Einstein no contexto do PEE? Qual a diferença principal entre os dois modelos e qual o que deve dar melhores resultados?
Estimar Cp de sólidos; distribuição de freq e freq única (característica); Mod de Debye
- 3) O coeficiente de condutibilidade térmica de gases, κ , pode ser relacionado com parâmetros retirados da teoria cinética de gases. A expressão final é $\kappa = s (k/(3\sigma)) (4RT/(\pi M))^{1/2}$. O parâmetro $s = 3/2$ para átomos, $5/2$ para moléculas lineares e 3 para moléculas não-lineares. O que descreve s no contexto do PEE?
O número de graus trans e rot (externos)
- 4) Estime o coeficiente de condutibilidade térmica do árgon a 300 K ($M_m = 40$ g/mol, $\sigma = 0.36$ nm², $k = 1.381e-23$ J/K, $R = 8.314$ J/(K.mol)). Como se chama σ ?
usar eq 3.
- 5) Pela teoria cinética dos gases (TCG) a velocidade mais provável, v_{mp} , e a velocidade média, $v_{média}$, são dadas respetivamente por $v_{mp} = (2kT/m)^{1/2}$ e $v_{média} = (8kT/\pi m)^{1/2}$. Qual destas duas propriedades é maior para um gás a uma dada temperatura? Explique esse facto baseado na forma de uma função de distribuição de velocidades dada pela TCG como a que está abaixo representada.
 $v_{med} > v_{mp}$ ($8/\pi > 2$); distr não simétrica (incr quad, decaimento exp)



- 6) Indique onde se encontra o valor de v_{mp} no gráfico acima representado. Se o valor de $v_{mp} = 335$ m/s qual o valor de $v_{média}$?
máximo, 377 m/s ($= 335 * 8/\pi/2$)

- 7) Outro parâmetro muito usado na teoria cinética de gases é o número de colisões por unidade de tempo, z . Explique porque este parâmetro é diretamente proporcional a σ (cf. alíneas 3) e 4)). Qual o valor de z para um gás perfeito?

moléculas maiores > +colisões, $z=0$