

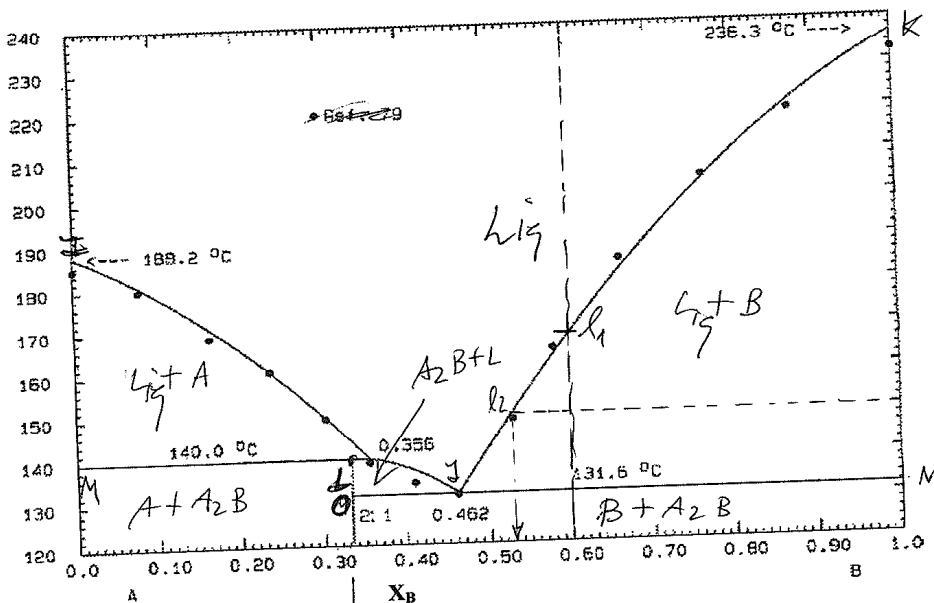
RESOLUÇÃO DA 1ª FREQUÊNCIA

13 QUESTÃO

①

NOME : KPTD

Ácido aminobenzóico(A)+Cafeína(B)



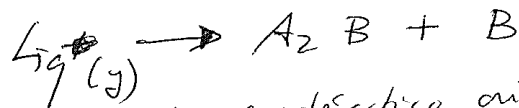
a) $AAB(1) + CF(2)$
 $(AAB)_{0.69} (CF)_{0.33} \rightleftharpoons (AAB)_2 (CF)_1 \equiv X$
 $X \equiv A_2B$

b) J \equiv ponto de fusão do ácido; K \equiv ponto de fusão da cafeína
 L \equiv ponto eutético ($T_f = 131.6^\circ C$)
 L \equiv ponto de fusão em um ponto K ($T_f = 140^\circ C$)
 J J K \equiv líquidos; M L N \equiv sólidos

c) A $240^\circ C$ a mistura com 60% de B é líquida. Aquecendo a temperatura de $\approx 168^\circ C$ surge o primeiro cristais de cafeína (100% pureza) e o líquido L1 tem 60% de cafeína.

②

Aquecendo até 131.6°C desde 168°C , ~~o~~ aumenta a quantidade de cristais (fonte $B \equiv$ cafeína pura). Por exemplo à temperatura de 150°C o líquido L_2 é formado por 5.3% de cafeína e 47% de água. Imediatamente antes de se atingir a temperatura eutética (131.6°C) o líquido tem a composição do ponto eutético (J) ou seja 46.2% (indicado no diagrama). Este líquido está em equilíbrio com cafeína cristalina pura (em N). Ocorre então a reação eutética:



que dá origem ao líquido eutético ou seja os dois sólidos (A_2B e cafeína $\equiv B$). São cristais (secundários) que se vão juntar aos cristais (já) precipitados no aquecimento (primários) entre 168°C e 131.6°C . Após terminada a reação eutética só existe sólido formado plus cristais primários e cristais secundários. Aquecendo a mistura (sólida) até 120°C não se alteram as quantidades do composto A_2B e de cafeína.

21. DUBNĀ

3

a)

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{2M(G^E/RT)}{2M_1} \right]_{P, T, n_2}$$

$$M \frac{G^E}{RT} = 0.96 M \frac{n_1 n_2}{M^2}$$

$$= 0.96 \frac{n_1 n_2}{M}$$

$$= 0.96 \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)} \leftarrow$$

$$\ln \gamma_1 = 0.96 \left\{ \frac{(n_1 + n_2)n_2 - n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{m\u0103dura} \\ \text{Simplific\u0103} \end{array} \right\}$$

$$= 0.96 \left\{ \frac{n_1 n_2 + n_2^2 - n_1 n_2}{M^2} \right\}$$

$$= 0.96 \left\{ \frac{n_2^2}{M^2} \right\} = 0.96 \left(\frac{n_2}{M} \right)^2$$
$$= 0.96 x_2^2$$

$$\ln \gamma_1 = 0.96 x_2^2$$

De forma analo\u0162a se conclui\u0103

$$\ln \gamma_2 = 0.96 x_1^2$$

b) Tem-se que, para um componente puro i (notação $*$)

$$\ln \varphi_i^* = \int_0^P (z_i^* - 1) \frac{dP}{P} \quad (b1)$$

e para um líquido puro saturado, (em equilíbrio com o vapor)

$$\varphi_i^{*,g} = \varphi_i^{*,L} \quad (P = P_i^*)$$

Logo calcular $\varphi_i^{*,L}$ é o mesmo que calcular $\varphi_i^{*,g}$ à pressão de vapor.

$$\ln \varphi_i^{*,L} = \int_0^{P_i^*} (z_i^* - 1) \frac{dP}{P} \quad (b2)$$

sendo válida a equação de virial (com apenas o primeiro termo):

$$z_i^* = 1 + \frac{B_{ii}}{RT} P$$

$$z_i^* - 1 = \frac{B_{ii}}{RT} P$$

peço que substituindo em (b2):

$$\ln \varphi_i^{*,L} = \int_0^{P_i^*} \left[\frac{B_{ii}}{RT} P \right] \frac{dP}{P}$$

e como B_{ii}/RT só depende de T (B_{ii} só depende de T , é o 2º coef. virial)

(5)

para

$$\ln \varphi_1^{*L} = \frac{B_{11}}{RT} \int_0^{P_1^*} dP$$

$$\approx \frac{B_{11}}{RT} P_1^* \Leftrightarrow \varphi_1^{*L} = e^{\frac{B_{11} P_1^*}{RT}}$$

De forma análoga para o etano (comp 2)

$$\varphi_2^{*L} = e^{(B_{22} P_2^* / RT)}$$

Efectuando os cálculos (em SI):

$$\varphi_1^{*L} = e^{\left[\frac{(-240 \times 10^{-9}) \times (680 \times 10^3)}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \times 233.11} \right]}$$

$$\approx 0.9193$$

$$\varphi_2^{*L} = 0.9102$$

c) De acordo com as condições termodinâmicas do equilíbrio de fases:

$$f_1^L = f_1^g$$

$$f_2^L = f_2^g$$

ou seja, de acordo com o modelo heurístico

$$\begin{aligned} x_1 \gamma_1 f_1^* &= y_1 \varphi_1 P \\ x_2 \gamma_2 f_2^* &= y_2 \varphi_2 P \end{aligned} \quad (C1)$$

Se a fase líquida é ~~ideal~~ perfeita (fusão perfeita)

$$\varphi_1 = \varphi_2 = 1 \quad \text{e em } T^* \\ \varphi_1^{*g} = \varphi_2^{*g} = 1$$

Supondo que $f_i^* = P_i^*$ (não existe a correção de Poynting) ⑥

$$\left. \begin{aligned} x_1 \delta_1 P_1^* &= y_1 P \\ x_2 \delta_2 P_2^* &= y_2 P \end{aligned} \right\} (C2)$$

No ponto azotrópico $x_i = y_i$, pelo que

$$\left. \begin{aligned} \delta_1 P_1^* &= P \\ \delta_2 P_2^* &= P \end{aligned} \right\} (C3)$$

Dividindo as duas equações (C3) vem

$$\frac{\delta_1 P_1^*}{\delta_2 P_2^*} = 1 \quad (\Rightarrow) \quad \frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{P_2^*}{P_1^*} \quad (C4)$$

Imposto logaritmo a ambos os membros de (C4) vem

$$\ln \delta_1 - \ln \delta_2 = \ln (P_2^* / P_1^*)$$

$$m \quad 0.96(x_2^2 - x_1^2) = \ln (P_2^* / P_1^*)$$

$$(x_2^2 - x_1^2) = \ln (P_2^* / P_1^*) / 0.96$$

$$\downarrow x_2 = 1 - x_1$$

$$[(1 - x_1)^2 - x_1^2] = \ln (P_2^* / P_1^*) / 0.96$$

$$\downarrow 1 + x_1^2 - 2x_1 - x_1^2$$

⑦

no h_2

$$1 - 2x_1 = \frac{\ln(P_2^*/P_1^*)}{0.96}$$

$$x_1 = \frac{1 - \left[\frac{\ln(P_2^*/P_1^*)}{0.96} \right]}{2}$$

Efectuando os cálculos:

$$x_1 = \frac{1 - \left[\frac{\ln(551/680)}{0.96} \right]}{2}$$

$$\boxed{x_1 \approx 0.610 \text{ e } x_2 \approx 0.39}$$

De uma das expressões (C3)

$$\delta_1 = e^{0.96 \times (0.39)^2} = 1.157$$

$$\text{e } \boxed{P = 1.157 \times 680 = 787 \text{ kPa}}$$

d) Considerando novamente o equilíbrio de fases (C1) temos

$$\left. \begin{aligned} x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} &= y_1 \phi_1 P \\ x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}} &= y_2 \phi_2 P \end{aligned} \right\} \text{(D 1)}$$

Trata-se de um problema do tipo BUBL P

$$\text{Dados } (x_1 = 0.7, T = 233.15 \text{ K}) \Rightarrow \text{in } (y_1, P)$$

Resolvendo as equações (D1) em ordem
de y_i (recojuntas) vem ⑧

$$y_1 = \frac{x_1 \sigma_1 P_1^* \varphi_1^{*L}}{\varphi_1 P} \quad (D2)$$

$$y_2 = \frac{x_2 \sigma_2 P_2^* \varphi_2^{*L}}{\varphi_2 P}$$

Somando as duas equações

$$\underbrace{y_1 + y_2}_{=1} = \frac{x_1 \sigma_1 P_1^* \varphi_1^{*L}}{\varphi_1 P} + \frac{x_2 \sigma_2 P_2^* \varphi_2^{*L}}{\varphi_2 P}$$

$$\text{Sistem - } \kappa \quad 1 = \frac{1}{P} \left[\frac{x_1 \sigma_1 P_1^* \varphi_1^{*L}}{\varphi_1} + \frac{x_2 \sigma_2 P_2^* \varphi_2^{*L}}{\varphi_2} \right]$$

$$P = \frac{\varphi_1^L x_1 \sigma_1 P_1^* + x_2 \sigma_2 P_2^* \varphi_2^{*L}}{\varphi_1 \varphi_2}$$

Para $x_1 = 0.7 \Rightarrow \sigma_1 = 1.090, \sigma_2 = 1.601$

Então

$$P = \frac{0.7 \times 1.090 \times 680 \times 0.9193}{0.9011}$$

$$+ \frac{0.3 \times 1.601 \times 557 \times 0.9102}{0.8677}$$

$$P = 529 + 278 = 807 \text{ kPa}$$

Da 1ª equação (D2)

$$y_1 = 0.656, y_2 = 0.344$$

9

Na alínea c) observe-se para o azéotropeo

$$P = 787 \text{ kPa}$$

$$x_1 = y_1 = 0.610$$

seguinte que na alínea d)

$$x_1 = 0.7$$

$$P = 807 \text{ kPa}$$

$$y_1 = 0.656$$

Observe-se que enquanto as frações volú-
micas em ordem crescente a pressão não
está tão alta a pressão no azéotropeo de-
ixa máxima e portanto superior à
ocorrida na alínea d). Tal não
acontece porque na alínea c) se considera
que a fase líquida comporta como
um gás perfeito, o que de facto não
acontece como se viu na alínea d)
seguinte:

