

Leia atentamente todas as questões. Faça acompanhar a resolução dos problemas com os comentários e justificações que se lhe afigurem pertinentes. Deixe bem expressas as unidades que usar.

1ª QUESTÃO (2+1+5 val.)

Sabe-se que à temperatura de 343 K o sistema benzeno(1)+acetoneitrilo(2) exhibe um azeótropo de pressão máxima. A função de Gibbs de excesso molar, G^E , das misturas líquidas de benzeno(1)+acetoneitrilo(2) a 343 K °C pode ser descrita pela equação

$$G^E/RT = 0.940 x_1 x_2 .$$

A fase gasosa não é uma mistura gasosa perfeita.

- Estabelecer as equações do coeficiente de actividade dos dois componentes nas misturas líquidas em função das fracções molares x_1 e x_2 ;
- Determinar os coeficientes de fugacidade do benzeno e do acetoneitrilo como líquidos puros saturados (ϕ_1^* e ϕ_2^*) à temperatura de equilíbrio e da respectiva pressão de vapor;
- Determinar a pressão e a composição do ponto azeotrópico a 343 K. Compare com os valores experimentais : $P = 686$ mmHg e $x_1 = 0.540$.

DADOS: a 343 K:

Para o benzeno: $P_\sigma = 548$ mmHg, $B_{11} = -1047$ cm³ mol⁻¹

Para o acetoneitrilo: $P_\sigma = 524$ mmHg, $B_{22} = -2944$ cm³ mol⁻¹

2ª QUESTÃO (6 val.)

À temperatura de 50 °C as misturas líquidas constituídas por água (1) + acetato de n-butilo(2) + 1-propanol(3) exibem equilíbrio líquido-líquido. Àquela temperatura a água e o acetato de n-butilo formam misturas praticamente imiscíveis enquanto que as misturas (água + álcool) e (éster + 1-propanol) são miscíveis em todas as proporções. Considerar um processo de separação onde são misturadas isotermicamente 82 moles de água com 6 moles de acetato e 12 moles de álcool. Do processo resultam duas fases líquidas, uma aquosa e outra orgânica, tal como se refere na tabela dada abaixo. Determinar a composição e a fracção das fases líquidas em equilíbrio que se formam após o processo de mistura anteriormente referido.

Dados: para o equilíbrio líquido-líquido do sistema água (1) + acetato n-butilo(2) + 1-propanol(3)

componente	Coeficiente de actividade, γ_i	
	Fase aquosa (α)	Fase orgânica (β)
água	1.03	2.10
Acetato de n-butilo	239.1	1.88
1-propanol	4.5	0.81

3ª QUESTÃO (2 + 2 + 2 val.)

As misturas líquidas dos isômeros o-cloronitrobenzeno (o-CNB)(1) + p-cloronitrobenzeno (p-CNB)(2) à pressão atmosférica exibem equilíbrio sólido/líquido sendo as fases sólidas imiscíveis. Considere o arrefecimento de 100 g de uma mistura líquida de composição (molar) $x_1=0.78$ desde 50 °C até 10 °C. Determinar:

- a) A temperatura a que se observa o aparecimento dos primeiros cristais no processo de arrefecimento?
- b) A composição das fases formadas a 10 °C;
- c) A quantidade mínima de p-CNB benzeno que é necessário adicionar a 10°C para que se verifique o desaparecimento da fase sólida.

Dados: $M = 157.55$, $T_{m,1}^* = 305.3$ K , $T_{m,2}^* = 356.7$ K , $\Delta_S^L H_{m,1} = 21.76$ kJ.mol⁻¹ , $\Delta_S^L H_{m,2} = 20.77$ kJ.mol⁻¹ $R = 8.31451$ J.mol⁻¹.K⁻¹.

RESOLUÇÃO

①

$$2) \ln \gamma_1 = (d u_1^E / d n_1)_{P, T}$$

$$u_1^E = A \frac{n_1 n_2}{n} = A \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\ln \gamma_1 = A \frac{n_2 n - n_1 n_2}{n^2}$$

$$= A \frac{n_2 n_2 + n_2^2 - n_1 n_2}{n^2}$$

$$= A x_2^2$$

$$\gamma_1 = e^{A x_2^2}$$

$$\gamma_2 = e^{A x_1^2}$$

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

$$3) \ln \varphi_1^{*E} = \int_0^{P^0} (Z-1) \frac{dP}{P}$$

no equilíbrio $\varphi_1^E \neq \varphi_1^L$
 $\varphi_1^E = \varphi_1^L$

sendo válida a eq de virial na forma

$$Z = 1 + B' P$$

$$Z - 1 = B' P / RT$$

$$\ln \varphi_1^* = \int_0^{P_1^0} \frac{B' P}{RT} \frac{dP}{P} \rightarrow \ln \varphi_1^* = \frac{B' P_1^0}{RT}$$

3061 Pa
9861

$$\varphi_1^* = e^{-0.02682} = 0.9735$$

$$\varphi_1^* = \exp\left(\frac{B_{11} P_1^0}{RT}\right)$$

$$\varphi_2^* = e^{-0.04212} = 0.9304$$

$$\varphi_2^* = \exp\left(\frac{B_{22} P_2^0}{RT}\right)$$

c)

(2)

$$x_1 \varphi_1 P = x_2 r_1 P_1^\sigma \varphi_1^*$$

$$y_2 \varphi_2 P = x_2 r_2 P_2^\sigma \varphi_2^*$$

$$y_i = x_i$$

$$\rightarrow \begin{cases} \varphi_1 P = \sigma_1 P_1^\sigma \varphi_1^* \\ \varphi_2 P = \sigma_2 P_2^\sigma \varphi_2^* \end{cases}$$

Supondo em 1ª aproximação $\varphi_i = 1$ | *para*
 $\varphi_i^* = 1$ | *para*
primeira
iteração

$$\begin{cases} P = \sigma_1 P_1^\sigma \\ P = \sigma_2 P_2^\sigma \end{cases}$$

$$\sigma_1 P_1^\sigma = \sigma_2 P_2^\sigma$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{P_2^\sigma}{P_1^\sigma} \rightarrow \ln \sigma_1 - \ln \sigma_2 = \ln \left(\frac{P_2^\sigma}{P_1^\sigma} \right)$$

$$A(x_2^2 - x_1^2) = \ln \left(\frac{P_2^\sigma}{P_1^\sigma} \right)$$

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

$$A[1 - 2x_1 + x_1^2 - x_1^2] = \ln \dots$$

$$A[1 - 2x_1] = \left[\ln(P_2/P_1) / A \right]$$

$$1 - 2(1-x_1) = \left[\ln(P_2/P_1) / A \right] / 2$$

$$\begin{aligned} 1 - 2 + 2x_1 \\ -1 + 2x_1 \end{aligned}$$

$$x_1 = \left\{ 1 - \frac{\ln(524/548) / 0.940}{2} \right\} / 2$$

$$x_1 = 0.556$$

$$P = \sigma_2 P_2^\sigma \quad \sigma_2 = e^{A x_1^2} = 1.337$$

$$P = 1.337 \times 524 = 702.748 \approx 93459 \text{ Pa}$$

Calculando o φ_i 's c/ $P = 701 \text{ mmHg}$

(3)

$$\ln \varphi_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + \frac{1}{2} \delta_{12}]$$

$$\ln \varphi_1 = \frac{P}{RT} B_{11}$$

$$\therefore \varphi_1 = e^{-0.03431} = 0.966$$

$$\varphi_2 = e^{\left(\frac{P B_{22}}{RT}\right)} = e^{-0.0965} = 0.908$$

As equações são

$$P = \sigma_1 P_1^{\sigma} \varphi_1^* / \varphi_1$$

$$P = \sigma_2 P_2^{\sigma} \varphi_2^* / \varphi_2$$

$$\frac{\sigma_1 P_1^{\sigma} \varphi_1^*}{\varphi_1} = \frac{\sigma_2 P_2^{\sigma} \varphi_2^*}{\varphi_2}$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{P_2^{\sigma} \varphi_2^*}{\varphi_2} \times \frac{\varphi_1}{P_1^{\sigma} \varphi_1^*}$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{P_2^{\sigma}}{P_1^{\sigma}}\right) \left(\frac{\varphi_2^*}{\varphi_2}\right) \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_1^*}\right)$$

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) = (0.9139) \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)$$

$$A[1 - 2x_1] = \ln(0.9139) + \ln(\varphi_1/\varphi_2)$$

$$1 - 2x_1 = \left[\ln(0.9139) + \ln(\varphi_1/\varphi_2) \right] / A \quad (4)$$

$$x_1 = \left\{ 1 - \left[\ln(0.9139) + \ln(\varphi_1/\varphi_2) \right] / A \right\} / 2$$

$$\varphi_1 = 0.966$$

$$\varphi_2 = 0.908$$

$$x_1 = 0.1547 \rightarrow \sigma_2 = 1.321$$

$$P = \frac{\sigma_2 \cdot 12^5 \cdot \varphi_2^*}{\varphi_2} = \frac{(1.321)(524)(0.9304)}{0.908}$$
$$= 711 \text{ mmHg}$$

Pode considerar

$$x_1 = y_1 = 0.1547 \rightarrow \delta = 1.5\%$$

$$P \approx 711 \text{ mmHg} \rightarrow \delta = 3.6\%$$

alternativas
razoáveis //

2ª QUESTÃO

(5)

	água $\rightarrow \alpha$	
	alcoól $\rightarrow \beta$	
Mistura	H ₂ O \rightarrow 82	z_i 0.82
fase líquida	Acetato \rightarrow 6	0.06
α e β	1- total \rightarrow 12	0.12
	<u>100</u>	

$\rightarrow \alpha + \beta = 1$

$\rightarrow z_i = \alpha x_i^\alpha + \beta x_i^\beta$ $x_i^\alpha \neq x_i^\beta = x_i^\beta \sigma_i^\beta$

$z_i = (1-\beta) x_i^\alpha + \beta k_i x_i^\alpha$ $\frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} = \frac{\sigma_i^\alpha}{\sigma_i^\beta} = k_i$

$z_i = (1-\beta) x_i^\alpha + k_i x_i^\alpha = \alpha k_i x_i^\alpha + \beta k_i x_i^\alpha$

$z_i = x_i^\alpha (1 - \beta + \beta k_i)$

$z_i = x_i^\alpha [1 + \beta(k_i - 1)]$

$x_i^\alpha = \frac{z_i}{1 + \beta(k_i - 1)}$

$\sum x_i^\alpha = \sum \frac{z_i}{1 + \beta(k_i - 1)} = 1$

$x_i^\beta = k_i x_i^\alpha = \frac{k_i z_i}{1 + \beta(k_i - 1)}$

$\sum x_i^\beta = \sum \frac{k_i z_i}{1 + \beta(k_i - 1)} = 1$

$\frac{\sum z_i(k_i - 1)}{1 + \beta(k_i - 1)} = 0$

$z_i = x_i^\alpha + (1-L) k_i x_i^\alpha$
 $= x_i^\alpha (L + k_i - L k_i)$

(8)

$$\frac{z_1 (k_1 - 1)}{1 + \beta(k_1 - 1)} + \frac{z_2 (k_2 - 1)}{1 + \beta(k_2 - 1)} + \frac{z_3 (k_3 - 1)}{1 + \beta(k_3 - 1)} = 0$$

$$k_1 = \frac{1.03}{2.10} = 0.49 \approx 0.5$$

$$k_2 = \frac{239.1}{1.88} = 127$$

$$k_3 = \frac{4.1}{0.81} = 5.1$$

$$F = \frac{-0.41}{1 - 0.5\beta} + \frac{7.16}{1 + 126\beta} + \frac{0.552}{1 + 4.6\beta} = 0$$

$$\beta = 0.2 \rightarrow F = -0.456 + 0.289 + 0.288 = 0.121$$

$$\beta = 0.4 \rightarrow F = -0.5125 + 0.147 + 0.194 = -0.1715$$

$\beta = 0.6$ Interpolate here

$$F = 0.414 - 1.465\beta$$

$$x_1^\alpha = \frac{z_1}{1 + \beta(k_1 - 1)} = \frac{0.82}{1 + 0.28(0.5 - 1)} = 0.953$$

$$0 = 0.414 - 1.465\beta$$

$$x_2^\alpha = \frac{z_2}{1 + \beta(k_2 - 1)} = \frac{0.06}{1 + 0.28(127 - 1)} = 0.002$$

$\beta = 0.28$ or 28% return

$$\alpha = 1 - 0.28 = 0.72$$

72% return

$$x_3^\alpha = \frac{z_3}{1 + \beta(k_3 - 1)} = \frac{0.12}{1 + 0.28(5.6 - 1)} = 0.052$$

$$x_i^\beta = k_i \cdot x_i^\alpha$$

$$x_1^\beta = 0.477$$

$$x_2^\beta = 0.254$$

$$x_3^\beta = 0.291$$

b) Temos em primeiro lugar que determinar a composição do líquido "X" a $T = 283K$

$$\ln x_1 = \frac{21760}{(8.314)(305-3)} \left(1 - \frac{305.3}{283}\right)$$

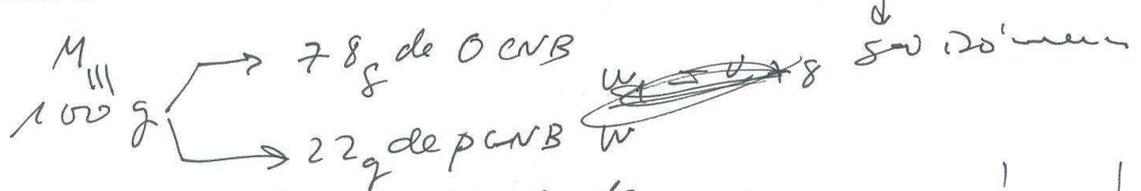
$$\ln x_1 = -0.6755$$

$$x_1 = 0.509 \text{ (Líquido) } \neq \text{ líquido O/CNB}$$

c) No ponto M correspondente ~~à~~ a ^{100g de} ~~um~~ sistema bifeásico [Líquido + O/CNB (S)] o líquido tem composição $x_1 = 0.109$ e existiam:

$$w_1 = 0.78 \quad x_1 = 0.78 \rightarrow w_1 = \frac{0.78 \times M_1}{0.78 M_1 + 0.22 M_2}$$

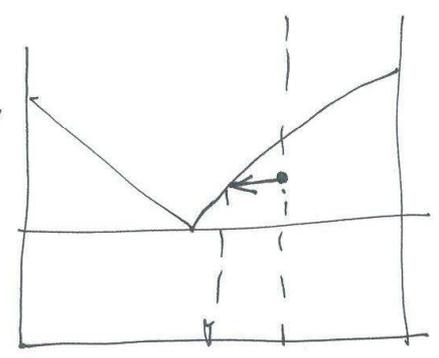
$$w_2 = 0.22 \leftarrow x_2 = 0.22$$



Temos de adicionar m g de p/CNB para sair do região bifeásica isto é temos "no momento" de atingir o ponto X (devido com o ponto M para o ponto X).

$$0.509 = \frac{m_{O/CNB}(X)}{m_{O/CNB}(X) + m_{p/CNB}(X)}$$

~~$$0.509 = \frac{m_{O/CNB}(M) + m_{ad}}{m_{O/CNB}(M)}$$~~



$$M_{OCNB}(x) = M_{OCNB}(M) + \text{aditivo}$$

$$M_{PCNB}(x) = M_{PCNB}(\text{estava em } x) \text{ antes da adição} + M_{aditivando}$$

$$M_{OCNB}(x) = 78/M$$

$$M_{PCNB}(\text{estava em } x) \text{ antes da adição}$$

$$0.509 = \frac{M_{OCNB}}{M_{OCNB} + M_{PCNB}}$$

$$M_{OCNB} + M_{PCNB}$$

↓
f. com todo em 100g

$$22/117.6$$

$$= 0.1396 \text{ mlt}$$

De uma forma mais simples:

Tenho inicialmente em 100g de mistura
78g OCNB + 22g de PCNB

$$\downarrow$$

$$0.491 \text{ mlt} + 0.1396 \text{ mlt} = \text{total de } 0.635 \text{ mlt}$$

Salvo a 10°C

$$\text{total } M^L + M^S = 0.631$$

$$\text{ao PCNB } (1 - 0.509) M^L = 0.1396$$

$$M^L = 0.284$$

$$M^S = 0.635 - 0.284$$

$$(OCNB) = 0.351 \text{ mlt}$$

Remova a 10°C

$$\left. \begin{array}{l} L \\ S \end{array} \right\} M^L = 0.284 \rightarrow 0.145 \text{ de OCNB e aditivo } M^L$$

$$M^S(OCNB) = 0.351 \text{ mlt} \parallel 0.139 \text{ de PCNB} \parallel 0.509 = \frac{0.145 + 0.351}{1.122}$$

$$0.109(0.635 + m) = 0.141 + 0.311m$$

$$0.323 + 0.109m = 0.496$$

$$M_{ad} = 0.340 \text{ mols of PCNB}$$

$$m_{ad} = 0.340 \times (15 + 17) \\ = 53.5 \text{ g}$$

Then we add 53.5 g of
100 g (at 10°C) to separate
a free solid (0 CNB free).

~~UHF~~
~~log $\eta = -3E$~~
~~A + B~~
~~T - E,~~