

# A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

**Exemplo de aplicação:** O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2) apresenta uma boa concordância com a lei de Raoult. A aplicação das equações do slide anterior nos permitirá obter o gráfico abaixo, com a mistura a 70kPa.

Quando a pressão  $P$  é fixada, a temperatura varia juntamente com  $x_1$  e  $y_1$ . Para uma dada pressão, a faixa de temperaturas é limitada pelas temperaturas de saturação de cada substância, as temperaturas nas quais as espécies puras exercem pressões de vapor iguais a  $P$ . Para o sistema em análise, essas temperaturas são calculadas pelas equações de Antoine.

$$t_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

Para  $P = 70$  kPa,  $t_1^{sat} = 69.84$  °C y  $t_2^{sat} = 89.58$  °C.

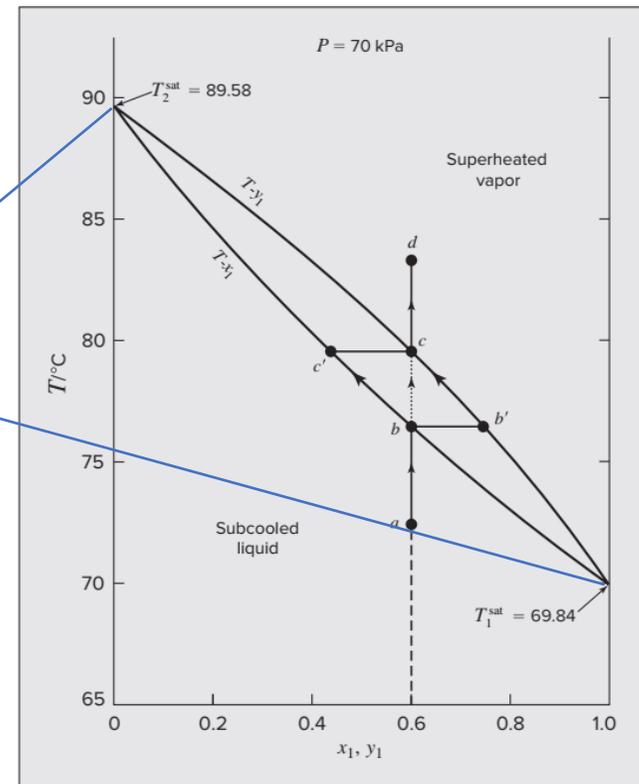
Calcula-se, portanto, a pressão de saturação para os componentes 1 e 2 para várias temperaturas variando entre as temperaturas de saturação dos componentes puros.

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}$$

a 78 °C,  $P_1^{sat} = 91.76$  kPa,  $P_2^{sat} = 46.84$  kPa, y

$$x_1 = \frac{70 - 46.84}{91.76 - 46.84} = 0.5156$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.5156)(91.76)}{70} = 0.6759$$



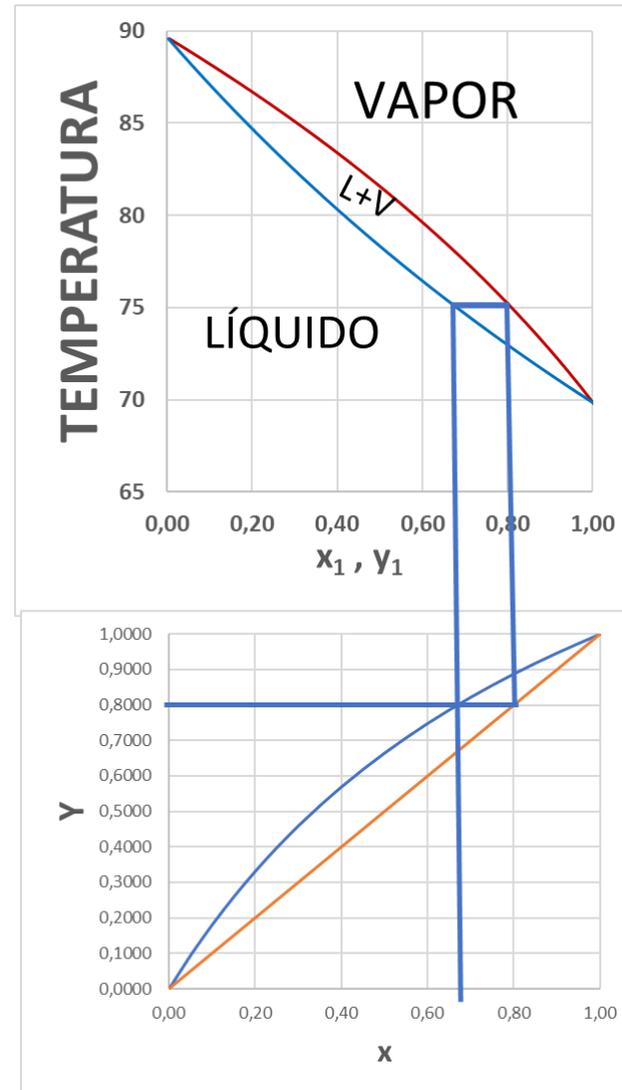
$x_1$	$y_1$	$t/°C$	$x_1$	$y_1$	$t/°C$
0.0000	0.0000	89.58 ( $t_2^{sat}$ )	0.5156	0.6759	78
0.1424	0.2401	86	0.7378	0.8484	74
0.3184	0.4742	82	1.0000	1.0000	69.84 ( $t_1^{sat}$ )

**Figure 12.12:** Txy diagram for acetonitrile(1)/nitromethane (2) at 70 kPa.

# A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2)

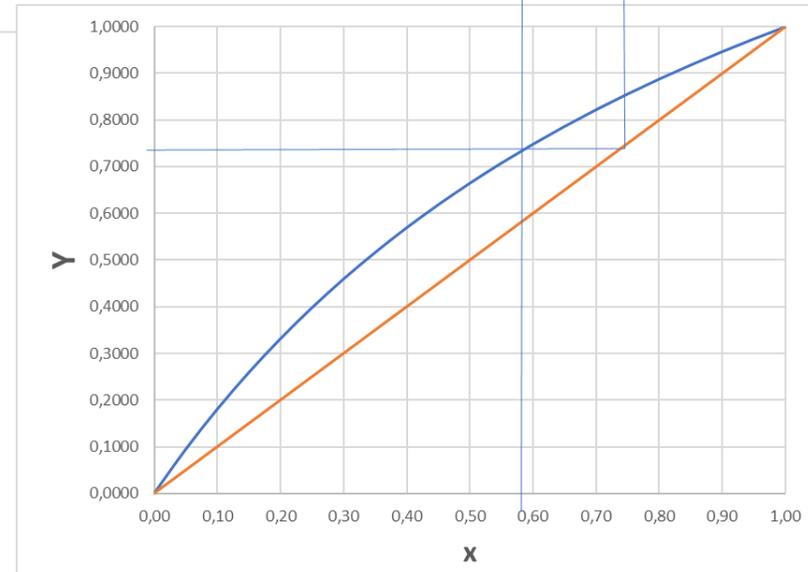
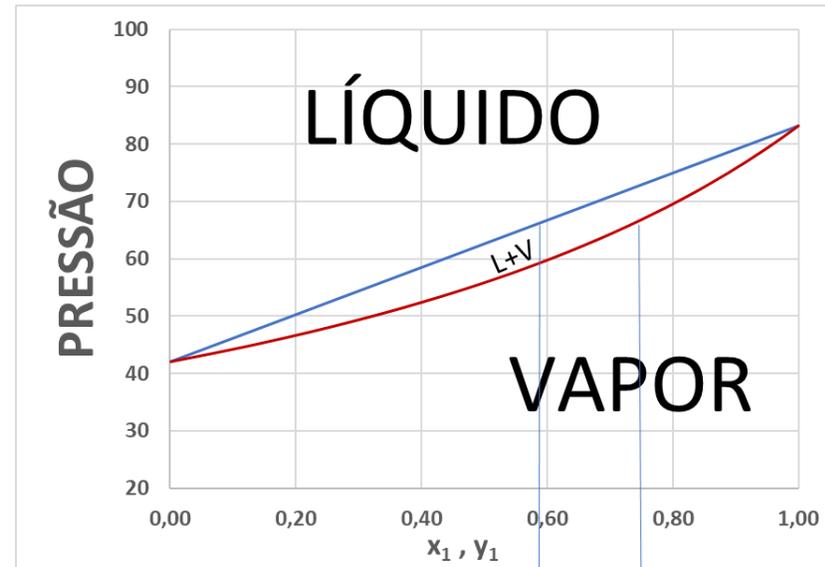
$y_1$	TEMPERATURA	P1sat	P2sat	$x_1$
0,00	89,58	131,55	69,85	0,00
0,07	88,58	127,65	67,55	0,04
0,11	87,98	125,36	66,20	0,06
0,15	87,38	123,10	64,88	0,09
0,19	86,78	120,87	63,57	0,11
0,23	86,18	118,68	62,28	0,14
0,27	85,58	116,51	61,02	0,16
0,31	84,98	114,38	59,78	0,19
0,34	84,38	112,28	58,55	0,21
0,38	83,78	110,21	57,35	0,24
0,41	83,18	108,16	56,17	0,27
0,44	82,58	106,15	55,00	0,29
0,48	81,98	104,17	53,86	0,32
0,51	81,38	102,22	52,73	0,35
0,54	80,78	100,30	51,63	0,38
0,57	80,18	98,40	50,54	0,41
0,60	79,58	96,54	49,47	0,44
0,63	78,98	94,70	48,42	0,47
0,66	78,38	92,89	47,39	0,50
0,69	77,78	91,11	46,37	0,53
0,71	77,18	89,36	45,38	0,56
0,74	76,58	87,63	44,40	0,59
0,77	75,98	85,93	43,43	0,63
0,79	75,38	84,25	42,49	0,66
0,82	74,78	82,61	41,56	0,69
0,84	74,18	80,98	40,65	0,73
0,87	73,58	79,39	39,75	0,76
0,89	72,98	77,81	38,87	0,80
0,91	72,38	76,27	38,01	0,84
0,93	71,78	74,75	37,16	0,87
0,95	71,18	73,25	36,33	0,91
0,98	70,58	71,77	35,51	0,95
1,00	69,84	69,99	34,52	1,00



# A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2)

$x_1$	P	$y_1$	$x=y$																				
0,00	41,98	0,0000	0,00																				
0,05	44,04	0,0945	0,05																				
0,10	46,10	0,1805	0,10																				
0,15	48,16	0,2591	0,15																				
0,20	50,23	0,3313	0,20																				
0,25	52,29	0,3978	0,25																				
0,30	54,35	0,4593	0,30																				
0,35	56,41	0,5163	0,35																				
0,40	58,47	0,5692	0,40																				
0,45	60,53	0,6186	0,45																				
0,50	62,60	0,6647	0,50																				
0,55	64,66	0,7078	0,55																				
0,60	66,72	0,7483	0,60																				
0,65	68,78	0,7864	0,65																				
0,70	70,84	0,8222	0,70																				
0,75	72,90	0,8560	0,75 </tr <tr><td>0,80</td><td>74,96</td><td>0,8880</td><td>0,80</td></tr> <tr><td>0,85</td><td>77,03</td><td>0,9182</td><td>0,85</td></tr> <tr><td>0,90</td><td>79,09</td><td>0,9469</td><td>0,90</td></tr> <tr><td>0,95</td><td>81,15</td><td>0,9741</td><td>0,95</td></tr> <tr><td>1,00</td><td>83,21</td><td>1,0000</td><td>1,00</td></tr>	0,80	74,96	0,8880	0,80	0,85	77,03	0,9182	0,85	0,90	79,09	0,9469	0,90	0,95	81,15	0,9741	0,95	1,00	83,21	1,0000	1,00
0,80	74,96	0,8880	0,80																				
0,85	77,03	0,9182	0,85																				
0,90	79,09	0,9469	0,90																				
0,95	81,15	0,9741	0,95																				
1,00	83,21	1,0000	1,00																				



# Lei de Raoult modificada

Para pressões baixas e moderadas, uma equação para o ELV mais realista é obtida quando a segunda maior hipótese da lei de Raoult é deixada de lado, e levam-se em conta os desvios da idealidade de soluções na fase líquida. A lei de Raoult modificada é obtida quando  $\gamma$ , um *coeficiente de atividade*, é inserido na lei de Raoult:

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

Cálculos de pontos de bolha e de pontos de orvalho efetuados com essa equação são somente um pouco mais complexos do que os mesmos cálculos feitos com a lei de Raoult. Coeficientes de atividade são funções da temperatura e da composição da fase líquida; e, no fundo, são baseados em experimentos. Nesse ponto, com os objetivos presentes, os valores necessários são considerados conhecidos.

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}}$$

EXEMPLO: Metanol (1) E ACETATO DE METILO (2)

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

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

donde

$$A = 2.771 - 0.00523 T$$

# Lei de Raoult modificada

Considere o diagrama de equilíbrio líquido-vapor T-x-y da mistura etanol;água a 101 kPa. Uma mistura líquida com 40 % base molar de etanol inicialmente a 60°C é aquecida à pressão constante de 101 kPa. Calcule:

- A temperatura a que esta mistura começa a entrar em ebulição;
- A temperatura à qual a a mistura deixa de estar em ebulição e a composição da última gota de líquido;
- A fração da mistura que é líquida a 82°C;
- A temperatura e as composições das fases em equilíbrio quando 80% da mistura se tiver evaporado;

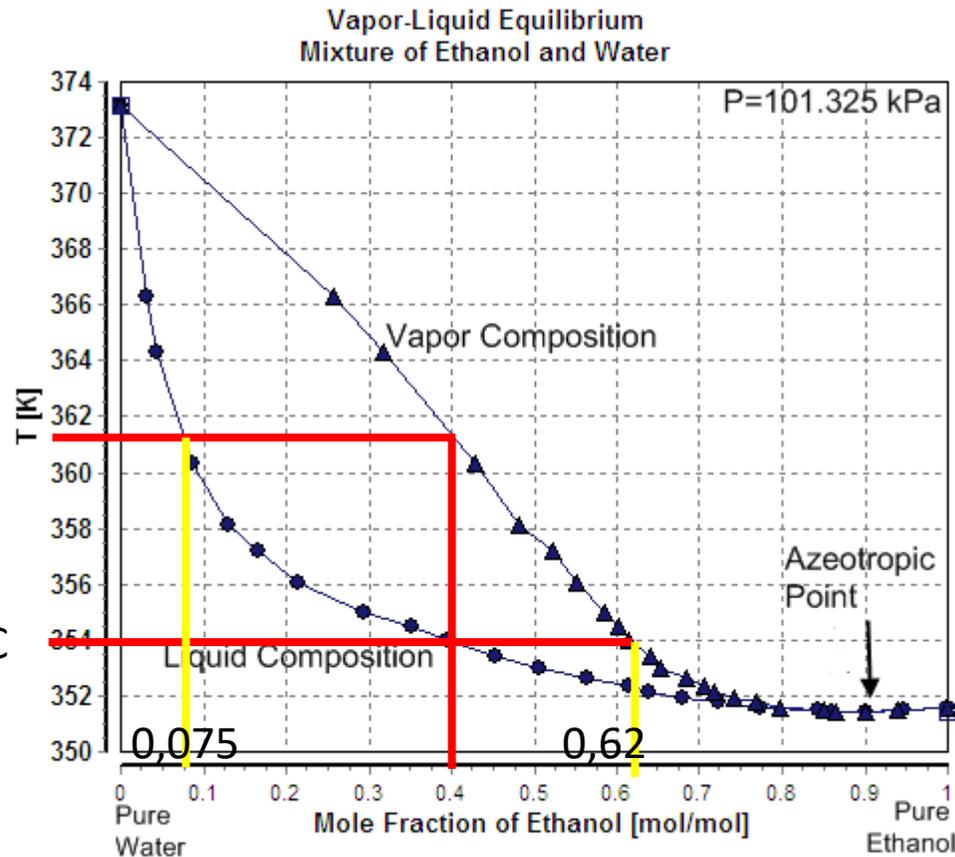
# Lei de Raoult modificada

Considere o diagrama de equilíbrio líquido-vapor T-x-y da mistura etanol;água a 101 kPa. Uma mistura líquida com 40 % base molar de etanol inicialmente a 60°C é aquecida à pressão constante de 101 kPa. Calcule:

- A temperatura a que esta mistura começa a entrar em ebulição;
- A temperatura à qual a a mistura deixa de estar em ebulição e a composição da última gota de líquido;

$T=361,25K=88,10^{\circ}C$

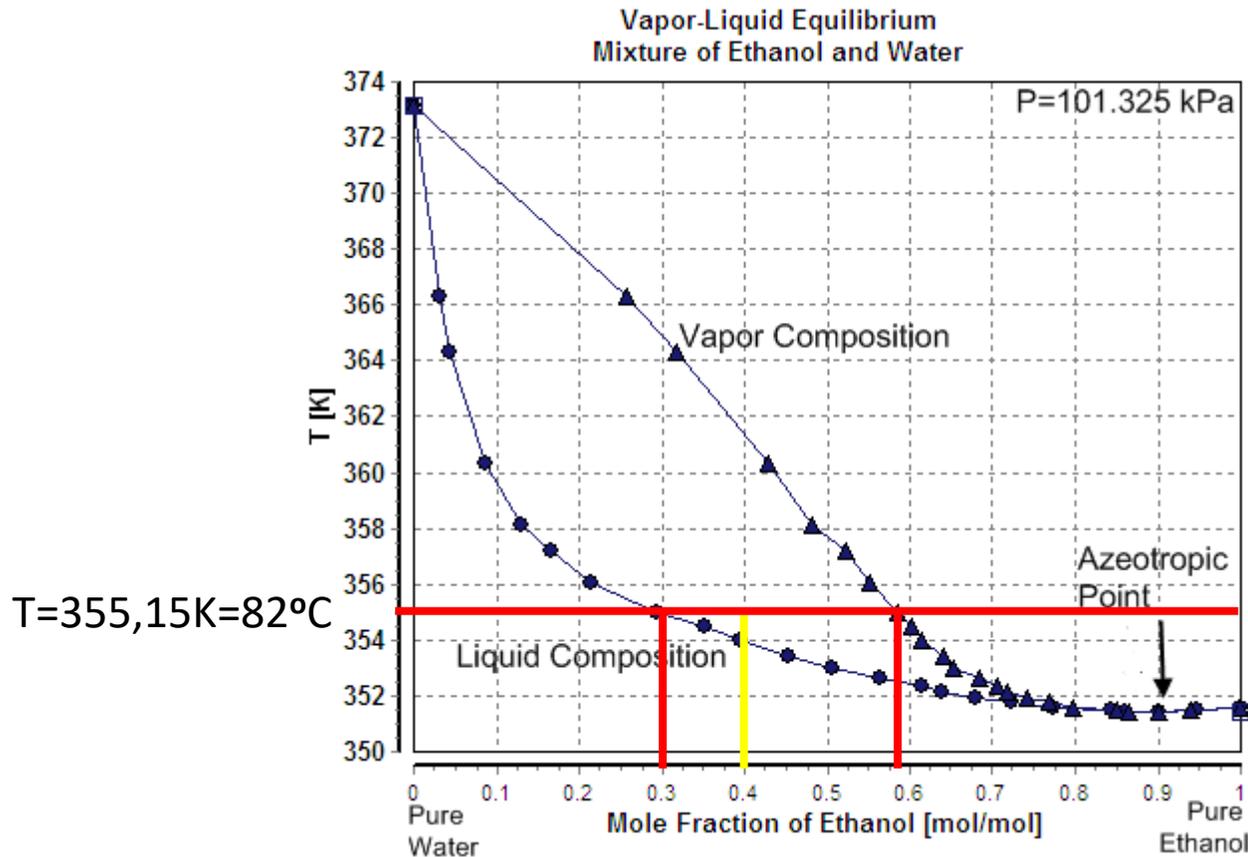
$T=354K=80,85^{\circ}C$



# Lei de Raoult modificada

Considere o diagrama de equilíbrio líquido-vapor T-x-y da mistura etanol;água a 101 kPa. Uma mistura líquida com 40 % base molar de etanol inicialmente a 60°C é aquecida à pressão constante de 101 kPa. Calcule:

c)A fração da mistura que é líquida a 82°C;



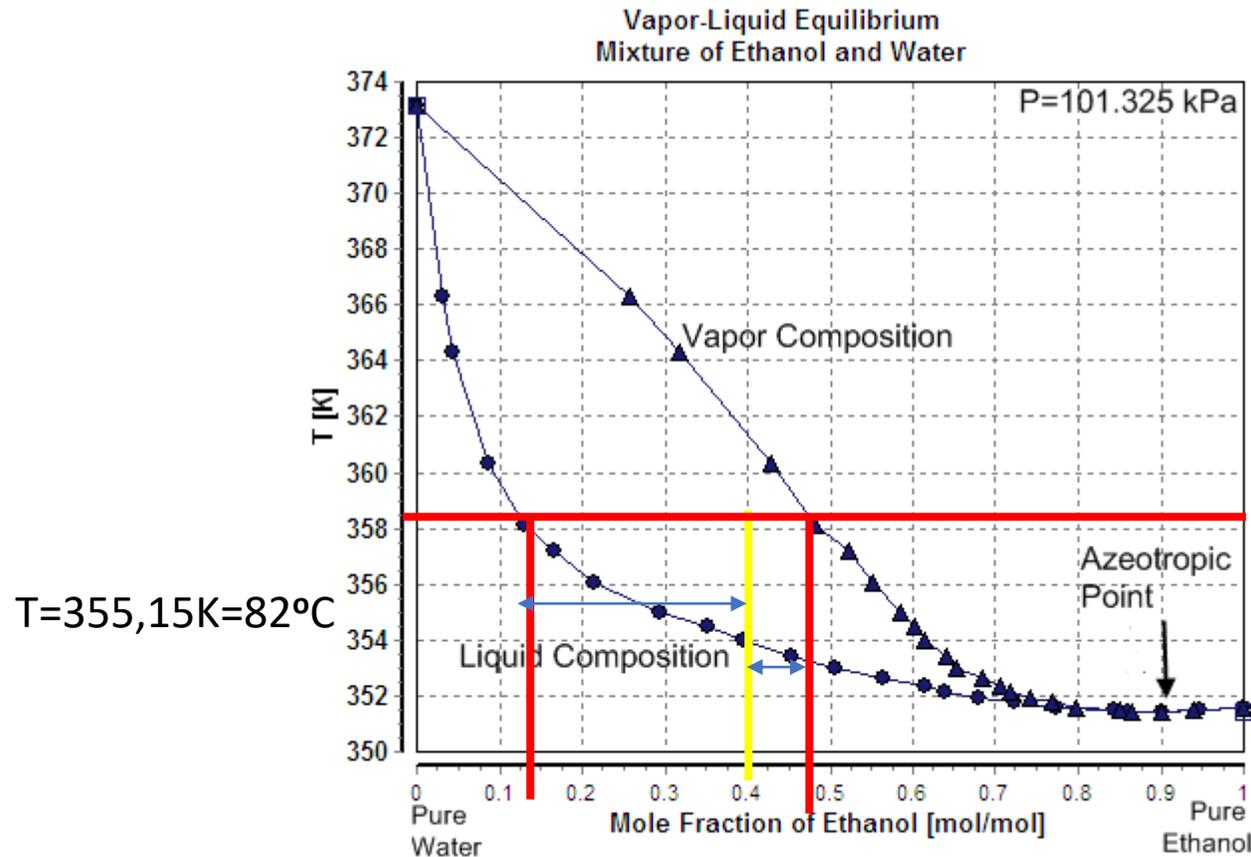
Aplicando a regra da alavanca obtemos:

$$\% \text{ Líquido} = \frac{(0,58 - 0,40)}{(0,58 - 0,30)} = 0,64 \rightarrow 64\%$$

# Lei de Raoult modificada

Considere o diagrama de equilíbrio líquido-vapor T-x-y da mistura etanol;água a 101 kPa. Uma mistura líquida com 40 % base molar de etanol inicialmente a 60°C é aquecida à pressão constante de 101 kPa. Calcule:

d) A temperatura e as composições das fases em equilíbrio quando 80% da mistura se tiver evaporado.



Aplicando a regra da alavanca obtemos:

$$\% vapor = \frac{(0,40 - 0,135)}{(0,465 - 0,135)} = 0,80 \rightarrow 80\%$$