

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por Maria Regina Wolf Maciel
e aprovada pela comissão
julgadora em 30/10/85



DETERMINAÇÃO DO EXCESSO DA ENERGIA LIVRE DE
GIBBS DE SISTEMAS DO TIPO n-HEXANO/ÁLCOOL
ALIFÁTICO NA FAIXA DE 323,15 a 348,15 K e
DE 30 a 130 kPa

Autor: Maria Regina Wolf Maciel

Orientador: Artur Zaghini Francesconi

105/85

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍ
MICA

Campinas - SP - Brasil

Outubro - 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Rubens, com muito amor
Aos meus familiares, com carinho

AGRADECIMENTOS

Devo meus agradecimentos aos:

Professor Doutor Artur Zaghini Francesconi, pela sua dedicada e valiosa orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Professor Doutor João Alexandre Ferrreira da Rocha Pereira, por colaborações no laboratório.

Professores Maria Alvina Krähenbühl e Rubens Maciel Filho, por auxílios prestados na parte computacional.

CNPq e FAPESP, pelo auxílio financeiro.

Departamento de Engenharia Química da UNICAMP, pelo apoio.

Instituto de Química da UNICAMP, pelo empréstimo do catetômetro.

Wilton Furquim, pela elaboração dos gráficos.

Margarida Seixas Maia e Odette Ropello, pelos serviços de datilografia.

RESUMO

O propósito principal deste trabalho foi o de se determinar o excesso da energia livre de Gibbs, de sistemas binários, do tipo n-hexano/álcool alifático, através de medidas isotérmicas do equilíbrio de fases líquido-vapor, utilizando-se um aparelho de recirculação.

A escolha dos sistemas foi feita de modo a permitir um estudo sistemático no comportamento da grandeza excesso relativamente ao número de átomos de carbono do álcool, posição do radical OH⁻ e temperatura, com um mesmo solvente.

Foram estudados os sistemas n-hexano/1 - propanol a 338,15 e 348,15 K, n-hexano/2 - propanol a 323,15, 338,15 e 348,15 K e n-hexano/1 - butanol a 323,15, 338,15 e 348,15 K, numa faixa de pressão que variou desde 30 até 130 kPa.

Foi testado o modelo semi-empírico de soluções de Wilson e através dos parâmetros desta equação, foram calculados o excesso de entalpia e entropia para os sistemas em estudo.

Com a finalidade de se testar o desempenho do equipamento e o método de operação, foram medidos a curva de pressão de vapor do etanol na faixa de 9 a 142 kPa, dados de equilíbrio de fases líquido-vapor do sistema ciclohexano/tolueno a 323,15 K e do sistema altamente não-ideal etanol/água a 343,15 K. Os dados obtidos foram comparados com resultados da literatura.

Todos os dados experimentais foram testados quanto à sua consistência termodinâmica.

ABSTRACT

The main purpose of this work is concerned with the determination of the excess Gibbs free energy of binary systems of n-hexane/aliphatic alcohol type, through isothermal liquid-vapor phase equilibrium measurements, using a recirculating still.

The choice of the systems was made to allow a systematic study of the influence of the carbon number in the alcohol, the OH⁻ radical position and the temperature on the excess Gibbs free energy, with a same solvent.

The studied systems were: n-hexane/1-propanol at 338,15 K and 348,15 K, n-hexane/2-propanol at 323,15, 338,15, and 348,15 K and n-hexane/1-butanol at 323,15, 338,15 and 348,15 K, in the range 50 to 130 kPa.

Using the semi-empirical solution model of Wilson, the excess Gibbs free energy, excess enthalpy and excess entropy were calculated.

The equipment performance and operation were tested by determining the ethanol vapor pressure curve in the range 9 to 142 kPa, liquid-vapor phase equilibrium curves of the cyclohexane/toluene system at 323,15 K and of the ethanol/water system at 343,15 K. The collected data were compared with literature results.

All the equilibrium data were tested for thermodynamic consistency.

NOMENCLATURA

a_i	= atividade do componente i na solução
A_i	= parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
A_{ij}	= parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
A_1	= área acima do eixo dos x
A_2	= área abaixo do eixo dos x
B	= segundo coeficiente virial da solução, cm^3/mol
B_i	= parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
B_{ii}	= segundo coeficiente virial para o componente i, cm^3/mol
B_{jj}	= segundo coeficiente virial para o componente j, cm^3/mol
B_{ij}	= segundo coeficiente virial cruzado, cm^3/mol
B_{ij}	= parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
D	= densidade, g/cm^3
D	= desvio médio relativo
f_i	= fugacidade do componente i na solução, atm
f_i^0	= fugacidade do componente i no estado padrão, atm
G^E	= excesso da energia livre de Gibbs, J/mol
G_{exp}^E	= excesso da energia livre de Gibbs experimental, J/mol
G_{calc}^E	= excesso da energia livre de Gibbs calculado, J/mol
H^E	= excesso de entalpia, J/mol
ΔH	= entalpia de mistura, J/mol
K_{ij}	= constante característica da equação de Tsonopoulos
m_1	= massa do componente 1, g
m_2	= massa do componente 2, g
n	= número total de moles na solução
n_i	= número de moles do componente i
n_j	= número de moles do componente j

P	= pressão do sistema, kPa
P_L	= pressão lida, kPa
P_{CR}	= pressão corrigida, kPa
P_{vapor}	= pressão de vapor, kPa
P_{ci}	= pressão crítica do componente i, atm
P_{cj}	= pressão crítica do componente j, atm
P_{cij}	= pressão crítica cruzada, atm
P_i^S	= pressão de saturação do componente i, atm
P_j^S	= pressão de saturação do componente j, atm
R	= constante universal dos gases, J/mol K
S^E	= excesso de entropia, J/mol K
t	= temperatura, °C
t_m	= temperatura do fluido manométrico (mercúrio), °C
T	= temperatura do sistema, K
T_{ci}	= temperatura crítica do componente i, K
T_{cj}	= temperatura crítica do componente j, K
T_{Ri}	= temperatura reduzida do componente i
v_i^l	= volume líquido molar do componente i, cm^3/mol
V_{ci}	= volume crítico do componente i, cm^3/mol
ΔV	= volume de mistura, cm^3/mol
w	= fator acêntrico do componente i
x_i	= fração molar do componente i na fase líquida
y_i	= fração molar do componente i na fase vapor
z	= fator de compressibilidade da solução gasosa
z^l	= fator de compressibilidade da fase líquida
z^v	= fator de compressibilidade da fase vapor
z_{Ri}	= fator de compressibilidade reduzido do componente i

Letras Gregas

- γ_i = coeficiente de atividade do componente i na solução
- γ_i^∞ = coeficiente de atividade do componente i à diluição infinita
- n_D = índice de refração
- $\lambda_{12}, \lambda_{21}$ = parâmetros da equação de Wilson, J/mol
- $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ = parâmetros da equação de Wilson
- μ_i = potencial químico do componente i
- ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i na solução
- ϕ_i^S = coeficiente de fugacidade do componente i na saturação

I N D I C E

	PÁGINA
RESUMO - - - - -	i
ABSTRACT - - - - -	ii
NOMENCLATURA - - - - -	iii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO - - - - -	1
CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA - - - - -	4
CAPÍTULO III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS - - - - -	7
III.1 - Introdução - - - - -	7
III.2 - Funções Excesso - - - - -	7
III.3 - Termodinâmica básica do equilíbrio de fases líquido-vapor - - - - -	10
III.3.1 - Cálculo dos coeficientes de fugacidade - - - - -	12
III.3.2 - Cálculo dos coeficientes viriais - -	14
III.3.3 - Cálculo dos coeficientes de atividade - - - - -	16
III.3.4 - Cálculo dos volumes líquido molar - - - - -	19
III.4 - Consistência termodinâmica dos dados - -	19
III.4.1 - Teste da área global - - - - -	20
III.4.2 - Teste através da integração da equação da coexistência - - - - -	22
III.5 - A equação de Wilson - - - - -	24
CAPÍTULO IV - APARELHAGEM E MÉTODO EXPERIMENTAL - - -	30
IV.1 - Introdução - - - - -	30

	PÁGINA
IV.2 - Métodos experimentais para o cálculo de G^E - - - - -	30
IV.3 - Princípio do método de recirculação -	32
IV.4 - Descrição da aparelhagem - - - - -	32
IV.4.1 - Ebóliômetro "FISCHER" - - - - -	33
IV.4.1.1 - Vaso de alimentação - - - - -	33
IV.4.1.2 - Frasco de ebólition - - - - -	34
IV.4.1.3 - Bomba Cottrell - - - - -	35
IV.4.1.4 - Câmara de separação - - - - -	35
IV.4.1.5 - Camisas de vácuo e aquecimento -	36
IV.4.1.6 - Condensadores - - - - -	36
IV.4.1.7 - Seção de amostragem - - - - -	37
IV.4.1.8 - Misturador - - - - -	37
IV.4.1.9 - Válvulas - - - - -	38
IV.4.2 - Manômetro em U com mercúrio - - -	38
IV.4.3 - Tanque estabilizador de pressão - -	39
IV.4.4 - Bomba de vácuo - - - - -	39
IV.4.5 - Banho termostático - - - - -	40
IV.4.6 - Equipamento de análise das amostras -	40
IV.5 - Medidas de temperatura - - - - -	41
IV.6 - Medidas de pressão - - - - -	41
IV.6.1 - Correção na leitura da pressão - -	42
IV.7 - Determinação da composição - - - - -	44
IV.8 - Método experimental - - - - -	45
IV.8.1 - Funcionamento do ebóliômetro - -	46

PÁGINA

CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES - -	55
V.1 - Introdução - - - - -	55
V.2 - Testes da aparelhagem - - - - -	55
V.2.1 - Dados de pressão de vapor do etanol -	56
V.2.2 - Sistema Ciclohexano/Tolueno a 323,15K -	59
V.3 - Análise de incertezas e sua propagação -	61
V.3.1 - Propagação das incertezas no levantamento da curva de pressão de vapor do etanol - - - - -	61
V.3.2 - Propagação das incertezas no levantamento das curvas de equilíbrio líquido-vapor - - - - -	63
V.3.3 - Propagação das incertezas no cálculo de G^E - - - - -	66
V.4 - Sistema Etanol/Água a 343,15 K - - - -	70
V.5 - Sistemas do tipo n-Hexano/Álcool Alifático - - - - -	71
V.5.1 - Reagentes utilizados - - - - -	71
V.5.2 - Determinação das composições - - - -	73
V.5.3 - Determinação dos volumes molares - - -	74
V.5.4 - Determinações experimentais - - - -	75
V.5.5 - Testes de consistência termodinâmica -	75
V.5.6 - Determinação dos parâmetros da equação de Wilson - - - - -	76
V.5.7 - Valores calculados de G^E , H^E e S^E através da equação de Wilson - - - - -	76

	PÁGINA
V.6 - Discussão dos resultados - - - - -	204
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES - - - - -	212
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - - - - -	214

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Valores confiáveis de grandezas termodinâmicas são necessários para o projeto e operação de processos industriais, principalmente aqueles relacionados à destilação e extração.

A utilização das chamadas grandezas excesso, para a caracterização de soluções reais, tem fundamental importância no cálculo do equilíbrio de fases. Essa utilização nada mais é do que um método termodinâmico consistente que possibilita a interpolação e extrapolação de dados experimentais escassos.

O uso do excesso da energia livre de Gibbs permite que se calcule, por exemplo, o equilíbrio de fases líquido-vapor de um sistema para toda a faixa de composição, a partir de alguns dados de composição do mesmo sistema. Isto é muito importante devido ao alto custo das determinações experimentais.

A sua aplicabilidade deve, ainda, ser destacada no desenvolvimento de teorias de soluções, as quais tentam inter-relacionar as grandezas termodinâmicas da solução com aquelas dos componentes puros. Muitos modelos têm sido propostos. A fim de os avaliar e possibilitar a proposição de outros, principalmente aqueles que levam em conta as contribuições dos grupos funcionais presentes nos sistemas, há necessidade de dados experimentais sistemáticos e exatos.

Sob este mesmo ponto de vista, se enquadra, ainda, a determinação de grandezas termodinâmicas de sistemas multicomponentes que, geralmente, está baseada em parâmetros determina-

dos a partir de dados binários dos componentes que os compõem.

A teoria de soluções de não eletrólitos tem sido pesquisada há muitos anos. Nos sistemas do tipo alcano/álcool alifático, ocorrem fortes interações físicas e específicas, principalmente aquelas do tipo forças de indução, dispersão e pôntes de hidrogênio. Um dos métodos de se estudar tais sistemas experimentalmente é através da determinação das grandezas termodinâmicas excesso da solução.

Neste trabalho foi determinado o excesso da energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático através de medidas experimentais isotérmicas do equilíbrio de fases líquido-vapor.

O objetivo foi avaliar o comportamento de G^E variando-se o número de átomos de carbono do álcool, posição do radical OH⁻ e a temperatura. Para tanto foram estudados os sistemas n-hexano/1 - propanol a 338,15 e 348,15 K, n-hexano/ 2 - propanol a 323,15, 338,15 e 348,15 K e n-hexano/1 - butanol a 323,15, 338,15 e 348,15 K.

O ebuliômetro utilizado foi o, comercialmente disponível, ebuliômetro FISCHER, o qual permite medidas simultâneas da pressão, temperatura e composição de ambas as fases em equilíbrio.

Foi testado o modelo semi-empírico de soluções de Wilson e através de seus parâmetros foram calculados a entalpia e entropia excesso das soluções em estudo, possibilitando uma avaliação das forças intermoleculares presentes.

Os sistemas estudados não foram encontrados na líte
ratura, nas temperaturas escolhidas.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

Um grande número de determinações experimentais de grandezas termodinâmicas de álcoois normais, em uma variedade de solventes, tem sido feito ao longo dos últimos trinta anos. Estas medidas incluem o excesso da energia livre de Gibbs, G^E , a entalpia excesso, H^E , e o volume excesso, V^E . Assim, sistemas formados por álcool em benzeno e em solventes aromáticos foram estudados por Brown, Fock e Smith⁽¹⁻⁵⁾, por Van Ness e seus colaboradores⁽⁶⁾ e por Williamson e Scott⁽⁶⁾. Soluções de álcoois e alcanos normais foram estudadas por Brown, Fock e Smith⁽⁶⁾, Van Ness⁽⁶⁾, Pahlke⁽⁶⁾ e Van Elbe⁽⁶⁾. Missen e colaboradores⁽⁶⁾ e Benson⁽⁶⁾ estudaram as grandezas termodinâmicas excesso de soluções de álcoois em tetracloreto de carbono.

Até o início da década de setenta, poucos trabalhos envolviam o estudo sistemático de soluções de álcoois ramificados, secundários ou terciários. Assim sendo, Brown, Fock e Smith⁽⁶⁾ realizaram medidas de grandezas excesso em soluções formadas por 2-metil-1-propanol, 2-butanol e 2-metil-2-propanol em benzeno e por 1-propanol em n-hexano a 45°C.

Outros tipos de soluções contendo álcoois mereceram estudos ao longo dos anos. Convém citar os trabalhos de Scatchard e Raymond⁽⁷⁾ que, já em 1938, se preocuparam com o interessante comportamento destes sistemas, Nagata⁽⁸⁾ e outros estudando os sistemas binários metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol com acetato de etila e Pando⁽⁹⁾ e colaboradores

que consideraram o comportamento de G^E para soluções do tipo álcool/álcool.

Fried⁽¹⁰⁾ realizou importantes estudos relacionando as interações específicas e não específicas com G^E , através dos sistemas formados por 2,3-dimetil-2-buteno/tetracloreto de carbono e 2,3-dimetil-2-buteno/tetracloro-étileno, a 70°C, uma vez que o primeiro apresenta desvios positivos da idealidade e o segundo desvios negativos.

Continuando trabalhos de determinações de grandezas excesso, de sistemas formados por xilenos como um dos componentes, Nigam⁽¹¹⁾ e outros estudaram a formação de complexos fracos do tipo doador - receptor de elétrons. Paralelamente, há os estudos de Jain⁽¹²⁾ envolvendo estes sistemas.

Um estudo sobre a variação do excesso da energia livre de Gibbs com a temperatura, para o sistema benzeno/ciclohexano, foi realizado por Stecki⁽¹³⁾, com temperaturas acima e abaixo do ponto triplo dos constituintes.

Soluções nas quais somente um componente é capaz de formar uma ou mais ligações do tipo pontes de hidrogênio e o outro componente é não polar, têm sido mais investigadas que aquelas nas quais ambos os componentes formam as tais ligações. Um importante trabalho a ser citado é o de Wagner⁽¹⁴⁾ e outros, que estudaram as grandezas termodinâmicas de álcoois em ácidos carboxílicos.

Normalmente, as determinações experimentais de G^E são a pressões não excedendo algumas atmosferas. Seria importante, no entanto, que se avaliasse o efeito da pressão sobre as fun-

ções excesso. Isto adicionaria uma nova dimensão à comparação entre a teoria e o experimento. Há poucos trabalhos a respeito. Poder-se-ia citar os de Blagoi⁽¹⁵⁾ com pressões acima de 50 MPa e Ponte⁽¹⁶⁾ com pressões em torno de 140 MPa.

Grandezas termodinâmicas excesso, de sistemas do tipo álcool/hidrocarboneto, têm sido estudadas com frequência. Destacam-se os trabalhos de van Ness⁽¹⁷⁾, Brown⁽¹⁸⁾, Berro⁽¹⁹⁾, Janaszewski⁽²⁰⁾, Sayegh⁽²¹⁾ e Schmelzer⁽²²⁾. Este último realizou um estudo sistemático do comportamento de G^E com a temperatura, envolvendo sistemas com longas cadeias de álcoois e alcanos, utilizando vários métodos de contribuição de grupo.

No Brasil, há pouquíssimos trabalhos relacionados com determinações experimentais de grandezas excesso. Citam-se os de Gomes⁽²³⁾ para a obtenção do excesso da energia livre de Gibbs de sistemas do tipo álcool/éter, Oliveira⁽²⁴⁾ para a determinação de G^E para soluções de etanolaminas e água e d'Avila⁽²⁵⁾ para a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor isotérmicos dos sistemas acetaldeído/etanol, acetaldeído/água e etanol/água.

Quanto aos sistemas estudados neste trabalho, verificou-se a inexistência de publicações de dados de equilíbrio líquido-vapor para as temperaturas de 323,15, 338,15, 348,15 K que foram as utilizadas. A literatura apresenta, no entanto, dados de equilíbrio para os sistemas n-hexano/1-propanol a 298,15 K⁽²⁶⁾ e 318,15 K⁽⁶⁾, n-hexano/2-propanol a 328,21 K⁽²⁷⁾, n-hexano/1-butanol a 298,15 K⁽²⁸⁾ e a 333,15 K⁽¹⁹⁾. Destes, apenas o primeiro e o segundo sistemas foram especificamente medidos para a determinação de G^E .

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1 - Introdução

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos envolvidos no cálculo do excesso da energia livre de Gibbs. É descrito o procedimento de obtenção da equação que relaciona G^E com as variáveis medidas.

São descritos os testes de consistência dos dados experimentais: teste global da área e integração da equação da coexistência.

O modelo de soluções líquidas de Wilson, suas considerações e o método matemático para o cálculo de seus parâmetros são também apresentados.

III.2 - Funções Excesso

Uma grandeza excesso é definida como sendo a diferença entre o valor da grandeza numa solução real e o valor da grandeza que seria calculado, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição, pelas equações de uma solução ideal. Assim, por definição :

$$M^E = M - M^{id} \quad (\text{III.1})$$

e

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (III.2)$$

onde M^E é a grandeza em excesso na solução e ΔM^E é a variação desta grandeza ao se misturar. ΔM é a diferença entre a grandeza M da solução e a soma das grandezas dos componentes puros que a constituem. Na realidade M^E e ΔM^E são idênticas.

Dentre estas grandezas, a mais importante é o excesso da energia livre de Gibbs, que tem a seguinte expressão⁽²⁹⁾, uma vez que $\Delta G^{id} = RT \sum_i (x_i \ln x_i)$,

$$G^E = \Delta G - RT \sum_i (x_i \ln x_i) \quad (III.3)$$

onde:

x_i = fração molar do componente i na fase líquida

R = constante universal dos gases ,J/mol K

T = temperatura , K

Colocando-se a equação (III.3) em uma forma adimensional tem-se :

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum_i (x_i \ln x_i) \quad (III.4)$$

$$\text{Como }^{(29)} \frac{\Delta G}{RT} = \sum_i (x_i \ln a_i) \quad (III.5)$$

a equação (III.4) torna-se :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i (x_i \ln a_i) - \sum_i (x_i \ln x_i) \quad (III.6)$$

ou

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i (x_i \ln a_i/x_i) \quad (\text{III.7})$$

onde a_i é a atividade do componente i na solução. Por definição,

$$\gamma_i = a_i/x_i \quad (\text{III.8})$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na solução.

Assim,

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i (x_i \ln \gamma_i) \quad (\text{III.9})$$

Para um sistema binário tem-se:

$$G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (\text{III.10})$$

Torna-se, portanto, necessário se calcular os coeficientes de atividade de ambos os componentes.

As relações entre as funções excesso são exatamente as mesmas que aquelas entre as funções totais. Assim, como:

$$G = H - T S, \text{ então}$$

$$G^E = H^E - T S^E \quad (\text{III.11})$$

e

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x} = -S^E \quad (III.12)$$

$$\left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (III.13)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,x} = V^E \quad (III.14)$$

onde S^E , H^E e V^E correspondem à entropia, entalpia e volume excesso, respectivamente.

III.3 - Termodinâmica básica do equilíbrio de fases líquido-vapor

Para um sistema contendo duas fases, líquida e vapor, a condição de equilíbrio de fases é dada por :

$$T^V = T^L \quad (III.15)$$

$$P^V = P^L \quad (III.16)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (III.17)$$

com $i = 1, 2, \dots, m$.

onde μ_i^V e μ_i^L representam o potencial químico do componente i nas fases vapor e líquida respectivamente, m é o número de componentes, T é a temperatura e P a pressão.

O potencial químico do componente i é definido por:

$$d \mu_i = RT \ln f_i [T]$$

onde f_i = fugacidade do componente i na solução.

A integração fornece :

$$\mu_i = RT \ln f_i + C_i [T]$$

onde C_i é a constante de integração e é função apenas da temperatura. Como ambas as fases estão à mesma temperatura, obtém-se:

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{III.18})$$

onde f_i^v e f_i^l representam as fugacidades do componente i nas fases líquida e vapor respectivamente.

A equação acima é prática para se relacionar as fugacidades à quantidades acessíveis experimentalmente, ou seja, T , P , x_i e y_i . Esta relação é facilitada por duas funções auxiliares , a saber⁽²⁹⁾.

$$\phi_i = \frac{f_i^v}{y_i^p} \quad (\text{III.19})$$

e

$$\gamma_i = \frac{f_i^l}{x_i f_i^\circ} \quad (\text{III.20})$$

onde : ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i na solução

γ_i = coeficiente de atividade do componente i na solução

f_i° = fugacidade do componente i no estado padrão.

Combinando-se as equações (III.18), (III.19) e (III.20) tem-se :

$$\phi_i \gamma_i P = \gamma_i x_i f_i^{\circ} \quad (\text{III.21})$$

III.5.1 - Cálculo dos coeficientes de fugacidade

Para a determinação de ϕ_i utiliza-se equações já demonstradas na literatura⁽³⁰⁾:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (\text{III.22})$$

$$\text{com } \bar{Z}_i = \left(\frac{\delta \ln Z}{\delta n_j} \right)_{T, p, n_j}$$

onde : Z = fator de compressibilidade da solução gasosa

n = número total de moles na solução

n_i, n_j = número de moles dos componentes i e j, respectivamente.

Dentre as várias equações propostas para descrever o comportamento volumétrico dos gases, a equação de estado virial, por apresentar um significado físico exato, em escala molecular, tem sido frequentemente escolhida para o cálculo dos

coeficientes de fugacidade da fase vapor.

Em forma de séries de potências em pressão, truncada após o segundo termo, sua expressão é dada por :

$$Z = 1 + \frac{B P}{R T} \quad (\text{III.23})$$

onde : B é o chamado segundo coeficiente virial e está relacionado com a composição da solução através da equação :

$$B = \sum_i \sum_j (y_i y_j B_{ij}) \quad (\text{III.24})$$

onde : B_{ij} é o segundo coeficiente virial cruzado e é característico de interações bimoleculares.

Substituindo-se a equação (III.23) em (III.21), obtém-se :

$$\ln \phi_i = \frac{P}{R T} \left(\frac{\partial (nB)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} \quad (\text{III.25})$$

Substituindo-se a equação (III.24) em (III.25), para um sistema binário, tem-se :

$$\ln \phi_1 = \frac{P}{R T} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (\text{III.26})$$

$$\ln \phi_2 = \frac{P}{R T} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (\text{III.27})$$

com $\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$.

III.3.2 - Cálculo dos coeficientes viriais

O segundo coeficiente da equação virial para compostos apolares é calculado pela correlação de Pitzer-Curl modificada por Tsonopoulos⁽³¹⁾:

$$\frac{B_{ii} p_{ci}}{R T_{ci}} = f^0(T_{Ri}) + w_i f^{(1)}(T_{Ri})$$

onde : B_{ii} = segundo coeficiente virial do componente $i, \text{cm}^3/\text{mol}$

p_{ci} = pressão crítica do componente i , atm

T_{ci} = temperatura crítica do componente i , K

R = constante universal dos gases, $\text{cm}^3 \text{ atm/mol K}$

w_i = fator acêntrico do componente i

T_{Ri} = temperatura reduzida do componente i (T/T_{ci}).

$$f^0(T_R) = 0,1445 - 0,530/T_{Ri} - 0,1585/T_{Ri}^2 - 0,0121/T_{Ri}^3$$

(III.28)

$$f^{(1)}(T_R) = 0,0637 + 0,331/T_{Ri}^2 - 0,423/T_{Ri}^3 - 0,008/T_{Ri}^8 \quad (\text{III.29})$$

Para componentes polares e com ligações do tipo ponte de hidrogênio, utiliza-se a expressão de Tsonopoulos⁽³¹⁾:

$$\frac{B_{ii} p_{ci}}{R T_{ci}} = f^0(T_{Ri}) + w_i f^{(1)}(T_{Ri}) + f^{(2)}(T_{Ri}) \quad (\text{III.30})$$

$$\text{com } f^{(2)}(T_{Ri}) = \frac{A_i}{T_{Ri}^6} - \frac{B_i}{T_{Ri}^8} .$$

Os valores de A_i e B_i para as substâncias utilizadas neste trabalho se encontram tabelados na referência (31).

Para a avaliação dos coeficientes viriais cruzados são utilizadas as seguintes equações :

$$\frac{B_{ij}}{R} \frac{P_{cij}}{T_{cij}} = f^{(0)}(T_{Rij}) + w_{ij} f^{(1)}(T_{Rij}) + f^{(2)}(T_{Rij}) \quad (\text{III.31})$$

com:

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{0,5} (1 - K_{ij}) \quad (\text{III.32})$$

$$P_{cij} = \frac{4 T_{cij} (P_{ci} V_{ci}/T_{ci} + P_{cj} V_{cj}/T_{cj})}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (\text{III.33})$$

$$w_{ij} = 0,5 (w_i + w_j) \quad (\text{III.34})$$

onde : K_{ij} = constante característica de cada interação

V_{ci}, V_{cj} = volume crítico dos componentes i e j, respectivamente, cm^3/mol

O valor de K_{ij} , quando ambos os componentes são hidrocarbonetos, é dado pela equação (32) :

$$K_{ij} = 1 - 8 (V_{ci} V_{cj})^{0,5} / (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (\text{III.35})$$

Os valores de K_{ij} para sistemas do tipo hidrocarboneto/álcool e álcool/água são 0,15 e 0,10, respectivamente⁽³²⁾.

Para binários constituídos de compostos polares /não polares $f^{(2)}(T_{Rij}) = 0$ e quando os binários são do tipo polar/polar, $f^{(2)}(T_{Rij})$ torna-se⁽³¹⁾,

$$f^{(2)}(T_{Rij}) = \frac{A_{ij}}{T_{Rij}^6} + \frac{B_{ij}}{T_{Rij}^8} \quad (\text{III.36})$$

Os valores de A_{ij} e B_{ij} são definidos por :

$$A_{ij} = 0,5 (A_i + A_j) \quad (\text{III.37})$$

e

$$B_{ij} = 0,5 (B_i + B_j) \quad (\text{III.38})$$

III.5.5 - Cálculo dos coeficientes de atividade

O coeficiente de atividade γ_i está relacionado a x_i e à fugacidade do estado padrão pela expressão (III.20), ou seja :

$$\gamma_i = \frac{f_i^l}{x_i f_i^0}$$

A escolha da pressão e composição do estado padrão é ditada somente pela conveniência, todavia é importante salientar que o valor numérico de γ_i não tem significado algum, a menos que f_i^0 esteja claramente especificado.

Embora haja algumas importantes exceções, coeficientes de atividade para a maioria das soluções típicas de não eletrólitos são baseados em um estado padrão onde, para cada componente, a fugacidade do estado padrão é aquela do líquido puro à temperatura e pressão do sistema⁽³³⁾. Esta fugacidade pode se referir a um estado hipotético se acontecer de o componente não existir fisicamente como um líquido puro à temperatura e pressão do sistema.

Quando a fugacidade do estado padrão é a estabelecida acima, obtém-se a relação limite de que $\gamma \rightarrow 1$ quando $x_i \rightarrow 1$.

A fugacidade de um líquido puro i a uma determinada temperatura T e pressão P é dada por⁽³⁰⁾ :

$$\gamma_i = p_i^S \phi_i^S \exp \left\{ \frac{\int_{P_i^S}^P \frac{v_i^l}{R} dp}{R T} \right\} \quad (\text{III.39})$$

onde : p_i^S = pressão de saturação do componente i na temperatura T, atm

ϕ_i^S = coeficiente de fugacidade do componente i na saturação.

v_i^l = volume líquido molar do componente i, cm³/mol

Esta equação leva em conta dois termos de correção; ϕ_i^S que corrige os desvios do vapor saturado em relação ao comportamento de gás ideal e a correção exponencial (chamada correção de Poynting) que explica a compressão do líquido a uma pressão maior que a pressão de saturação. Em geral, o volume

de um líquido é função da temperatura e pressão, todavia em condições remotas da crítica, uma fase condensada pode ser frequentemente considerada como incompressível e assim a equação (III.39), já para $f_i = f_i^0$, torna-se:

$$f_i^0 = p_i^S \phi_i^S \exp \left[\frac{v_i^l (p - p_i^S)}{RT} \right] \quad (\text{III.40})$$

Como há apenas uma espécie química, $\delta_{12} = 0$ e as equações (III.26) e (III.27) tornam-se:

$$\ln \phi_1^S = B_{11} p_1^S / RT \quad (\text{III.41})$$

e

$$\ln \phi_2^S = B_{22} p_2^S / RT \quad (\text{III.42})$$

Substituindo-se as equações (III.26), (III.27), (III.40), (III.41) e (III.42) em (III.20) obtém-se, para componentes 1 e 2:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 p}{x_1 p_1^S} + \frac{(B_{11} - v_1^l) (p - p_1^S)}{R T} + \frac{p y_2^2 \delta_{12}}{R T} \quad (\text{III.43})$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 p}{x_2 p_2^S} + \frac{(B_{22} - v_2^l) (p - p_2^S)}{R T} + \frac{p y_1^2 \delta_{12}}{R T} \quad (\text{III.44})$$

As equações (III.43) e (III.44) são utilizadas para o cálculo de G^E segundo a equação (III.10).

III.5.4 - Cálculo dos volumes líquidos molares

Uma equação útil para se calcular os volumes líquidos molares é a de Racket⁽³⁴⁾, a saber,

$$v_i^l = (R T_{ci} z_{Ri}^{\delta_i}) / P_{ci} \quad (\text{III.45})$$

$$\text{com } \delta_i = 1 + (1 - T_{Ri})^{0,286} \text{ para } T_{Ri} \leq 0,75$$

$$\delta_i = 1,6 + 0,00693 / (T_{Ri} - 0,655) \text{ para } T_{Ri} > 0,75.$$

Os valores do fator de compressibilidade reduzido (z_{Ri}) de cada componente se encontram na referência (34).

III.4 - Consistência termodinâmica dos dados

A determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor compreende a medição de variáveis termodinâmicas que caracterizam o sistema em estudo, ou seja, temperatura, pressão e composição de ambas as fases. Estas variáveis, no entanto, estão interrelacionadas por equações termodinâmicas, o que torna desnecessária a medição de todas elas. A regra das fases de Gibbs fornece o número de variáveis deste conjunto que, uma vez especificado, fixa os valores das outras.

Apesar de só serem necessários dados de duas variáveis dentre T, P, x_i e y_j para se caracterizar um sistema binário, bifásico, convém se medir as quatro, o que permite testar a consistência interna do conjunto de dados experimentais.

As medições do equilíbrio líquido-vapor podem conter erros sistemáticos que são aqueles devido ao mau projeto do equipamento, da instrumentação auxiliar a ele acoplada e de sua precisão, ao modo de operação, além, é claro, dos erros aleatórios. Muitos artigos na literatura têm tratado destes problemas (30,35,36).

A consistência dos dados obtidos pode ser verificada através do teste da área que, para dados isotérmicos, tem funcionado satisfatoriamente e, ainda, através da integração da equação da coexistência.

III.4.1 - Teste da área global

Este teste consiste em se verificar se os dados experimentais obedecem a relações termodinâmicas exatas, como a equação de Gibbs-Duhem, que tem a forma⁽²⁹⁾ :

$$\sum_i (x_i d \ln \gamma_i) = -\frac{\Delta H}{R T^2} d T + \frac{\Delta V}{R T} d P \quad (\text{III.46})$$

No caso de sistemas binários, a equação (III.46) torna-se :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = -\frac{\Delta H}{R T^2} d T + \frac{\Delta V}{R T} d P \quad (\text{III.47})$$

Um problema comum a este teste é a avaliação do segundo membro da equação acima. Dada à escassez de grandezas de mistura, é muito comum considerar entalpias e volumes de mis-

tura iguais a zero, ou seja, $\Delta H = 0$ e $\Delta V = 0$.

Esta aproximação é razoável para dados medidos isotermicamente, uma vez que o termo $\Delta V/RT$ é normalmente, pequeno face aos demais.

A equação (III.47) torna-se, então, para dados isotérmicos :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{III.48})$$

Integrando-se de $x_1 = 0$ a $x_1 = 1$, obtém-se

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) d x_1 = 0 \quad (\text{III.49})$$

A equação acima fornece o chamado teste da área para os dados do equilíbrio de fase. Um gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 deve apresentar a seguinte relação, para que os dados isotérmicos possam ser considerados consistentes⁽³⁰⁾ :

$$0,02 > \left| \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \right| \quad (\text{III.50})$$

onde : A_1 = área acima do eixo dos x

A_2 = área abaixo do eixo dos x

Embora nada garanta que valores inconsistentes não possam fortuitamente satisfazer a relação (III.50), caso ela não seja verificada, com certeza, os dados não são consistentes.

Uma grande vantagem deste teste é que ele detecta erros devido ao problema da condensação parcial, muito comum em medições do equilíbrio líquido-vapor em equipamentos de recirculação.

As áreas são calculadas analiticamente pela regra de Simpson.

III.4.2 - Teste através da integração da equação da coexistência

Foi adotado um método de consistência termodinâmica de dados binários de equilíbrio líquido-vapor, baseado na forma isotérmica da equação da coexistência⁽³⁷⁾. Ela é uma relação diferencial, termodinamicamente exata, entre pressão, temperatura e composição de um sistema em equilíbrio de fases. Sua integração permite o cálculo da composição de uma das fases a partir das outras variáveis que caracterizam o sistema, o que possibilita o teste da consistência termodinâmica destes dados e, o que é mais importante, ponto a ponto.

A equação isotérmica da coexistência, para um sistema binário em equilíbrio líquido-vapor, tem a forma :

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P} \right)_T = \frac{y_1(1-y_1) \left[Z^V - Z^L + (x_1 - y_1) \left(\frac{\partial Z^V / \partial y_1}{T, P} \right) \right]}{(y_1 - x_1) P \left[1 + y_1 \left(\frac{\partial \ln \phi_1 / \partial y_1}{T, P} \right) \right]} \quad (\text{III.51})$$

onde Z^V e Z^L representam os fatores de compressibilidade das fases vapor e líquida, respectivamente.

A integração desta equação permite o cálculo de y_1 a partir de P e x_1 , a T constante. Testa-se a consistência de um conjunto de dados, calculando-se o desvio definido da seguinte maneira :

$$\text{Desvio} = \left| \frac{y_{1\text{cal}} - y_{1\text{exp}}}{y_{1\text{exp}}} \right| \cdot 100 \quad (\text{III.52})$$

onde: $y_{1\text{cal}} = y_1$ calculado através da equação (III.51)

$y_{1\text{exp}} = y_1$ determinado experimentalmente.

Os autores adotaram como critério para consistência um desvio máximo de 2%.

Para se integrar a equação (III.51) são necessárias correlações P-V-T para as fases líquida e vapor. Foi utilizada para a fase vapor a equação virial, truncada após o segundo termo e, para a fase líquida, a equação de Rackett⁽³⁴⁾, (III.45).

Quanto ao procedimento computacional para a integração da equação isotérmica da coexistência (III.51), que foi desenvolvido por Giordano e d'Ávila⁽³⁸⁾, utiliza-se o método de Runge-Kutta-Gill, de quarta ordem. A interpolação dos valores experimentais de x_1 em função de P é feita através da técnica "spline", que fornece, também, com precisão, as derivadas $d x_1 / d P$. Deve ser salientado que, no caso isotérmico, a integração deve ser feita no sentido das pressões crescentes.

Um outro método, o teste diferencial de Van Ness e Mrazek⁽³⁰⁾, permite também verificar a consistência dos dados

ponto a ponto, no entanto, ele não será utilizado neste trabalho.

III.5 - A equação de Wilson

Em virtude de ser grande o conjunto de conhecimentos a respeito das equações de estado dos gases, as soluções gasosas são tratadas usualmente de maneira bem diferente das soluções líquidas. As grandezas em excesso são utilizadas primordialmente com os líquidos para os quais raramente se conhecem equações de estado adequadas. Na verdade, as equações do excesso da energia livre de Gibbs têm a função de equações de estado. Com os gases, o conhecimento das equações de estado torna inútil o tratamento com as funções excesso, pois se podem calcular, diretamente, as grandezas pertinentes da solução.

Várias equações têm sido propostas⁽³³⁾ para expressar analiticamente a relação entre o excesso da energia livre de Gibbs e a composição, para sistemas binários. Muitas destas equações são empíricas, mas há também aquelas que têm alguma base teórica.

Todas elas contém parâmetros ajustáveis, os quais, pelo menos em princípio, dependem da temperatura.

Para sistemas moderadamente não-ideais, todas as equações de G^E , contendo dois ou mais parâmetros, dão bons resultados. Pode-se utilizar, portanto, as matematicamente mais fáceis de manusear (Margules, van Laar). A equação de Margules a um parâmetro é aplicável somente às soluções simples, onde os

componentes são similares em natureza química e em tamanho molecular⁽⁵³⁾.

Para sistemas fortemente não ideais, como as soluções de álcoois com hidrocarbonetos, a equação de Wilson é muito útil pois, ao contrário da equação NRTL, contém somente dois parâmetros ajustáveis e é matematicamente mais simples que a equação UNIQUAC⁽⁵³⁾.

Neste trabalho será testado o modelo semi-empírico de Wilson que, para um sistema binário, é representado pela expressão abaixo⁽⁵⁰⁾:

$$G^E = RT \left[-x_1 \ln(x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21} x_1) \right] \quad (\text{III.53})$$

Segundo a equação (III.11), o excesso da energia livre de Gibbs consiste de duas partes, a entalpia excesso e a entropia excesso, sendo que, a mais simples consideração acerca de G^E é torná-lo igual a zero, levando à obtenção de equações de soluções ideais. Uma outra consideração é tornar S^E ou H^E iguais a zero. A maioria das equações foram derivadas assumindo $S^E = 0$ e fazendo H^E como uma expansão polinomial das frações volumétricas ou molares. Isto conduz ao conceito de soluções regulares e van Laar, Scatchard e outros têm assumido esta condição. A consideração $H^E = 0$ leva ao conceito de soluções atêrmicas desenvolvido por Flory e Huggins⁽⁵⁹⁾.

A equação de Wilson é uma extensão semi-empírica da equação teórica de Flory e Huggins, porém, Wilson considera que as moléculas da solução diferem não somente em tamanho mas

também em suas forças inter-moleculares.

Os dois parâmetros ajustáveis da equação de Wilson estão relacionados aos volumes molares dos componentes puros, v_1 e v_2 , e a uma diferença de energia característica, λ_{ij} . Orye e Prausnitz⁽³⁹⁾ dão estas expressões na forma (considerando -se sistema binário):

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[- \left(\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{R T} \right) \right] \quad (\text{III.54})$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[- \left(\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{R T} \right) \right] \quad (\text{III.55})$$

onde os λ_{ij} são as energias de interação entre as moléculas designadas nos subscritos.

Como uma primeira aproximação, pode-se assumir que as diferenças de energias sejam independentes da temperatura, pelo menos se o intervalo de temperatura não for grande.

Embora esta diferença de energia não tenha nenhuma definição rigorosa e não pode ser calculada a priori, nota-se um significado qualitativo. Os parâmetros λ_{ij} e λ_{ii} são sempre negativos pois, na fase líquida, a energia potencial é sempre menor do que aquela de um gás ideal, cuja energia potencial é zero. Então, quando $\lambda_{ij} - \lambda_{ii} < 0$, então $|\lambda_{ij}| > |\lambda_{ii}|$, e quando $\lambda_{ij} - \lambda_{ii} > 0$, tem-se $|\lambda_{ij}| < |\lambda_{ii}|$.

Os coeficientes de atividade derivados da equação de

Wilson são :

$$\ln \gamma_1 = - \ln (x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} + \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (\text{III.56})$$

e

$$\ln \gamma_2 = - \ln (x_2 + A_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} + \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (\text{III.57})$$

A equação de Wilson tem duas vantagens que a tornam muito útil para aplicações práticas. A primeira é a dependência explícita de G^E com a temperatura. O fato de se poder considerar as diferenças de energia como independentes da temperatura, pelo menos para intervalos pequenos, significa que estes parâmetros, obtidos a partir de dados a uma determinada temperatura, podem ser usados para prever coeficientes de atividade a uma outra temperatura. Isto é importante no projeto de equipamentos de destilação isobáricos onde a temperatura varia de prato para prato.

Esta dependência explícita da temperatura torna possível, ainda, estimar a entalpia excesso a partir de dados isotérmicos da energia livre de Gibbs excesso, utilizando-se a relação exata expressa pela equação (III.13),

$$H^E = - T^2 \left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T} \right)_{P, X}$$

ou

$$H^E = x_1 \left(\frac{x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right) (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2 \left(\frac{x_1 \Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) (\lambda_{12} - \lambda_{22}) \quad (III.58)$$

A segunda vantagem é que o modelo de Wilson para uma solução multicomponente requer somente parâmetros que podem ser obtidos a partir de dados de solução binária. Este fato é importante economicamente, uma vez que reduz, sobremaincira, o trabalho experimental.

Há três restrições à equação de Wilson. Uma delas é que as equações (III.56) e (III.57) não se aplicam para sistemas onde os logarítmos dos coeficientes de atividade, quando plotados contra a composição, apresentam máximos ou mínimos. Também não prediz a ocorrência de miscibilidade parcial⁽⁴⁰⁾. Por fim, há trabalhos que demonstram falhas na equação de Wilson quando aplicada a sistemas que apresentam o excesso da energia livre de Gibbs negativo⁽⁴¹⁾.

A determinação dos parâmetros da equação de Wilson é feita pela aplicação do método dos mínimos quadrados. A função a ser minimizada é :

$$F = \sum_i (G_i^E_{\text{exp}} - G_i^E_{\text{ical}})^2$$

Esta minimização requer que as derivadas primeiras da função F em relação aos parâmetros Λ_{12} e Λ_{21} sejam iguais a zero.

O sistema de equações resultantes é não linear e, para resolvê-lo, é requerida a sua linearização, o que é realizado através do método de Newton-Raphson. O sistema de equações lineares, assim obtido, é resolvido através do método de Gauss-Jordan⁽⁴²⁾.

CAPÍTULO IV

APARELHAGEM E MÉTODO EXPERIMENTAL

IV.1 - Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura quanto aos métodos experimentais de se calcular o excesso da energia livre de Gibbs. Dentre eles, há o método dinâmico de recirculação das fases líquida e vapor condensado, que foi o utilizado neste trabalho.

A seguir, é feita uma descrição detalhada da aparelhagem utilizada para as medidas dos dados de equilíbrio de fases líquido-vapor, utilizados no cálculo de G^E , e descrito o método experimental de trabalho.

IV.2 - Métodos experimentais para o cálculo de G^E

Há vários métodos através dos quais se pode determinar o excesso da energia livre de Gibbs. Os mais comuns são aqueles que utilizam medidas do equilíbrio de fases líquido vapor, ou seja, medidas simultâneas da pressão de vapor total do sistema, fração molar das componentes nas fases líquida e vapor e a temperatura. Dentro destes citam-se o método dinâmico de recirculação e o método estático. O método de fluxo e o de ponto de bolha e orvalho são bem menos usuais.

O desenvolvimento dos aparelhos de circulação foi um processo muito lento. Já em 1906, Inglis⁽⁴⁴⁾ utilizou um equi-

pamento de recirculação do vapor.

Numerosos artigos sobre o desenvolvimento e aplicação deste método têm sido publicados^(45,46,47,48,49). A compilação de Hala⁽⁵⁰⁾ é um dos guias mais úteis de determinações experimentais do equilíbrio de fases líquido-vapor.

O método estático é altamente recomendado por alguns autores, Abbott⁽⁵¹⁾, Marsh⁽⁵²⁾ e Williamson⁽⁵³⁾. As publicações mais recentes estão dando muito mais ênfase a este método para a determinação de dados de equilíbrio de fase líquido-vapor isotérmicos, que para os métodos de circulação, que estão sendo mais utilizados nas determinações isobáricas^(54,55,56,57). Embora seja um método bastante preciso, o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio é longo, há necessidade de extração completa de gases e são caros e sofisticados os equipamentos auxiliares requeridos.

O desenvolvimento do método de fluxo se deu devido às grandes dificuldades que surgiam com o uso de um aparelho de circulação, ao se tentar obter dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas com miscibilidade limitada na fase líquida. Estes sistemas, justamente, têm merecido destaque nos mais novos métodos de destilação extrativa⁽⁵⁰⁾.

O método do ponto de bolha e do ponto de orvalho foi utilizado por longo tempo para obtenção de dados em sistemas constituídos de hidrocarbonetos, particularmente os de baixo peso molecular, que são gases ou fluidos de baixo ponto de ebulição. Destacam-se os trabalhos de Sage⁽⁵⁸⁾ e Feller⁽⁵⁹⁾. Alguns artigos mais recentes têm tratado deste método^(60,61,62).

Há, ainda, dois outros métodos, embora bem menos usuais, o de cromatografia gasosa⁽⁶³⁾ e o da dispersão da luz^(64,52), os quais não fazem uso de dados do equilíbrio de fases líquido-vapor.

IV.3 - Princípio do método de recirculação

O princípio do método de recirculação consiste em se determinar dados do equilíbrio de fases líquido-vapor sob condição de regime estacionário, para o qual as variáveis no interior do equipamento não mais variam com o tempo, pelo menos em escala mensurável.

IV.4 - Descrição da aparelhagem

A determinação experimental dos dados de equilíbrio de fases líquido-vapor foi realizada utilizando-se um ebuliômetro "FISCHER", que é uma versão comercial melhorada do ebuliômetro de Stage-Müller⁽⁶⁵⁾.

O esquema geral da aparelhagem está ilustrado na Figura IV.1.

O ebuliômetro está conectado a um manômetro em U com mercúrio(26), a um tanque estabilizador de pressão(23), a um cilindro de nitrogênio gasoso(25), a uma bomba de vácuo (24), a um banho termostático (28), a uma unidade de controle eletrônico para aquecimento e para as válvulas magnéticas (22) e a um indicador digital de temperatura (21).

IV.4.1 - Ebulíometro "FISCHER"

Um esquema do ebulíometro "FISCHER" é apresentado na Figura IV.2.

Ele é basicamente constituído de um vaso de alimentação removível adaptado em (1), frasco de ebulação com cartucho de aquecimento (2), bomba Cottrell (3), câmara de separação (4), dois condensadores (8) e (14) e um misturador (20).

De um modo geral, este aparelho apresenta características operacionais importantes que devem ser salientadas:

- . tem uma forma relativamente simples de manusear;
- . possui um arranjo que permite a determinação exata da pressão e temperatura de equilíbrio;
- . um pequeno tempo é requerido para se atingir a operação em estado estacionário após o início da operação ou depois de qualquer mudança dos parâmetros de equilíbrio;
- . não há cavidades que permitam acúmulo de substâncias fora do percurso de recirculação do aparelho;
- . o projeto é tal que previne vestígios de corrente líquida na corrente de vapor que deixa a câmara de equilíbrio.

IV.4.1.1 - Vaso de alimentação

Um vaso graduado de vidro adaptado em (1), com 40 cm de altura e 9 cm de diâmetro é utilizado como reservatório das substâncias que alimentam o frasco de ebulação.

Um sistema de válvulas permite a operação de alimentação com o eboliômetro sob vácuo ou sob pressão.

Junções de vidro, fixadas por garra metálica, de alta pressão, possibilita a remoção do vaso do restante do eboliômetro.

IV.4.1.2 - Frasco de ebulação

O frasco de ebulação (2) tem um formato cilíndrico com 2 cm de diâmetro e 18 cm de altura. Possui em seu interior um dispositivo de aquecimento em forma de cartucho. Na realidade, a solução líquida ocupa o espaço anular compreendido entre a parede do frasco e o cartucho de aquecimento, perfazendo um volume de aproximadamente 60 ml.

O cartucho de aquecimento é constituído por uma resistência elétrica encapsulada em quartzo, o qual suporta altas temperaturas e suas bruscas variações. Suas dimensões são de 1 cm de diâmetro por 15 cm de altura e seu projeto permite a homogeneização da temperatura em todo o frasco e um poder de nucleação das bolhas de vapor de forma suave e abundante.

O controle de potência dissipada pelo cartucho de aquecimento é feito através de um reostato (Figura IV.1, nº 22), que possibilita ajustes finos para obtenção da ebulação desejada. A máxima potência dissipada é de 300 watts a 200/220 volts.

O frasco de ebulação possui também um termômetro de resistência de platina com 5 cm de comprimento (29).

IV.4.1.3 - Bomba Cottrell

O bombeamento da mistura de líquido e vapor do frasco de ebulação (2) para a câmara de separação (4) se dá através da bomba Cottrell (3). Ela é um tubo de vidro com diâmetro interno de 0,6 cm, construído em forma de espiral. Seu comprimento permite duas voltas completas com uma altura de 9,5 cm.

A bomba ou tubo Cottrell deve proporcionar uma área adequada para transferência de calor e massa entre as fases líquida e vapor.

IV.4.1.4 - Câmara de separação

A câmara de separação (4) consiste de um recipiente de vidro com altura de 18 cm e diâmetro de 8 cm. Possui um tubo interno com a extremidade inferior aberta e alargada, o que evita que respingos de líquido ocupem o espaço reservado ao vapor, enriquecendo a corrente de condensado com o componente menos volátil.

Um termômetro de resistência de platina (6), de 15 cm de comprimento, removível, é colocado em posição vertical, no interior deste tubo. Este termômetro está ligado a uma unidade que permite a visualização digital da temperatura com uma precisão de 10^{-2}°C .

As saídas do líquido e do vapor em equilíbrio são feitas através de dutos na parte inferior e superior da câmara de separação, respectivamente. A câmara de separação promove, portanto, a total separação entre as duas fases coexistentes em

equilíbrio.

IV.4.1.5 - Camisas de vácuo e aquecimento

A bomba Cottrell (3) e a câmara de separação (4) são revestidas por uma camisa de vácuo que, além de proporcionar resistência mecânica às seções envolvidas, minimiza as trocas térmicas, na forma convectiva, entre o interior e o ambiente. Externamente à camisa de vácuo, é colocada, ainda, uma cinta de aquecimento elétrico (5). Um seletor de potência na unidade de controle (22) proporciona a regulagem da potência dissipada, permitindo o controle efetivo da temperatura na cinta de aquecimento; existe um termopar acoplado a ela e ligado ao indicador digital de temperatura (21).

IV.4.1.6 - Condensadores

A fim de condensar a fase vapor e evitar evaporações indesejadas na fase líquida efluente da câmara de separação, são utilizados os condensadores (8) e (14), respectivamente, mostrados na Figura IV.1. Uma solução aquosa diluída de etilenoglicol é utilizada como fluido refrigerante. Seu bombeamento e resfriamento é feito através de um banho termostático (28), Figura IV.1.

Estes condensadores estão fixos em posição vertical e diametralmente opostos.

Para que a condensação da fase vapor, que deixa a câmara de separação, seja completa, o condensador (8) é do tipo

espiral, com três voltas completas. Suas dimensões são 5 cm de diâmetro por 15 cm de altura.

O condensador de segurança (14) é do tipo condensador de bolas, com as mesmas dimensões do citado acima.

Ambos os condensadores têm, ainda, a função de conectar o ebuliômetro à linha de pressão, permitindo transmissões eficientes e uniformes de pressão no interior da câmara de equilíbrio e o restante do ebuliômetro.

IV.4.1.7 - Seção de amostragem

O ebuliômetro apresenta duas possibilidades de retiradas de amostra, tanto da fase líquida quanto da fase vapor condensado.

A retirada pode ser feita através dos septos (12) e (13), constituídos de borracha de silicone e revestidos com teflon, por meio de uma seringa hermeticamente fechada ou via os tubos (11) e (16), firmemente rosqueados no equipamento. Esta última opção exige o acionamento de válvulas controladas magneticamente pela unidade de controle (22). A haste destas válvulas (9) é de vidro e as bobinas solenóides (18) para atuação elétrica das válvulas de remoção de amostra estão representadas na Figura IV.1.

IV.4.1.8 - Misturador

As correntes provenientes da seção de amostragem são recolhidas e vigorosamente misturadas num misturador (20), colo-

cado próximo à entrada do frasco de ebulação.

A sua forma é aproximadamente a de um erlenmeyer. No seu interior há um núcleo metálico envolvido com teflon e impulsionado por um agitador magnético (17), o que provoca intensa agitação.

IV.4.1.9 - Válvulas

As válvulas (10) e (15) permitem a passagem de amostras para os tubos receptores (11) e (16).

Elas são acionadas manualmente e para que haja perfeita condição de operação, sem entraves nem vazamentos, estas válvulas são de teflon, que é um material inerte e auto-lubrificável, eliminando o uso de qualquer tipo de graxa, o que causaria contaminação das substâncias em circulação.

Nas operações sob vácuo, as válvulas (19) são acionadas possibilitando a aspirada dos tubos receptores de amostra, ao colocá-los em contato com a pressão atmosférica local. Estas são de vidro e lubrificadas com graxa de silicone. Elas não estão em contato com as correntes em circulação, não havendo portanto, problema de contaminação.

IV.4.2 - Manômetro em U com mercúrio

O manômetro em U com mercúrio (26) tem 120 cm de altura e está ligado ao ebuliômetro através de mangueiras plásticas com nylon trançado. Ele tem a função de medir a pressão absoluta do sistema e detectar variações na pressão que, porven-

tura , ocorram durante as operações de trabalho.

O manômetro é constituído de um tubo de vidro em forma de U, com paredes reforçadas, com 0,8 cm de diâmetro interno, tendo uma das extremidades fechada e evacuada. O mercúrio utilizado é limpo e isento de ar.

Junto a este manômetro, na metade de sua altura, está acoplado um termômetro de mercúrio (27), cuja finalidade é a de indicar a temperatura aproximada do mercúrio , em todas as medições de pressões, para posteriores correções.

IV.4.3-Tanque estabilizador de pressão

O tanque estabilizador de pressão (23) é feito de aço carbono e com capacidade de 200 litros. Sua função é manter constante a pressão desejada no ebuliômetro e amortizar pequenas flutuações que possam ocorrer durante as operações.

O fluido utilizado como transmissor de pressão foi o nitrogênio gasoso, puro, fornecido pela Oxigênio do Brasil. É um gás inerte e está contido em um cilindro (25) com pressão máxima de 200 Kg/cm², equipado com válvula reguladora de pressão.

IV.4.4 - Bomba de vácuo

Utilizou-se uma bomba de vácuo (24) de palhetas de 0,5 EV de potência, modelo D04A da Leybold-Heraeus, para evacuar o sistema e regular as pressões de trabalho.

Foi instalado, à entrada desta bomba, um condensador

de vidro , que utiliza nitrogênio líquido como refrigerante , capaz de condensar vapores indesejáveis que possam contaminar o óleo e prejudicar o seu desempenho, além de danificá-la.

IV.4.5 - Banho termostático

O banho termostático (28), da marca PANEM, modelo III, foi utilizado para fornecer e recircular o fluido refrigerante aos dois condensadores do ebuliômetro, através de uma bomba de demanda interna. A faixa de temperatura de utilização do banho é de 0 - 100°C.

IV.4.6 - Equipamentos de análise das amostras

As amostras das fases líquida e vapor condensado foram analisadas ou através de um densímetro DMA 45, com uma precisão de 10^{-4} g/cm³, medindo-se a massa específica ou de um refratômetro ATAGO com precisão de 10^{-4} , medindo-se o índice de refração.

Nestes casos há necessidade do levantamento prévio de curvas de calibração do tipo índice de refração ou densidade versus fração molar. Estas curvas são feitas a partir da análise de amostras previamente preparadas, pesadas e depois, então, analisadas. A balança utilizada é da marca Chio Balance Corporation com resolução de 10^{-4} g.

IV.5 - Medidas de temperatura

Foram utilizados como sensores de temperatura dois termômetros de resistência de platina (Pt - 100) e dois termômetros de mercúrio comuns. Os dois primeiros, já calibrados, servem, respectivamente, para a medida da temperatura de equilíbrio na câmara de separação e medida da temperatura no frasco de ebulação, evidenciando o superaquecimento da solução líquida ebullindo (geralmente de 0,2 °C). Estes termômetros são conectados ao indicador digital de temperatura (21).

Um dos termômetros de mercúrio (27) está localizado junto ao manômetro com mercúrio, a fim de detectar a temperatura deste, no momento da leitura de pressão, para que correções possam ser feitas em função desta temperatura. O outro termômetro localiza-se no banho termostático (28) permitindo um melhor acompanhamento da temperatura do fluido refrigerante, embora esta seja controlada automaticamente por dispositivos acoplados ao próprio banho. Não há necessidade, neste caso, de uma medição exata da temperatura.

IV.6 - Medidas de pressão

A pressão foi medida com o manômetro em U, (26). A leitura foi efetuada por um catetômetro, modelo Gaertner, que, com o auxílio de um nônio acoplado à parte ótica, possibilita leituras de até 0,05 mmHg.

IV.6.1 - Correção na leitura da pressão

Para se medir a pressão de um fluido que é menos denso e imiscível que o fluido manométrico, ele é aplicado ao topo de um dos tubos do manômetro enquanto a pressão de um fluido de referência é aplicado ao outro tubo. No regime estacionário a diferença entre a pressão desconhecida e a de referência é dada por⁽⁶⁶⁾:

$$\Delta P = w_M \Delta h_E \quad (\text{IV.1})$$

onde: w_M = peso específico corrigido do fluido manométrico; depende da temperatura e aceleração da gravidade local.

Δh_E = altura equivalente do fluido manométrico; depende das alturas dos fluidos envolvidos e efeito capilar.

Considerando-se as dependências do peso específico e altura equivalente do fluido manométrico, no caso mercúrio, a equação IV.1 torna-se⁽⁶⁶⁾:

$$\Delta P = \frac{1}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} \cdot t_m)} \cdot \frac{g_{\text{local}}}{g_{\text{padrão}}} (P_L \pm C_C) \quad (\text{IV.2})$$

onde : g_{local} = aceleração da gravidade local, cm/s^2

$g_{\text{padrão}}$ = aceleração da gravidade padrão, cm/s^2

P_L = pressão lida, mmHg

t_m = temperatura do mercúrio, $^{\circ}\text{C}$

C_C = fator de correção capilar.

O valor da aceleração da gravidade local g_{local} pode ser calculado a partir da latitude (ϕ) e altura acima do nível do mar (H) em metros ⁽⁴³⁾.

$$g_{\text{local}} = 978,039(1 + 0,005294 \cdot \sin^2 \phi - 0,000007 \cdot \sin^2(2\phi)) - 0,0003086 H \quad (\text{IV.3})$$

Para a cidade de Campinas,

$$H = 693 \text{ m e } \phi = 52^{\circ} 53' 20'' ; \text{ Assim,}$$

$$g_{\text{local}} = 981,1116016 \text{ cm/s}^2$$

A aceleração da gravidade padrão ($g_{\text{padrão}}$) vale ⁽⁶⁷⁾:

$$g_{\text{padrão}} = 978,039(1 + 0,005294 \cdot \sin^2 \phi - 0,000007 \cdot \sin^2(2\phi)) \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Assim, } g_{\text{padrão}} = 981,3254614 \text{ cm/s}^2.$$

Para o caso de manômetros com mercúrio puro, construídos de vidro e cujos ramos contêm vácuo (A) e nitrogênio gasoso (B), a correção capilar, fornecida pela física elementar, é dada por ⁽⁶⁶⁾:

$$C_C = \frac{2 \cos \theta_M}{w_M} \left(\frac{r_{A-M}}{r_A} - \frac{r_{B-M}}{r_B} \right) \quad (\text{IV.5})$$

onde : θ_M = ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro = 140°

τ_{A-M} , τ_{B-M} = coeficiente de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo (A) e nitrogênio gasoso (B). Valem 470 e 480 dynas/cm, respectivamente.

r_A, r_B = raio dos tubos que contém A e B. Valem: 0,1969 in.

Substituindo-se a equação (IV.5) em (IV.2) tem-se⁽⁶⁶⁾ :

$$\Delta P = \frac{1}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} t_m)} \cdot \left[\frac{981,1116016}{981,3254614} p_L + \right. \\ \left. + \frac{0,01186132}{(0,491154 / (1 + 1,818 \cdot 10^{-4} t_m))} \cdot \frac{981,3254614}{981,1116016} \right] \quad (IV.6)$$

sendo que as unidades de p_L e, consequentemente, de ΔP são mmHg.

IV.7 - Determinação da composição

As composições das fases líquida e vapor condensado foram medidas utilizando-se ou o refratômetro com uma precisão de 10^{-4} na medida do índice de refração ou o densímetro com uma precisão 10^{-4} g cm⁻³ na leitura da massa específica, dependendo do sistema a ser estudado.

Em ambos os casos é necessário que se determine as curvas de calibração do tipo índice de refração ou densidade versus fração molar do componente mais volátil (x_1). Estas curvas são feitas a partir da análise de amostras previamente

preparadas e de composição conhecida.

A preparação destas amostras consiste na pesagem de uma certa quantidade do componente 1 (m_1) e do componente 2 (m_2) e sua composição é determinada através da equação abaixo:

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}} \quad (\text{IV.7})$$

onde M_1 e M_2 são as massas moleculares dos componentes 1 e 2, respectivamente. Este procedimento se realiza desde $x_1 = 0$ até $x_1 = 1$. Estas curvas de calibração foram feitas a 20°C .

Os coeficientes de uma série de potências em x_1 foram determinados utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados para se ajustar a função do tipo $F(\eta_D, x_1)$ ou $F'(D, x_1)$, sendo η_D o índice de refração e D a densidade, segundo a equação:

$$F(\eta_D, x_1) = \sum_{i=0}^{m} A_i x_1^i \quad (\text{IV.8})$$

onde m é o grau do polinômio que melhor se ajusta aos dados experimentais.

As frações molares de equilíbrio podem, então, ser obtidas resolvendo-se iterativamente a equação (IV.8) usando-se o método de Newton-Raphson.

IV.8 - Método experimental

A operação do equipamento pode ser realizada isotérm-

mica ou isobaricamente. Os dados deste trabalho foram coletados à temperatura constante.

O roteiro básico de uma operação em condições isotérmicas é o seguinte : para uma dada composição global no frasco de ebulação e para uma temperatura de equilíbrio escolhida, a pressão aplicada ao sistema deve ser cuidadosamente ajustada , com o auxílio da válvula reguladora de pressão no cilindro de nitrogênio, da bomba de vácuo e do tanque estabilizador de pressão até que a temperatura de equilíbrio estabelecida seja igual àquela escolhida. São determinadas, então, as composições de equilíbrio.

IV.8.1 - Funcionamento do ebulíometro

Primeiramente é necessário que todo o equipamento esteja limpo e seco e sejam verificadas todas as junções e encaixes para evitar vazamentos. A temperatura do fluido nos condensadores deve estar em torno de 5 °C antes do início da operação.

Aproximadamente 60 ml da solução a ser estudada é introduzida no frasco de ebulação através do vaso de alimentação. Com este volume, o aquecedor de imersão é inteiramente coberto pelo líquido. O aquecedor interno é, então, ligado e a ebulação logo se inicia. Este aquecedor facilita a nucleação contínua das bolhas de vapor diminuindo o superaquecimento do líquido (o líquido ebulindo é sempre superaquecido uma vez que a tensão superficial do líquido dificulta o desprendimento de pequenas bolhas de vapor). Este aquecedor compensa as perdas térmicas

micas e as perdas que surgem do fluxo contínuo de condensado frio no frasco de ebulação.

O calor fornecido ao frasco de ebulação deve ser ajustado de maneira a garantir uma circulação constante tanto da fase líquida quanto da fase vapor condensado. Se ele for muito baixo, a bomba Cottrell opera irregularmente e se for muito alto, o líquido não escoa suficientemente rápido da câmara de separação. Se ele for corretamente regulado, uma contínua, mas pequena corrente de condensado, será produzida no lado do vapor. A taxa de aquecimento varia de acordo com o tipo de sistema e a temperatura desejada.

A mistura resultante de líquido e vapor é bombeada pela bomba Cottrell até a câmara de separação. Este transporte permite que as fases se interajam mais eficientemente na troca de calor e massa, uma vez que estas não estão, ainda, em equilíbrio termodinâmico de fases. Este equilíbrio é realmente estabelecido quando há o choque desta mistura contra o bulbo do termômetro e a sua expansão na câmara de separação. Nesta câmara há a total separação entre as fases líquida e vapor em equilíbrio que seguem, respectivamente, pelas suas saídas inferior e superior.

Deve-se ter um cuidado especial com o isolamento térmico da câmara de separação. Trocas de calor com o exterior devem ser evitadas para o estabelecimento exato do estado de equilíbrio. Isto é feito através da camisa de vácuo que envolve, inteiramente, tanto o tanque Cottrell quanto a câmara de separação e através da cinta de aquecimento, aplicada ao redor da câmara.

A temperatura desta cinta deve ser em torno de $0,4^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de equilíbrio desejada.

Isto evita a chamada condensação parcial do vapor na câmara de separação, um dos problemas mais comuns na determinação do equilíbrio de fases líquido-vapor, principalmente com sistemas que possuem componentes com pontos de ebulição bem diferentes.

É necessário, no entanto, cuidar para que não haja um aquecimento excessivo das paredes da câmara o que levaria a uma evaporação de não equilíbrio das gotas que sobre elas espirrassem.

Durante os experimentos, notou-se que a temperatura na câmara de separação sofria alterações, dependendo da temperatura desta cinta de aquecimento. Se ela estivesse à temperatura da sala, o termômetro na câmara de separação registrava uma temperatura maior que aquela desejada. Isto se deve provavelmente ao fato de que a condensação do vapor libera um calor de condensação que, por se tratar de uma mistura, difere e é maior que o calor de vaporização.

O vapor que deixa a câmara de separação é condensado totalmente, antes de seguir para a seção de amostragem. O fluido refrigerante, água com uma pequena quantidade de etilenoglicol, sai do banho termostático a uma temperatura de aproximadamente 5°C . A fase líquida segue diretamente para a válvula de amostragem sem passar por nenhum processo de resfriamento.

A amostragem de ambas as fases pode ser realizada pe-

la seringa hermeticamente fechada ou através do reservatório de amostra, dependendo do método de análise a ser empregado, ou seja, índice de refração ou densidade, respectivamente. Para medidas do índice de refração são necessários volumes de amostra da ordem de décimos de mililitros, enquanto que, para medidas de densidade, há necessidade de 2 ml. Quando as substâncias que compõem a solução possuem índice de refração próximos, a análise das amostras é feita através da densidade.

Assim que as duas fases, líquida e vapor condensado passaram pela seção de amostragem, elas se encontram no misturador antes de entrarem novamente no frasco de ebulição. Isto é necessário, uma vez que, o condensado que retorna frio é mais rico no componente mais volátil do que o líquido que está ebullindo. No caso de mistura imperfeita pode haver gradientes de concentração e daí vaporização do condensado de ponto de ebulição mais baixo. O misturador elimina, portanto, qualquer gradiente de concentração e temperatura. Isto favorece, sobremodo, o estabelecimento do estado estacionário.

De um modo geral, para os sistemas estudados, as primeiras amostras podem ser retiradas após 20 minutos do início da ebulição.

Uma nova condição de equilíbrio deve então ser estabelecida. Uma pequena quantidade da solução líquida do frasco de ebulição é substituída por líquido puro contido no vaso de alimentação. Uma amostra líquida e uma vapor são tomadas cada 3 ou 5 minutos após acertada a temperatura de trabalho.

Antes da adição da segunda substância, a quantidade

correspondente do líquido é drenada por uma válvula de esvaziamento presente no frasco de ebulação.

As pressões de vapor dos componentes puros são obtidas de acordo com este mesmo procedimento. Somente não há necessidade de retirada de amostra.

É conveniente iniciar as medidas com uma solução de baixa concentração do constituinte mais volátil e sucessivamente ir adicionando este até se obter uma curva completa (de $x_1 = 0$ até $x_1 = 1$).

Ao final da operação com determinado sistema, fecha-se a válvula que conecta o ebulíometro ao tanque estabilizador de pressão e abre-se aquela que o coloca em contato com a pressão atmosférica. Drena-se o frasco de ebulação e se inicia a operação de limpeza, para que novo sistema seja estudado.

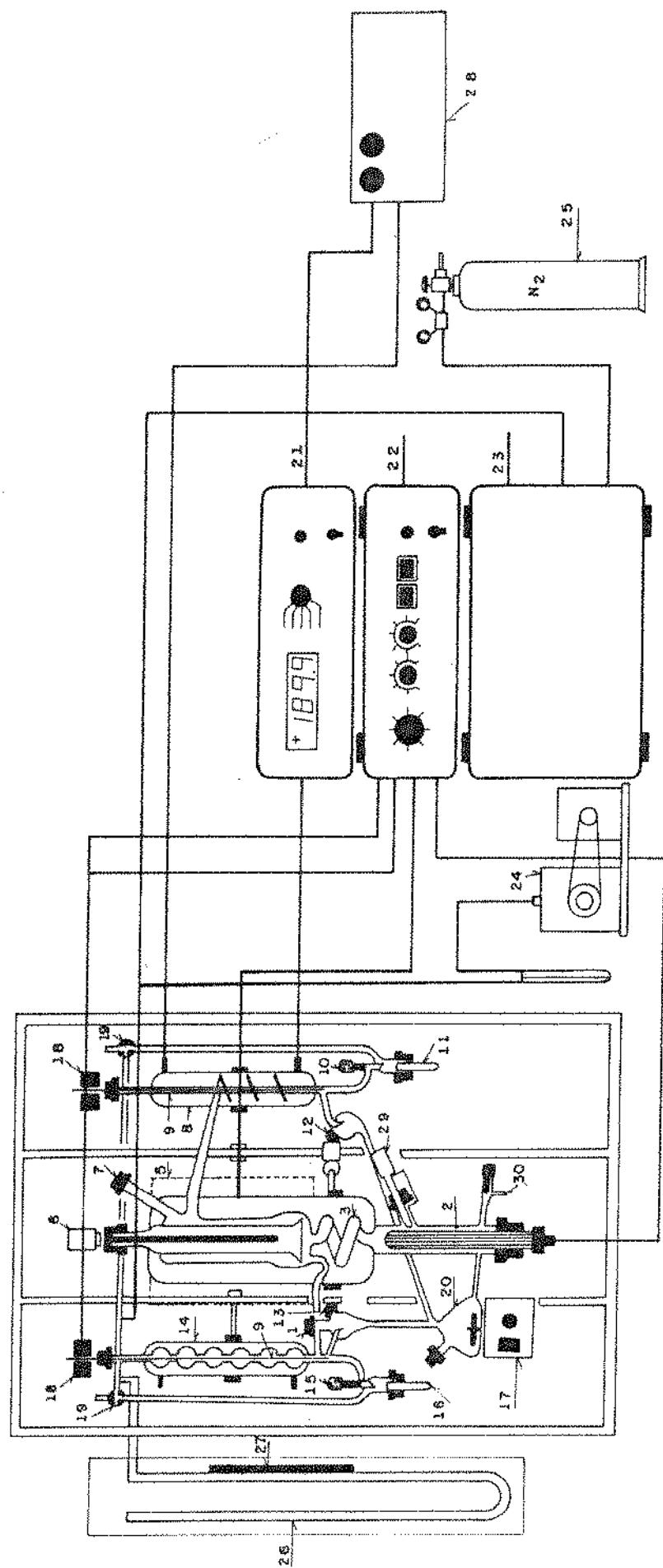


FIGURA IV - 1
ESQUEMA DA APARELHAGEM

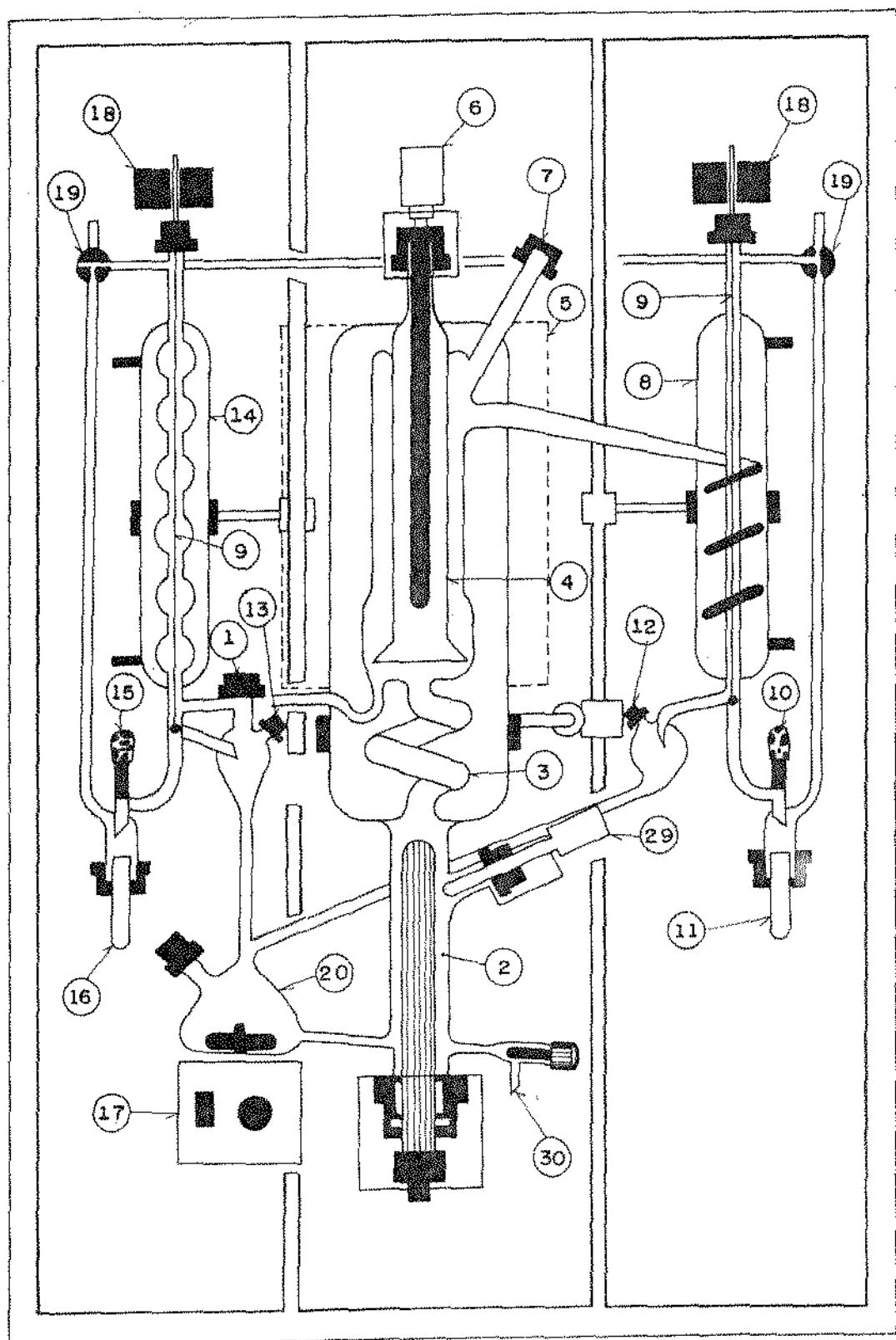


FIGURA IV - 2

EBULIÔMETRO FISCHER

LEGENDA DAS FIGURAS IV-1 e IV-2

- 1 - conexão do funil de alimentação
- 2 - frasco de ebulação
- 3 - bomba Cottrell
- 4 - câmara de equilíbrio
- 5 - camisa de aquecimento
- 6 - termômetro de resistência de platina
- 7 - ponto para micro-remoção de amostra para sistemas parcialmente miscíveis
- 8 - condensador da fase vapor
- 9 - haste da válvula para remoção de amostra
- 10 - válvula para remoção de amostra da fase vapor condensado
- 11 - recipiente de amostra para a fase vapor condensado
- 12 - ponto para micro-remoção de amostra da fase vapor condensado
- 13 - ponto para micro-remoção de amostra da fase líquida
- 14 - condensador de segurança
- 15 - válvula para remoção de amostra da fase líquida
- 16 - recipiente de amostra para a fase líquida
- 17 - agitador magnético
- 18 - solenóide da válvula para remoção de amostra
- 19 - válvula de ventilação
- 20 - misturador
- 21 - painel digital para leitura de temperatura
- 22 - unidade eletrônica de controle do aquecimento e da válvula solenóide
- 23 - tanque estabilizador de pressão
- 24 - bomba de vácuo

- 25 - cilindro de nitrogênio gasoso
- 26 - manômetro com mercúrio
- 27 - termômetro do manômetro
- 28 - banho termostático
- 29 - termômetro de resistência de platina
- 30 - válvula de drenagem

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

V.1 - Introdução

Neste capítulo é apresentada primeiramente a verificação do desempenho da aparelhagem através do levantamento da curva de pressão de vapor do etanol e da determinação experimental das curvas de equilíbrio de fase líquido-vapor para os sistemas ciclohexano/tolueno a 323,15 K e etanol/água a 343,15K, para os quais há dados na literatura.

São apresentados os dados de equilíbrio de fases líquido-vapor para os sistemas n-hexano/1-propanol a 338,15 e 348,15 K, n-hexano/2-propanol a 323,15, 338,15 e 348,15 e n-hexano/1-butanol a 323,15, 338,15 e 348,15 K e os resultados oriundos do cálculo do excesso da energia livre de Gibbs, calculados a partir destes dados e através do modelo de soluções de Wilson. Por meio das equações deste modelo, foram obtidos, também, o excesso de entalpia e entropia.

Discussem-se, por fim, os resultados obtidos.

V.2 - Testes da aparelhagem

A verificação do desempenho da aparelhagem foi feita através de três etapas. A primeira delas consistiu no levantamento da curva de pressão de vapor do etanol, na faixa de 5 a 180 kPa, onde foram verificados o funcionamento do termôme-

tro de resistência de platina, o manômetro e as correções realizadas nas pressões. Os dados obtidos foram comparados com os de Ambrose⁽⁶⁸⁾, cujas medidas foram feitas em um isotenoscópio.

Na segunda etapa, determinou-se experimentalmente os dados de equilíbrio de fases, para o sistema ciclohexano/tolueno a 323,15 K, o qual apresenta um comportamento levemente não ideal. Foi feita uma comparação com os dados de Zharov⁽⁶⁹⁾.

Por fim, determinou-se a curva de equilíbrio para o sistema altamente não ideal etanol/água a 343,15 K. Nesta temperatura há os trabalhos de Pemberton⁽⁷⁰⁾ e Mertl⁽⁷¹⁾, com os quais os dados deste trabalho foram comparados.

Pemberton realizou suas medidas através do método estático enquanto que, Mertl utilizou um aparelho de recirculação.

Nas duas últimas etapas foram testados, além dos sensores de temperatura e pressão, o desempenho da câmara de separação, da camisa de aquecimento, dos condensadores, dos sistemas de amostragem e análise e o modo de operação do equipamento como um todo.

V.2.1 - Dados de pressão de vapor do etanol

Utilizou-se na experiência o etanol absoluto para análise da Merck, com teor de pureza, medido por cromatografia gaseosa, de 99,8% em base molar.

Os índices de refração, as densidades e as pressões de vapor a 760 mmHg do etanol medidos e aqueles encontrados

na literatura estão summarizados abaixo :

$n_D(20^\circ\text{C})$	$D(20^\circ\text{C})/\text{g cm}^{-3}$	$P_v(760 \text{ mmHg})/\text{kPa}$
exp. lit. (72)	exp. lit. (72)	exp. lit. (72)
1,3612 1,36126	0,7898 0,7893	10,45 10,44

A Tabela V.1 apresenta os resultados experimentais obtidos através deste trabalho e na Tabela V.2 estão contidos os dados de Ambrose. Os valores da pressão corrigida são calculados através da expressão (IV.6).

A Figura V.1 ilustra estes resultados através de $\ln P_v$ (pressão de vapor) versus $1/T$.

Os dados experimentais deste trabalho foram ajustados através das equações de Antoine e Frost-Kalkwarf, pelo método dos mínimos quadrados, as quais são representadas, respectivamente, pelas equações (V.1) e (V.2), a saber⁽³³⁾:

$$\ln P_v = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{V.1})$$

e

$$\ln P_v = A_1 + \alpha_1/T + C_1 \ln T + D_1 P/T^2 \quad (\text{V.2})$$

onde :

P_v = pressões de vapor em mmHg

T = temperatura em K

A, B, C, A₁, B₁, C₁, D₁ = constantes ajustáveis das respec-

tivas equações.

O ajuste para a equação de Antoine forneceu os seguintes valores das constantes:

$$A = 18,1055098$$

$$B = 3357,78713 \text{ K}$$

$$C = -58,8518831 \text{ K}$$

e para a equação de Frost-Kalkwarf obtém-se :

$$A_1 = -139,7242$$

$$B_1 = 2160,81 \text{ K}$$

$$C_1 = 23,97925$$

$$D_1 = -58,59453 \text{ K}^2/\text{mmHg}$$

O desvio médio relativo entre os valores experimentais e aqueles calculados é dado por :

$$D = \frac{\sum_{i=1}^m \left[\frac{P_{\text{calculada}} - P_{\text{experimental}}}{P_{\text{experimental}}} \right] \times 100}{m}$$

onde m é o número de pontos experimentais.

Para os dados de pressão de vapor calculados por Antoine :

$$D = 0,19\%$$

e calculados por Frost-Kalkwarf :

$$D = 0,42\%$$

O desvio médio entre os valores da pressão de vapor calculados neste trabalho e os de Ambrose é de 0,48%, o que revela uma boa concordância; isto acontece também entre as constantes da equação de Antoine determinadas através dos dados experimentais deste trabalho e aquelas fornecidas pela literatura⁽³³⁾ que são A = 18,9119 ; B = 5803,98 e C = -41,68 K.

Nas tabelas que se seguem as transformações de mmHg para kPa foram realizadas através da relação :

$$1 \text{ mmHg} \rightarrow 0,1333224 \text{ kPa}.$$

V.2.2 - Sistema Ciclohexano/Tolueno a 323,15 K

Os reagentes utilizados foram o ciclohexano e tolueno para análise fornecidos pela Grupo Química Ind. Ltda. O teor de pureza para o ciclohexano é 99,5% e para o tolueno 99,5% em base molar.

Os índices de refração, as densidades e as pressões de vapor a 323,15 K de ambos os componentes, medidos e aqueles encontrados na literatura estão summarizados abaixo:

reagente	$\eta_D^{20^\circ\text{C}}$	$D^{20^\circ\text{C}}/\text{g cm}^{-3}$	$p_v(323,15 \text{ K})/\text{kPa}$
ciclohexano	exp. 1,4260 lit. (72) 1,4263	exp. 0,7783 lit. (72) 0,7785	exp. 36,26 lit. (73) 36,23
tolueno	1,4962	0,8664	12,27
		(67) 0,8669	12,28

O método utilizado para a determinação das composi-

ções de ambas as fases foi o índice de refração. A curva de calibração está representada na Figura V.2, de acordo com os dados apresentados na Tabela V.3.

Para que sejam evitados erros de leitura direta no gráfico, os dados experimentais foram ajustados por um polinômio de terceiro grau:

$$n_D = C_1 + C_2 x_1 + C_3 x_1^2 + C_4 x_1^3 \quad (V.4)$$

onde : $C_1 = 1,49621824$ $C_3 = -6,3464158 \cdot 10^{-4}$
 $C_2 = -0,0772431807$ $C_4 = 7,67401219 \cdot 10^{-3}$

com um desvio médio relativo de $9,1 \cdot 10^{-3} \%$ no índice de refração. A curva calculada também se encontra na Figura V.2.

As Tabelas V.4, V.5 e V.6 contêm os dados experimentais de equilíbrio de fases para este sistema.

A Tabela V.7 apresenta os valores calculados dos coeficientes de atividade de ambos os componentes, através das equações (III.43) e (III.44). As Figuras V.3, V.4 e V.5 ilustram estes dados.

A aplicação do teste global da área, pela equação (III.50) fornece um desvio de 0,0098 e pela aplicação do teste através da equação da coexistência (III.51), o desvio médio foi de 1,11 % o que revela a consistência termodinâmica dos dados experimentais; isto é mostrado nas Figuras V.6 e V.7.

A Tabela V.8 apresenta os valores de G^E calculados pela equação (III.10) e a Tabela V.9, os dados de equilíbrio

de fases obtido por Zharov. A Figura V.8 mostra os comportamentos de G^E . Os dados de Zharov não concordam plenamente com os deste trabalho. Aliás, os próprios dados de Zharov não se mostraram consistentes termodinamicamente através do teste global da área que forneceu um desvio de 14,7 %. O teste pela equação da coexistência forneceu um desvio de 0,15 %.

Há na literatura⁽⁷⁴⁾ dados de G^E para o sistema ciclohexano/tolueno a várias temperaturas, determinadas por vários autores. Os valores de G^E , para uma solução equimolar variam 278, 274, 266, 260 e 214 J/mol segundo Rivenque⁽⁷⁴⁾, Nagata⁽⁷⁴⁾, Lenoir⁽⁷⁴⁾, este trabalho e Zharov, respectivamente. Para $x_1 = 0,4$ os valores de G^E são 253, 248 e 204 J/mol segundo Lenoir, este trabalho e Zharov, respectivamente.

Como pode-se notar, os dados de Zharov sempre são mais distantes em relação aos dos autores citados, do que os dados deste trabalho.

V.3 - Análise de incertezas e sua propagação

Uma análise das incertezas e sua propagação encontradas nas leituras da temperatura, pressão, índice de refração, densidade e determinação da massa será apresentada.

O roteiro básico seguido foi o presente na referência (76).

V.3.1 - Propagação das incertezas no levantamento da curva de pressão de vapor do etanol

As incertezas nos valores experimentais da leitura

de pressão (ΔP_L), das temperaturas nos termômetros de resistência de platina e de mercúrio (Δt) e (Δt_m) serão acumuladas na pressão. Cada uma destas incertezas será considerada como sendo a metade da menor divisão da escala utilizada. Assim sendo:

$$P = P(t, P_L, t_m)$$

Dai vem que:

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right) \Delta t + \left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right) \Delta P_L + \left(\frac{\partial P}{\partial t_m}\right) \Delta t_m$$

onde : $\Delta t = \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

$\Delta P_L = \pm 0,003 \text{ kPa}$

$\Delta t_m = \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

- a derivada parcial $(\frac{\partial P}{\partial t})$ é obtida derivando-se a equação de Antoine em relação à temperatura. É considerado um valor médio desta derivada entre o ponto inicial, o ponto final e um ponto intermediário dos dados experimentais. De acordo com este procedimento :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 2,94 \text{ kPa}/^{\circ}\text{C}$$

- a derivada parcial $(\frac{\partial P}{\partial P_L})$ é obtida derivando-se a equação (IV. 6) que relaciona P e P_L :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_L}\right) = 0,9957$$

tomando-se t_m , a temperatura do manômetro com mercúrio, como um

valor médio e igual a $22,8^{\circ}\text{C}$.

- a derivada parcial ($\frac{\partial P}{\partial t_m}$) é obtida também a partir da equação (IV.6), considerando-se um valor médio da pressão lida P_L e de t_m ; $P_L = 70,32 \text{ kPa}$ e $t_m = 22,8^{\circ}\text{C}$.

Assim sendo,

$$\frac{\partial P}{\partial t_m} \approx -0,0141 \text{ kPa}/^{\circ}\text{C}$$

Logo, a incerteza no valor da pressão, já corrigida, é:

$$\Delta P = (2,94 \cdot 0,01) + (0,9957 \cdot 0,003) + (-0,0141 \cdot 0,05)$$

$$\Delta P = 0,03 \text{ kPa}$$

Assim

$$P_{\text{vapor}} = (P \pm 0,03) \text{ kPa}$$

V.3.2 - Propagação das incertezas no levantamento das curvas de equilíbrio líquido-vapor

Para os dados de equilíbrio líquido-vapor as incertezas são acumuladas nas variáveis x_1 e y_1 . Elas são iguais em ambos os casos. Além daquelas mencionadas no item anterior, tem-se as incertezas na leitura do índice de refração (Δn) e na determinação das massas (Δm_1 e Δm_2), necessárias para a construção da curva de calibração. Assim sendo,

$$x_1 = x_1(t, P, m_1, m_2, n)$$

Daí vem que :

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial t}\right) \Delta t + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right) \Delta P + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right) \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right) \Delta m_2 + \\ + \left(\frac{\partial x_1}{\partial n}\right) \Delta n$$

onde :

$$\Delta m_1 = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta m_2 = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta n = \pm 0,0001$$

- a parcela $\left(\frac{\partial x_1}{\partial t}\right) \Delta t$ é nula, pois os dados foram obtidos isotermicamente.

- a derivada parcial $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)$ é calculada a partir da curva P-x₁. Considerando-se um valor médio, $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right) = 0,0207 \text{ (kPa)}^{-1}$

- o valor de ΔP é calculado de forma análoga ao item V.3.1.

Obtém-se o valor de :

$$\Delta P = \pm 0,005 \text{ kPa}$$

- as derivadas parciais $\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)$ e $\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)$ são calculadas da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right) = \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial m_1} = \frac{x_2}{n_T P M_1}$$

e

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right) = \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial m_2} = \frac{-x_1}{n_T P M_2}$$

onde :

m_1, m_2 = massa dos componentes 1 e 2 em g

n_1, n_2 = nº de moles dos componentes 1 e 2

$$(n_T = n_1 + n_2)$$

PM_1, PM_2 = massas moleculares dos componentes 1 e 2

em g/g mol

Considerando-se valores médios de $x_1 = 0,5000$ e

$n_T = 0,0344$ moles e utilizando-se $\text{PM}_1 = 84,16$ e $\text{PM}_2 = 92,15$ g/g mol tem-se :

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = 0,1727 \text{ g}^{-1} \quad \text{e} \quad \frac{\partial x_1}{\partial m_2} = -0,1577 \text{ g}^{-1}$$

O número total de moles (n_T) é tomado como sendo a média dos números de moles totais, provenientes da preparação de amostras, para a construção da curva de calibração.

- a derivada parcial $\frac{\partial x_1}{\partial \eta}$ é obtida através da equação que representa a curva de calibração para o sistema ciclohexano/tolueno, equação (V.4). Considera-se como valores médios $x_1 = 0,5000$ e $\eta_{D_20^0C} = 1,4578$.

Daí :

$$\frac{\partial x_1}{\partial \eta} = -15,87$$

Portanto:

$$\Delta x_1 = (0,0207 \pm 0,003) + (0,1727 \pm 0,00005) + \\ + (-0,1577 \pm 0,00005) + (-13,87 \pm 0,0001)$$

$$\Delta x_1 = \pm 0,001$$

Analogamente, $\Delta y_1 = \pm 0,001$

V.3.3 - Propagação das incertezas no cálculo de G^E

Para o cálculo de G^E utiliza-se a equação :

$$G^E = RT \left[x_1 \ln y_1 + (1-x_1) \ln y_2 \right] \quad (V.5)$$

onde R é a constante universal dos gases e T a temperatura em K.

Daí vem que :

$$G^E = G^E(t; x_1, \ln y_1, \ln y_2)$$

$$\Delta G^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial t} \right) \Delta t + \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right) \Delta x_1 + \left(\frac{\partial G^E}{\partial \ln y_1} \right) \Delta \ln y_1 + \left(\frac{\partial G^E}{\partial \ln y_2} \right) \Delta \ln y_2$$

- a derivada parcial $\left(\frac{\partial G^E}{\partial t} \right)$ é calculada derivando-se a equação (III.10); considerar como valor médio $x_1 = 0,5000$

Daí,

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial t} \right) = 1,0746 \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$$

- a derivada parcial $\left(\frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)$ é calculada através da equação (III.10). Considerando-se um valor médio, $\frac{\partial G^E}{\partial x_1} = 1560 \text{ J/mol.}$

- a derivada parcial $\frac{\partial G^E}{\partial \ln \gamma_1}$ é calculada derivando-se a equação (V.5) em relação a $\ln \gamma_1$, considerando-se um valor médio para $x_1 = 0,5000$, obtém-se :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial \ln \gamma_1} \right) = 1343 \text{ J/mol}$$

Analogamente,

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial \ln \gamma_2} \right) = 1343 \text{ J/mol}$$

V.3.3.1 - Cálculo de $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$

O valor de $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ é calculado da seguinte maneira :

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1 (x_1, y_1, P, t)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2 (x_2, y_2, P, t)$$

Daí vem que :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) \Delta x_1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial y_1} \right) \Delta y_1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right) \Delta P + \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial t} \right) \Delta t \end{aligned}$$

Os valores das derivadas parciais de γ_1 em relação a x_1, y_1, P e t são calculados a partir da equação (III.43), tomando-se os valores médios de : $x_1 = 0,5000$

$$x_2 = 0,5000$$

$$y_1 = 0,5000$$

$$y_2 = 0,5000$$

$$P = 25,76 \text{ kPa}$$

Dai vem que:

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = -2$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial y_1} = 1,9997$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} = 0,0583 \text{ (kPa}^{-1}\text{)}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial t} = -1,8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta \ln \gamma_1 &= (-2, 0,001) + (1,9997, 0,001) + \\ &+ (0,0583, 0,003) + (-1,8 \cdot 10^{-5}, 0,01) \end{aligned}$$

$$\Delta \ln \gamma_1 = 0,0001$$

Analogamente,

$$\begin{aligned} \Delta \ln \gamma_2 &= (-2, 0,001) + (1,9997, 0,001) + \\ &+ (0,0581, 0,003) + (5,14 \cdot 10^{-5}, 0,01) \end{aligned}$$

$$\Delta \ln \gamma_2 = 0,0001$$

Portanto ΔG^E torna-se:

$$\begin{aligned} \Delta G^E &= (1,0746, 0,01) + (1560, 0,001) + (1343, 0,0001) + \\ &+ (1343, 0,0001) ; \Delta G^E = \pm 2 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Os valores de x_1 e y_1 encontrados nas tabelas foram fornecidos com quatro algarismos depois da vírgula, a fim de que fossem evitados erros de aproximações, o que afetaria, sobremaneira, os resultados finais de G^E .

O mesmo procedimento foi seguido quanto aos dados da pressão total do sistema, isto é, os resultados aparecem com dois algarismos depois da vírgula.

Quanto aos coeficientes de atividade, eles foram considerados meramente como resultados intermediários, não se impondo nenhuma restrição relativa ao número de "casas" decimais. Os resultados apresentados nas tabelas foram os fornecidos diretamente pelo computador nos cálculos pertinentes.

E finalmente, os valores numéricos do excesso da energia livre de Gibbs foram fornecidos como sendo um número inteiro o que está de acordo com a propagação de erros efetuada.

V. 4 - Sistema Etanol/Água a 343,15 K

Os reagentes utilizados foram o etanol absoluto para análise da Merck, com um teor de pureza, medido por cromatografia gasosa, de 99,8 % em base molar e água bidestilada e deionizada.

O índice de refração para a água, segundo a literatura⁽⁷⁵⁾, é 1,33299 e o medido neste trabalho foi de 1,3330.

As pressões de vapor do etanol (P_{v1}) e da água (P_{v2}) a 343,15 K estão summarizadas abaixo.

Autor	P_{v1} /kPa	P_{v2} /kPa
Pemberton	72,26	31,18
Ambrose	72,35	31,18
Este trabalho	72,24	31,20

O método utilizado para a determinação das composições de ambas as fases foi o índice de refração. A curva de calibração está representada na Figura V.9, de acordo com os dados apresentados na Tabela V.10.

As Tabelas V.11, V.12 e V.13 contém os dados experimentais de equilíbrio de fases para este sistema.

A Tabela V.14 apresenta os valores calculados dos coeficientes de atividade de ambos os componentes, através das equações (III.43) e (III.44). As Figuras V.10, V.11 e V.12 ilustram estes dados.

A aplicação do teste global da área, pela equação (III.50), fornece um desvio de 0,0085 e pela aplicação do teste, através da equação da coexistência (III.51), o desvio médio foi de 0,58%, o que revela a consistência termodinâmica dos dados experimentais; isto é mostrado nas Figuras V.13 e V.14.

A Tabela V.15 apresenta os valores de G^E calculados pela equação (III.10) e as Tabelas V.16 e V.17, os dados de equilíbrio de fases obtidos por Pemberton e Mertl, respectivamente. A Figura V.15 mostra os comportamentos de G^E .

O desvio médio relativo em G^E entre os dados de Pemberton e os deste trabalho foi de 0,6%.

O teste global da área para os dados de Pemberton forneceu um desvio de 0,0052 e para os dados de Mertl o desvio foi de 0,0336. O teste pela equação da coexistência forneceu 0,16 % e 0,84 % para os dados de Pemberton e Mertl respectivamente.

V.5 - Sistemas do tipo n-Hexano/Álcool Alifático

V.5.1 - Reagentes utilizados

Os reagentes n-hexano, 1-propanol, 2-propanol e 1-butanol foram fornecidos pelo Grupo Química Ind. Ltda. São reagentes para análise com teor de pureza, por meio de cromatografia gasosa, de 99,99%, 99,99%, 99,71% e 99,50% em base molar, respectivamente.

Os índices de refração e as densidades dos compõen-

tes puros medidos e encontrados na literatura estão summarizados abaixo:

reagente	$\eta_D^{(20^\circ C)}$		$D_{(20^\circ C)} / g \text{ cm}^{-3}$	
	exp.	lit. (75)	exp.	lit. (75)
n-hexano	1,3751	1,37506	0,6591	0,6590
1-propanol	1,3851	1,3850	0,8034	0,8035
2-propanol	1,3776	1,3776	0,7855	0,7855
1-butanol	1,3993	1,39931	0,8093	0,8098

As pressões de vapor dos componentes puros medidos e aqueles encontrados na literatura, nas temperaturas de trabalho são :

T/K	Reagente	$P_v \text{ exp}/\text{kPa}$	$P_v \text{ lit}/\text{kPa} (73)$
323,15	n-hexano	54,17	54,04
	2-propanol	23,55	23,50
	1-butanol	-	4,43
338,15	n-hexano	90,10	89,96
	1-propanol	25,99	25,83
	2-propanol	48,59	48,59
	1-butanol	-	10,34
348,15	n-hexano	123,06	122,84
	1-propanol	41,06	40,90
	2-propanol	75,10	75,26
	1-butanol	-	17,17

V.5.2 - Determinação das composições

A curva de calibração para cada um dos sistemas foi ajustada através do polinômio que está especificado abaixo :

• Sistema n-hexano/1-propanol

$$D = C_1 + C_2 x_1 + C_3 x_1^2 + C_4 x_1^3 + C_5 x_1^4 + C_6 x_1^5$$

com :

$$D = \text{densidade em g cm}^{-3}$$

$$C_1 = 0,803287 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_2 = -0,251196 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_3 = 0,15941 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_4 = 0,025961 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_5 = -0,114819 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_6 = 0,0564328 \text{ g cm}^{-3}$$

com um desvio médio relativo de 0,049 % na densidade.

• Sistema n-hexano/2-propanol

$$D = C_1 + C_2 x_1^1 + C_3 x_1^2 + C_4 x_1^3 + C_5 x_1^4$$

com :

$$C_1 = 0,785226 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_2 = -0,227354 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_3 = 0,168502 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_4 = -0,104004 \text{ g cm}^{-3}$$

$$C_5 = 0,0567421 \text{ g cm}^{-3}$$

com um desvio médio relativo de 0,010 % na densidade.

. Sistema n-hexano/1-butanol

$$\eta_D = C_1 + C_2 x_1^1 + C_3 x_1^2 + C_4 x_1^3$$

com:

$$\eta_D = \text{índice de refração}$$

$$C_1 = 1,39911211$$

$$C_2 = -0,0308158711$$

$$C_3 = 3,5284926 \cdot 10^{-3}$$

$$C_4 = 3,25567105 \cdot 10^{-3}$$

com um desvio médio relativo de 0,004 % no índice de refração.

As composições de cada uma das fases foram determinadas através destes polinômios, utilizando-se o método iterativo de Newton-Raphson.

V.3.3 - Determinação dos volumes molares

Os volumes molares de cada componente, nas diversas temperaturas, se não forem disponíveis na literatura, foram calculados pela equação (111.45). Os valores obtidos da literatura (67), através de expressão, com coeficientes ajustados através de dados experimentais, foram:

- . 136,21 cm^3/mol para n-hexano a 323,15 K
- . 139,29 cm^3/mol para n-hexano a 338,15 K
- . 141,46 cm^3/mol para n-hexano a 348,15 K
- . 78,52 cm^3/mol para 1-propanol a 338,15 K
- . 79,19 cm^3/mol para 1-propanol a 348,15 K

V.5.4 - Determinações experimentais

As Tabelas V.18 a V.60 apresentam os resultados experimentais obtidos e também os valores calculados de parâmetros, determinados a partir destes dados experimentais. As Figuras V.16 a V.66 ilustram estes dados.

V.5.5 - Testes de consistência termodinâmica

Os testes de consistência termodinâmica aplicados aos sistemas em estudo forneceram os seguintes resultados:

T/K	Sistema	Área	Coexistência
323,15	n-hexano/2-propanol	0,0071	0,0047
	n-hexano/1-butanol	0,0089	0,0027
338,15	n-hexano/1-propanol	0,0078	0,0060
	n-hexano/2-propanol	0,0099	0,0061
348,15	n-hexano/1-butanol	0,0157	0,0036
	n-hexano/1-propanol	0,0126	0,0062
	n-hexano/2-propanol	0,0019	0,0095
	n-hexano/1-butanol	0,0086	0,0076

onde : T = temperatura

Área = desvio calculado pela aplicação do teste global da área

Coexistência = desvio calculado através da integração da equação da coexistência

Examinando-se estes dados, conclui-se que todos os sistemas estudados apresentam dados de equilíbrio de fases líquido-vapor termodinamicamente consistentes.

V.5.6 - Determinação dos parâmetros da equação de Wilson

Os parâmetros da equação de Wilson, determinados através das equações (III.54) e (III.55) para os sistemas em estudo foram :

T/K	Sistema	A ₁₂	A ₂₁
323,15	n-hexano/2-propanol	0,386672	0,135648
	n-hexano/1-butanol	0,469192	0,0861481
338,15	n-hexano/1-propanol	0,291033	0,157988
	n-hexano/2-propanol	0,370534	0,183839
348,15	n-hexano/1-butanol	0,554095	0,0929202
	n-hexano/1-propanol	0,309792	0,203568
	n-hexano/2-propanol	0,408214	0,244247
	n-hexano/1-butanol	0,39701	0,218032

V.5.7 - Valores calculados de G^E, H^E e S^E através da equação de Wilson

Nas Tabelas V.23, V.28, V.34, V.39, V.44, V.50, V.55 e V.60 se encontram os valores calculados de G^E pela equação de Wilson, equação (III.53) e os desvios relativos em relação aos dados experimentais.

Os valores de H^E e S^E foram calculados, respectiva-

mente, pelas equações (III.58) e (III.11) e se encontram, juntamente com os valores de G^E , ilustrados nas Figuras V.22,V.28, V.35, V.41, V.47, V.54, V.60 e V.66.

TABELA V.1

Pressões de vapor lidas e corrigidas (p_L e p_{CR}), temperatura do mercúrio (t_m) e temperatura de ebulação (t) do Etanol.

p_L /kPa	t_m /°C	p_{CR} /kPa	t/°C
9,09	23,8	9,05	27,5
11,28	23,4	11,24	31,3
12,39	24,5	12,53	33,0
12,85	23,2	12,79	33,8
15,85	24,2	15,79	37,5
16,83	25,0	16,75	38,6
18,56	25,1	18,28	40,3
20,58	25,2	20,29	42,4
23,44	25,2	23,33	45,2
26,96	25,1	26,84	48,0
30,52	25,0	30,39	50,6
35,12	24,4	34,97	53,6
40,10	24,1	39,93	56,4
45,38	24,2	45,18	59,2
50,78	24,2	50,56	61,7
56,64	24,0	56,39	64,2
61,98	24,1	61,70	66,3
66,48	24,1	66,18	67,9
72,90	21,5	72,61	69,9
78,76	21,2	78,45	72,0
82,30	21,3	81,97	73,3
88,19	21,4	87,84	74,8
94,67	21,4	94,28	76,6
99,81	21,9	99,59	77,9
100,96	21,7	100,55	78,2
101,42	21,8	101,00	78,3
101,87	21,9	101,45	78,4
102,29	21,6	101,88	78,5
106,71	21,4	106,28	79,6
111,80	21,3	111,35	80,8
116,65	21,1	116,19	81,9
122,59	21,1	122,10	83,2
128,29	21,0	127,78	84,4
131,74	21,0	131,22	85,1
134,56	21,0	134,03	85,7
139,94	20,5	139,39	86,8
142,49	20,5	141,94	87,3

TABELA V.2

Dados experimentais de Ambrose⁽⁶⁸⁾ para pressão de vapor (P) e temperatura de ebulação (t) do Etanol.

P/kPa	t/°C
5,726	19,622
7,269	23,633
8,205	25,722
9,430	28,157
12,566	33,334
14,981	36,606
17,200	39,237
21,109	43,228
25,914	47,349
31,047	51,081
36,760	54,664
44,584	58,873
55,267	62,865
62,572	66,578
74,032	70,559
88,763	74,980
97,821	77,405
100,121	77,989
101,518	78,340
102,151	78,497
104,983	79,188
113,719	82,362
135,519	85,836
155,824	89,606
179,521	93,481

TABELA V.5

Índice de refração (η_D) a 20°C e fração molar do ciclohexano para o sistema Ciclohexano (1)/Tolueno (2) (x_1)

η_D	x_1
1,4962	0,0000
1,4890	0,0930
1,4839	0,1620
1,4741	0,2860
1,4730	0,3020
1,4700	0,3430
1,4590	0,4890
1,4518	0,5950
1,4509	0,6110
1,4444	0,7020
1,4452	0,7140
1,4380	0,7960
1,4370	0,8170
1,4299	0,9350
1,4260	1,0000

TABELA V.4

Índice de refração (n_D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema Ciclohexano (1)/Tolueno (2) a 323,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensada	
n_D	x_1	n_D	y_1
1,4962	0,0000	1,4962	0,0000
1,4956	0,0080	1,4937	0,0320
1,4944	0,0230	1,4896	0,0860
1,4899	0,0820	1,4765	0,2570
1,4790	0,2236	1,4584	0,5000
1,4762	0,2604	1,4549	0,5489
1,4708	0,3318	1,4500	0,6187
1,4661	0,3947	1,4464	0,6713
1,4636	0,4286	1,4448	0,6951
1,4600	0,4778	1,4425	0,7300
1,4531	0,5745	1,4387	0,7880
1,4521	0,5886	1,4382	0,7955
1,4480	0,6478	1,4362	0,8280
1,4472	0,6595	1,4358	0,8335
1,4449	0,6936	1,4348	0,8503
1,4350	0,8470	1,4302	0,9267
1,4304	0,9233	1,4281	0,9630
1,4287	0,9525	1,4273	0,9770
1,4273	0,9770	1,4266	0,9888
1,4260	1,0000	1,4260	1,0000

TABELA V.5

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema Ciclohexano (1)/Tolueno (2) a 323,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
12,32	22,1	12,27
12,71	21,6	12,66
13,18	21,8	13,13
15,47	22,2	15,41
19,67	22,0	19,60
20,86	22,7	20,78
22,76	22,6	22,67
24,38	23,1	24,28
25,16	23,1	25,05
26,38	23,3	26,27
28,37	23,1	28,25
28,64	23,6	28,51
29,87	23,1	29,75
30,06	22,3	29,94
30,75	22,9	30,60
33,69	23,4	33,55
35,01	23,1	34,86
35,60	24,0	35,44
36,05	24,0	35,89
36,41	23,1	36,26

TABELA V.6

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema Ciclohexano (1)/Tolueno (2) a 525,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0000	0,0000	12,27
0,0080	0,0320	12,66
0,0230	0,0860	13,13
0,0820	0,2570	15,41
0,2236	0,5000	19,60
0,2604	0,5489	20,78
0,3318	0,6187	22,67
0,5947	0,6713	24,28
0,4286	0,6951	25,05
0,4778	0,7300	26,27
0,5743	0,7880	28,25
0,5886	0,7955	28,51
0,6478	0,8280	29,75
0,6595	0,8335	29,94
0,6936	0,8503	30,60
0,8470	0,9267	33,55
0,9253	0,9630	34,80
0,9525	0,9770	35,44
0,9770	0,9888	35,89
1,0000	1,0000	36,26

TABELA V.7

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 / γ_2) e $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$ para o sistema Ciclohexano (1)/ Tolueno (2) a 323,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$
0,0080	1,41553	1,00625	0,341
0,0230	1,37202	1,00021	0,316
0,0820	1,3476	1,01358	0,285
0,2236	1,22014	1,02269	0,176
0,2604	1,21876	1,02612	0,172
0,3318	1,17501	1,04595	0,116
0,3947	1,14651	1,06451	0,074
0,4286	1,12765	1,07877	0,044
0,4778	1,1134	1,09531	0,016
0,5745	1,07401	1,15277	-0,053
0,5886	1,06756	1,14096	-0,066
0,6478	1,05261	1,16841	-0,104
0,6595	1,04736	1,17724	-0,117
0,6956	1,03804	1,2017	-0,146
0,8470	1,01385	1,28892	-0,240
0,9235	1,00367	1,34746	-0,295
0,9525	1,0031	1,37459	-0,315
0,9770	1,00212	1,39955	-0,334

TABELA V.8

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1) e G^E_{exp} experimental (G^E_{exp}) para o sistema Ciclohexano (1) / Tolueno (2) a 323,15 K

x_1	$G^E_{\text{exp}}/\text{J mol}^{-1}$
0,0000	0
0,0080	24
0,0250	20
0,0820	99
0,2236	166
0,2604	190
0,3318	224
0,3947	247
0,4286	255
0,4778	266
0,5743	255
0,5886	249
0,6478	237
0,6595	231
0,6936	221
0,8470	136
0,9253	71
0,9525	49
0,9770	26
1,0000	0

TABELA V.9

Dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos por Zharov-Buevich⁽⁶⁹⁾
para o sistema Ciclohexano (1)/Tolueno (2) a 323,15 K

x ₁	y ₁	P/kPa
0,0000	0,0000	12,40
0,1550	0,3910	17,44
0,3000	0,5840	21,61
0,5000	0,7470	26,48
0,7000	0,8590	30,68
0,8450	0,9280	33,46

TABELA V.10

Índice de refração (n_D) a 20°C e fração molar do etanol no sistema Etanol (1) / Água (2) (x_1)

n_D	x_1
1,3330	0,0000
1,3340	0,0081
1,3351	0,0154
1,3390	0,0395
1,3399	0,0442
1,3462	0,0854
1,3469	0,0913
1,3522	0,1359
1,3532	0,1487
1,3559	0,1765
1,3569	0,1944
1,3610	0,2906
1,3628	0,3562
1,3647	0,4876
1,3649	0,4913
1,3649	0,5888
1,3649	0,6532
1,3649	0,6769
1,3649	0,7078
1,3643	0,7577
1,3639	0,8084
1,3639	0,8218
1,3633	0,8542
1,3630	0,8981
1,3623	0,9448
1,3612	1,0000

TABELA V.11

Índice de refração (n_D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema Etanol (1) / Água (2) a $343,15\text{ K}$

Fase Líquida		Fase Vapor Condensado	
n_D	x_1	n_D	y_1
1,3330	0,0000	1,3330	0,0000
1,3351	0,0140	1,3524	0,1375
1,3363	0,0219	1,3572	0,2000
1,3368	0,0256	1,3585	0,2270
1,3393	0,0412	1,3614	0,3022
1,3420	0,0591	1,3629	0,3600
1,3449	0,0780	1,3638	0,4075
1,3481	0,1000	1,3644	0,4500
1,3538	0,1550	1,3649	0,5050
1,3590	0,2381	1,3649	0,5550
1,3604	0,2745	1,3649	0,5700
1,3622	0,3319	1,3649	0,5930
1,3639	0,4125	1,3649	0,6210
1,3649	0,4910	1,3649	0,6500
1,3649	0,5500	1,3649	0,6750
1,3649	0,6750	1,3647	0,7350
1,3644	0,7750	1,3641	0,8000
1,3642	0,7950	1,3639	0,8180
1,3637	0,8400	1,3636	0,8500
1,3630	0,9000	1,3629	0,9050
1,3619	0,9680	1,3619	0,9670
1,3612	1,0000	1,3612	1,0000

TABELA V.12

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema Etanol (1) / Água (2) a 343,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
31,34	25,8	31,20
35,89	24,3	35,73
38,41	22,9	38,24
39,64	23,1	39,47
43,34	23,0	43,16
47,18	25,6	46,95
50,08	26,3	49,83
53,31	23,6	53,08
57,58	24,0	57,33
61,32	25,8	61,03
62,53	25,2	62,24
64,50	24,0	64,01
66,17	24,0	65,87
68,27	24,2	67,97
69,12	24,5	68,81
70,99	24,7	70,66
72,22	25,0	71,89
72,59	26,9	72,23
72,81	25,5	72,46
72,93	26,9	72,56
72,65	24,6	72,30
72,58	25,0	72,24

TABELA V.13

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema Etanol (1) /
Água (2) a 345,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0000	0,0000	31,20
0,0140	0,1375	35,73
0,0219	0,2000	38,24
0,0256	0,2270	39,46
0,0412	0,3022	43,16
0,0591	0,3600	46,95
0,0780	0,4075	49,83
0,1000	0,4500	53,08
0,1550	0,5050	57,53
0,2381	0,5550	61,05
0,2745	0,5700	62,24
0,3319	0,5950	64,01
0,4125	0,6210	65,87
0,4910	0,6500	67,97
0,5500	0,6750	68,81
0,6750	0,7350	70,66
0,7750	0,8000	71,89
0,7950	0,8180	72,23
0,8400	0,8500	72,46
0,9000	0,9050	72,56
0,9680	0,9670	72,30
1,0000	1,0000	72,24

TABELA V.14

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema Etanol (1) / Água (2) a 545,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,0140	4,97762	1,0002	1,605
0,0219	4,94571	1,00038	1,598
0,0256	4,95218	1,00112	1,599
0,0412	4,46786	1,00351	1,490
0,0591	4,02785	1,0194	1,370
0,0780	3,65979	1,02173	1,280
0,1000	3,55155	1,0344	1,180
0,1530	2,64838	1,06799	0,908
0,2381	1,98655	1,15615	0,559
0,2745	1,80365	1,17585	0,428
0,3519	1,59425	1,24294	0,249
0,4125	1,38085	1,35486	0,019
0,4910	1,2512	1,4904	-0,175
0,5500	1,17546	1,58562	-0,301
0,6750	1,0675	1,84111	-0,545
0,7750	1,02854	2,04627	-0,688
0,7950	1,02959	2,05481	-0,691
0,8400	1,01545	2,17948	-0,764
0,9000	1,00788	2,26313	-0,809
0,9680	0,999797	2,40429	-0,877

TABELA V.15

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1) e G_{exp} ^E experimental (G_{exp} ^E) para o sistema Etanol (1) / Água (2) a 545,15 K

x_1	G_{exp} ^E /J mol ⁻¹
0,0000	0
0,0140	65
0,0219	101
0,0256	120
0,0412	185
0,0591	287
0,0780	345
0,1000	452
0,1530	584
0,2381	744
0,2745	797
0,3319	856
0,4125	889
0,4910	895
0,5500	843
0,6750	692
0,7750	521
0,7950	487
0,8400	392
0,9000	253
0,9680	80
1,0000	0

TABELA V.16

Dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos por Pemberton⁽⁷¹⁾
para o sistema Etanol (1) / Água (2) a 343,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,00000	0,0000	31,182
0,00432	0,0512	37,760
0,01517	0,1532	36,359
0,02712	0,2348	39,819
0,04616	0,3245	44,442
0,06760	0,3906	48,569
0,10967	0,4662	54,055
0,17086	0,5216	58,586
0,24667	0,5604	61,796
0,32371	0,5904	64,113
0,38828	0,6139	65,695
0,41734	0,6244	66,342
0,50470	0,6578	68,138
0,58067	0,6907	69,518
0,65418	0,7170	70,396
0,72444	0,7681	71,591
0,76572	0,7934	71,970
0,80850	0,8247	72,315
0,85784	0,8635	72,552
0,89064	0,8917	72,623
0,89955	0,8995	72,614
0,92445	0,9229	72,593
0,95100	0,9515	72,512
0,97515	0,9713	72,433
0,98153	0,9801	72,388
1,00000	1,0000	72,256

TABELA V.17

Dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos por Mertl⁽⁷²⁾ para o sistema Etanol (1) / Água (2) a 343,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0620	0,3740	48,33
0,0950	0,4390	53,20
0,1310	0,4820	56,53
0,1940	0,5240	60,12
0,2520	0,5520	62,39
0,3340	0,5830	64,73
0,4010	0,6110	66,34
0,5930	0,6910	70,11
0,6800	0,7390	71,23
0,7930	0,8160	72,35
0,8100	0,8260	72,41
0,9430	0,9410	72,59
0,9470	0,9450	72,59

TABELA V.18

Densidade (D) a 20°C e fração molar do n-hexano no sistema
n-Hexano (1) / 1 - Propanol (2) (x_1)

D/g cm ⁻³	x_1
0,8034	0,0000
0,7964	0,0271
0,7956	0,0314
0,7952	0,0356
0,7871	0,0643
0,7837	0,0825
0,7773	0,1116
0,7587	0,1998
0,7194	0,4336
0,6979	0,6014
0,6914	0,6550
0,6663	0,9087
0,6633	0,9449
0,6610	0,9734
0,6591	1,0000

TABELA V.19

Densidade (D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano (1) / 1 - Propanol (2) a 358,15 K

Fase Líquida D/g cm ⁻³	x_1	Fase Vapor Condensado D/g cm ⁻³	y_1
0,8034	0,0000	0,8034	0,0000
0,8030	0,0010	0,7911	0,0500
0,8023	0,0040	0,7765	0,1140
0,7993	0,0160	0,7494	0,2490
0,7971	0,0250	0,7223	0,4143
0,7856	0,0754	0,7010	0,5740
0,7701	0,1437	0,6888	0,6796
0,7650	0,1685	0,6871	0,6952
0,7547	0,2206	0,6843	0,7211
0,7462	0,2667	0,6826	0,7379
0,7287	0,5718	0,6796	0,7670
0,7122	0,4865	0,6781	0,7820
0,7001	0,5530	0,6775	0,7900
0,6996	0,5855	0,6768	0,7950
0,6964	0,6125	0,6764	0,7989
0,6910	0,6597	0,6759	0,8040
0,6860	0,7054	0,6753	0,8102
0,6786	0,7768	0,6745	0,8189
0,6686	0,8824	0,6725	0,8400
0,6665	0,9087	0,6711	0,8550
0,6650	0,9240	0,6706	0,8603
0,6654	0,9434	0,6687	0,8810
0,6626	0,9534	0,6680	0,8890
0,6621	0,9597	0,6673	0,8970
0,6615	0,9688	0,6666	0,9050
0,6591	1,0000	0,6591	1,0000

TABELA V.20

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano (1) / 1 - Propanol (2) a 358,15 K

P_L / kPa	$t_m / ^\circ\text{C}$	p_{CR} / kPa
26,11	25,0	25,99
27,86	25,0	27,73
29,91	25,0	29,78
36,04	24,9	35,88
44,62	24,9	44,42
58,52	23,7	58,26
73,82	24,0	73,49
79,29	24,7	78,92
85,88	24,7	85,49
87,57	23,9	87,17
93,59	24,0	92,97
97,09	24,0	96,66
97,70	23,8	97,26
97,95	23,0	97,53
98,91	23,8	98,46
99,68	21,1	99,28
100,07	23,0	99,64
100,56	24,0	100,11
100,45	25,0	99,71
100,26	24,1	99,81
99,91	23,0	99,48
98,79	22,3	98,38
98,62	26,8	98,13
98,45	25,8	97,97
97,24	23,1	96,82
90,55	26,8	90,10

TABELA V. 21

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano (1)/
1-Propanol (2) a 358,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0000	0,0000	25,99
0,0010	0,0500	27,73
0,0040	0,1140	29,78
0,0160	0,2490	35,88
0,0250	0,4143	44,42
0,0734	0,5740	58,26
0,1437	0,6796	73,49
0,1683	0,6952	78,92
0,2206	0,7211	83,49
0,2667	0,7379	87,17
0,3718	0,7670	92,97
0,4863	0,7820	96,66
0,5330	0,7900	97,26
0,5855	0,7950	97,53
0,6125	0,7989	98,46
0,6597	0,8040	99,28
0,7054	0,8102	99,64
0,7768	0,8189	100,11
0,8824	0,8400	99,71
0,9087	0,8550	99,81
0,9240	0,8605	99,48
0,9434	0,8810	98,38
0,9534	0,8890	98,13
0,9597	0,8970	97,97
0,9688	0,9050	96,82
1,0000	1,0000	90,10

TABELA V.22

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano(1)/1 - Propanol(2) a 558,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,0010	16,1135	1,01347	2,770
0,0040	9,84398	1,01694	2,270
0,0160	6,95924	1,02058	1,920
0,0250	8,43679	1,01895	2,114
0,0734	5,17087	1,02009	1,623
0,1457	3,9067	1,0453	1,318
0,1683	3,65338	1,09816	1,202
0,2206	3,04977	1,13422	0,989
0,2667	2,68918	1,18261	0,822
0,3718	2,13065	1,30884	0,487
0,4863	1,72297	1,55693	0,101
0,5330	1,59729	1,66084	-0,039
0,5855	1,46693	1,83222	-0,222
0,6125	1,42185	1,94108	-0,511
0,6597	1,33889	2,17254	-0,484
0,7054	1,26596	2,43989	-0,656
0,7768	1,16692	3,08896	-0,973
0,8824	1,05205	5,18216	-1,594
0,9087	1,03794	6,04686	-1,762
0,9240	1,02386	6,97976	-1,919
0,9454	1,01584	7,91085	-2,053
0,9554	1,01175	8,94615	-2,180
0,9597	1,01255	9,59103	-2,248
0,9688	1,00089	11,3055	-2,424

TABELA V.23

Fração molar do componente 1 na fase líquida x_1 , G^E experimental (G_{exp}^E) e G^E calculado (G_{Wilson}^E) para o sistema n-Hexano (1) / 1 - Propanol (2) a 558,15 K

x_1	G^E_{exp} J mol^{-1}	G^E_{Wilson} J mol^{-1}
0,0000	0	0
0,0010	46	-
0,0040	77	-
0,0160	213	-
0,0250	201	-
0,0734	391	387
0,1457	657	688
0,1683	832	779
0,2206	968	949
0,2667	1088	1075
0,3718	1266	1279
0,4863	1383	1380
0,5530	1368	1385
0,5855	1336	1364
0,6125	1329	1343
0,6597	1284	1288
0,7054	1206	1211
0,7768	1045	1042
0,8824	670	665
0,9087	557	543
0,9240	476	466
0,9454	371	360
0,9534	318	303
0,9597	290	265
0,9688	215	209
1,0000	0	0

$$D = \sum_i^n \left| \frac{G_{\text{Wilson}}^E - G_{\text{exp}}^E}{G_{\text{exp}}^E} \right| / n = 0,02$$

TABELA V. 24

Densidade (D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano(1)/1-Propanol (2) a 548,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensado	
D/g cm ⁻³	x ₁	D/g cm ⁻³	y ₁
0,8034	,0000	0,8034	0,0000
0,8027	0,0023	0,7895	0,0566
0,8022	0,0045	0,7841	0,0800
0,8014	0,0075	0,7771	0,1110
0,7971	0,0250	0,7409	0,2971
0,7948	0,0344	0,7303	0,3615
0,7889	0,0592	0,7153	0,4632
0,7840	0,0804	0,7067	0,5281
0,7770	0,1116	0,6989	0,5912
0,7630	0,1782	0,6910	0,6598
0,7466	0,2644	0,6857	0,7078
0,7350	0,3323	0,6854	0,7298
0,7203	0,4280	0,6813	0,7502
0,7026	0,5609	0,6798	0,7651
0,6975	0,6051	0,6791	0,7721
0,6922	0,6490	0,6788	0,7751
0,6770	0,7929	0,6765	0,7982
0,6748	0,8155	0,6760	0,8031
0,6642	0,9356	0,6711	0,8550
0,6597	0,9914	0,6608	0,9760
0,6591	1,0000	0,6591	1,0000

TABELA V.25

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano (1)/1-Propanol(2) a 548,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
41,35	24,4	41,06
43,92	23,3	43,73
45,30	22,5	45,11
46,86	20,2	46,69
58,31	23,5	58,05
64,29	27,1	63,97
74,83	18,8	74,56
84,39	22,9	84,03
94,85	21,5	94,44
108,35	22,0	107,90
120,72	22,8	120,20
125,92	22,5	125,58
130,98	21,0	130,46
135,55	21,2	134,81
135,80	22,8	135,27
136,86	21,9	136,29
138,08	22,6	137,49
138,45	22,2	137,85
136,18	21,2	135,63
125,99	23,5	125,43
125,94	27,8	123,06

TABELA V. 26

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano(1)/
1-Propanol(2) a 348,15 K

x_1	y_1	p/kPa
0,0000	0,0000	41,06
0,0023	0,0566	43,73
0,0045	0,0800	45,11
0,0075	0,1110	46,69
0,0250	0,2971	58,05
0,0344	0,3615	65,97
0,0592	0,4632	74,56
0,0804	0,5281	84,03
0,1116	0,5912	94,44
0,1782	0,6598	107,90
0,2644	0,7078	120,20
0,3323	0,7298	125,58
0,4280	0,7502	130,46
0,5609	0,7651	134,81
0,6031	0,7721	135,27
0,6490	0,7751	136,29
0,7929	0,7982	137,49
0,8400	0,8031	137,85
0,9550	0,8550	135,63
0,9914	0,9760	125,43
1,0000	1,0000	123,00

TABELA V. 27

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano(1)/1-Propanol(2) a 548,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,0023	9,234812	1,005624	2,217
0,0043	7,19498	1,01307	1,960
0,0075	5,91641	1,0158	1,762
0,0250	5,8549	1,01268	1,755
0,0344	5,68268	1,02185	1,716
0,0592	4,897	1,02545	1,563
0,0804	4,60649	1,03759	1,491
0,1116	4,14943	1,04431	1,380
0,1782	3,28746	1,07228	1,120
0,2644	2,62967	1,14534	0,831
0,3323	2,24364	1,21718	0,612
0,4280	1,85775	1,36694	0,307
0,5609	1,49036	1,7304	-0,149
0,6031	1,40303	1,86463	-0,284
0,6490	1,318	2,09637	-0,464
0,7929	1,11951	3,22184	-1,057
0,8155	1,09769	3,53906	-1,171
0,9336	1,00442	7,16322	-1,965
0,9914	1,00235	8,58105	-2,147

TABELA V. 28

Fração molar do componente 1 na fase líquida x_1 , G^E experimental (G^E_{exp}) e G^E calculado (G^E_{Wilson}) para o sistema n-Hexano (1) / 1 - Propanol (2) a 348,15 K

x_1	G^E_{exp} $J \text{ mol}^{-1}$	G^E_{Wilson} $J \text{ mol}^{-1}$
0,0000	0	0
0,0023	31	13
0,0043	62	24
0,0075	84	42
0,0250	163	138
0,0344	235	187
0,0592	341	311
0,0804	454	411
0,1116	571	546
0,1782	780	796
0,2644	1029	1046
0,3323	1157	1188
0,4280	1285	1312
0,5609	1345	1339
0,6031	1307	1311
0,6490	1271	1260
0,7929	960	952
0,8155	895	881
0,9336	390	388
0,9914	60	56
1,0000	0	0

$$\bar{\delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \left(\frac{G^E_{Wilson}}{G^E_{exp}} - 1 \right) \right| / n = 0,13$$

TABELA V. 29

Densidade (D) a 20°C e fração molar do n-Hexano para o sistema n-Hexano (1)/² - Propanol (2) (x_1)

$D/g\ cm^{-3}$	x_1
0,7855	0,0000
0,7825	0,0111
0,7795	0,0255
0,7736	0,0531
0,7595	0,1235
0,7508	0,1706
0,7447	0,2062
0,7246	0,3350
0,7028	0,5015
0,6917	0,6000
0,6816	0,7000
0,6765	0,7582
0,6739	0,7876
0,6694	0,8447
0,6665	0,8857
0,6652	0,9044
0,6621	0,9484
0,6603	0,9788
0,6591	1,0000

TABELA V.30

Densidade (D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol (2) a 525,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensado	
D/g cm ⁻³	x ₁	D/g cm ⁻³	y ₁
0,7855	0,0000	0,7855	0,0000
0,7818	0,0152	0,7503	0,1737
0,7813	0,0175	0,7481	0,1860
0,7781	0,0321	0,7352	0,2770
0,7744	0,0494	0,7176	0,3846
0,7679	0,0809	0,7060	0,4750
0,7641	0,0999	0,7012	0,5150
0,7417	0,2239	0,6880	0,6364
0,7267	0,3200	0,6835	0,6820
0,7078	0,4601	0,6810	0,7085
0,7023	0,5058	0,6800	0,7193
0,6884	0,6325	0,6782	0,7393
0,6839	0,6779	0,6774	0,7482
0,6754	0,7711	0,6759	0,7654
0,6705	0,8310	0,6746	0,7806
0,6665	0,8870	0,6731	0,7985
0,6637	0,9248	0,6712	0,8221
0,6612	0,9640	0,6688	0,8530
0,6603	0,9790	0,6655	0,8990
0,6591	1,0000	0,6591	1,0000

TABELA V.31

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol (2) a 523,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
25,62	22,0	23,53
28,24	21,9	28,13
28,63	25,0	28,50
35,02	20,1	32,90
36,96	23,1	36,80
42,42	23,6	42,23
45,25	24,0	45,03
56,13	22,2	55,90
60,02	23,0	59,76
63,11	26,0	62,80
63,69	23,8	63,41
64,79	25,4	64,48
65,09	26,3	64,77
65,24	26,5	64,92
65,17	26,2	64,86
64,58	26,0	64,27
63,65	25,9	63,32
62,06	25,7	61,77
59,96	25,4	59,68
54,45	28,0	54,17

TABELA V.32

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano (1)
 / 2 - Propanol (2) a 323,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0000	0,0000	23,53
0,0152	0,1737	28,13
0,0175	0,1860	28,50
0,0521	0,2770	32,90
0,0494	0,3846	36,80
0,0809	0,4750	42,23
0,0999	0,5150	45,03
0,2239	0,6364	55,90
0,3200	0,6820	59,76
0,4601	0,7085	62,80
0,5058	0,7193	63,41
0,6325	0,7395	64,48
0,6779	0,7482	64,77
0,7711	0,7654	64,92
0,8310	0,7806	64,86
0,8870	0,7985	64,27
0,9248	0,8221	65,52
0,9640	0,8530	61,77
0,9790	0,8990	59,68
1,0000	1,0000	54,17

TABELA V.33

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol(2) a 325,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,0152	6,10471	1,00018	1,809
0,0175	5,74936	1,00028	1,749
0,0321	5,36865	1,03876	1,643
0,0494	5,39343	1,00578	1,679
0,0809	4,64532	1,01684	1,519
0,0999	4,33828	1,02209	1,446
0,2239	2,94521	1,10144	0,983
0,3200	2,35103	1,1757	0,693
0,4601	1,7815	1,42657	0,222
0,5058	1,66021	1,51581	0,091
0,6325	1,38611	1,92642	-0,329
0,6779	1,31424	2,13326	-0,484
0,7711	1,1842	2,80604	-0,863
0,8310	1,11931	3,55435	-1,155
0,8870	1,06301	4,84421	-1,517
0,9248	1,05446	6,34556	-1,814
0,9640	1,00495	10,7067	-2,366
0,9790	1,00856	12,2286	-2,495

TABELA V.34

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), $G^E_{\text{experimental}}$ (G^E_{exp}) e $G^E_{\text{calculado}}$ (G^E_{Wilson}) para o sistema n-Hexano (1) 2 - Propanol (2) a 325,15 K

x_1	G^E_{exp} $\frac{\text{J}}{\text{mol}^{-1}}$	G^E_{Wilson} $\frac{\text{J}}{\text{mol}^{-1}}$
0,0000	0	0
0,0152	74	73
0,0175	83	84
0,0321	244	151
0,0494	238	228
0,0809	375	359
0,0999	447	434
0,2239	851	837
0,3200	1031	1056
0,4601	1229	1233
0,5058	1241	1254
0,6325	1202	1215
0,6779	1153	1164
0,7714	985	989
0,8310	827	820
0,8870	624	613
0,9248	457	442
0,9640	242	231
0,9790	164	140
1,0000	0	0

$$D = \sum_i^n \left| \left(\frac{G^E_{\text{Wilson}} - G^E_{\text{exp}}}{G^E_{\text{exp}}} \right) \right| / n = 0,05$$

TABELA V.35

Densidade (D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol(2) a 538,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensada	
D/g cm ⁻³	x ₁	D/g cm ⁻³	y ₁
0,7855	0,0000	0,7855	0,0000
0,7849	0,0014	0,7820	0,0144
0,7833	0,0085	0,7683	0,0790
0,7822	0,0134	0,7583	0,1300
0,7782	0,0316	0,7395	0,2370
0,7735	0,0536	0,7248	0,3330
0,7618	0,1117	0,7066	0,4700
0,7491	0,1805	0,6986	0,5379
0,7456	0,2007	0,6968	0,5536
0,7382	0,2453	0,6934	0,5850
0,7327	0,2800	0,6912	0,6050
0,7176	0,3846	0,6830	0,6363
0,7081	0,4577	0,6860	0,6566
0,6886	0,6305	0,6820	0,6978
0,6793	0,7270	0,6803	0,7161
0,6712	0,8221	0,6778	0,7437
0,6660	0,8912	0,6749	0,7771
0,6631	0,9339	0,6715	0,8183
0,6610	0,9674	0,6686	0,8557
0,6597	0,9895	0,6630	0,9347
0,6591	1,0000	0,6591	1,0000

TABELA V.36

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol(2) a 558,15 K

P_L /kPa	t_m °C	P_{CR} /kPa
48,85	25,8	48,59
49,52	21,5	49,33
52,74	22,0	52,52
55,86	25,1	55,60
62,68	22,5	62,42
70,39	25,1	70,07
84,61	24,5	84,23
94,31	26,1	93,85
97,74	26,2	97,26
100,62	26,0	100,13
103,82	25,0	103,33
108,52	26,8	107,78
110,19	27,0	109,63
112,85	28,1	112,24
113,17	26,2	112,62
112,12	25,2	111,59
109,01	21,5	108,57
106,45	21,5	106,02
103,40	24,4	102,93
96,05	21,6	95,65
90,55	26,8	90,10

TABELA V, 37

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano(1)/
2-Propanol(2) a 358,15 K

x_1	y_1	p/kPa
0,0000	0,0000	48,59
0,0014	0,0144	49,33
0,0085	0,0790	52,52
0,0134	0,1300	55,60
0,0316	0,2370	62,42
0,0536	0,3350	70,07
0,1117	0,4700	84,23
0,1805	0,5379	93,85
0,2477	0,5536	97,26
0,2453	0,5850	100,13
0,2800	0,6050	103,33
0,3846	0,6365	107,78
0,4577	0,6566	109,63
0,6505	0,6978	112,24
0,7270	0,7161	112,62
0,8221	0,7457	111,59
0,8912	0,7771	108,57
0,9339	0,8183	106,02
0,9674	0,8557	102,93
0,9895	0,9347	95,65
1,0000	1,0000	90,10

TABELA V.38

Fração molar do componente 1 na fase líquida x_1 , coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol(2) a 338,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,0014	5,88185	1,00008	1,772
0,0085	5,64884	1,00058	1,731
0,0134	6,21552	1,00403	1,823
0,0316	5,36135	1,00461	1,675
0,0556	4,953	1,00635	1,594
0,1117	3,98835	1,02113	1,362
0,1805	3,12601	1,07371	1,069
0,2007	2,99229	1,10136	0,999
0,2453	2,65675	1,11687	0,867
0,2800	2,47856	1,14974	0,768
0,3846	1,97314	1,29212	0,423
0,4577	1,73753	1,40911	0,210
0,6305	1,36874	1,86926	-0,312
0,7270	1,22139	2,38764	-0,670
0,8221	1,11128	3,28557	-1,084
0,8912	1,0429	4,5611	-1,476
0,9359	1,02589	5,99938	-1,768
0,9674	1,00456	9,41395	-2,238
0,9895	1,00005	12,3704	-2,515

TABELA V.39

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), G^E experimental (G_{exp}^E) e G^E calculado (G_{Wilson}^E) para o sistema n-Hexano (1) / 2 - Propanol (2) a 338,15 K

x_1	$\frac{G^E}{J \text{ mol}^{-1}}$ exp	$\frac{G^E}{J \text{ mol}^{-1}}$ Wilson
0,0000	0	0
0,0014	7	7
0,0085	43	43
0,0134	80	67
0,0316	162	155
0,0536	258	255
0,1117	487	496
0,1805	742	735
0,2007	835	797
0,2453	908	918
0,2800	997	1000
0,3846	1178	1182
0,4577	1234	1250
0,6305	1206	1220
0,7270	1077	1076
0,8221	839	830
0,8912	569	575
0,9339	395	378
0,9674	218	199
0,9895	74	67
1,0000	0	0

$$\Omega = \sum_i^n \left| \frac{G_{\text{Wilson}}^E - G_{\text{exp}}^E}{G_{\text{exp}}^E} \right| / n = 0,03$$

TABELA V.40

Densidade (D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano (1)/2 - Propanol (2) a 548,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensado	
D/g cm ⁻³	x ₁	D/g cm ⁻³	y ₁
0,7855	0,0000	0,7855	0,0000
0,7843	0,0041	0,7788	0,0290
0,7828	0,0108	0,7679	0,0810
0,7815	0,0166	0,7596	0,1230
0,7712	0,0647	0,7252	0,3300
0,7697	0,0720	0,7226	0,3485
0,7543	0,1515	0,7056	0,4780
0,7472	0,1914	0,7013	0,5146
0,7375	0,2496	0,6967	0,5550
0,7524	0,2821	0,6952	0,5680
0,7223	0,3506	0,6923	0,5950
0,7181	0,3809	0,6912	0,6050
0,7064	0,4715	0,6887	0,6300
0,6993	0,5315	0,6871	0,6450
0,6868	0,6484	0,6847	0,6700
0,6828	0,6893	0,6832	0,6850
0,6738	0,7902	0,6802	0,7171
0,6660	0,8911	0,6753	0,7724
0,6639	0,9217	0,6730	0,8000
0,6632	0,9324	0,6722	0,8100
0,6612	0,9640	0,6686	0,8550
0,6608	0,9708	0,6673	0,8750
0,6597	0,9897	0,6626	0,9420
0,6591	1,0000	0,6591	1,0000

TABELA V.41

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano(1)/2-Propanol (2) a 548,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
75,41	21,8	75,10
77,45	21,5	77,12
81,44	21,8	81,11
85,00	23,1	84,63
107,45	23,4	106,96
109,85	24,0	109,36
129,30	24,5	128,70
134,99	24,5	134,37
141,46	24,6	140,80
145,19	24,4	144,52
147,91	21,3	147,31
149,12	21,2	148,52
151,52	21,9	150,89
152,52	22,0	151,89
153,05	22,0	152,42
153,01	22,0	152,38
152,72	22,0	152,09
150,65	22,0	150,05
147,19	21,3	146,59
146,15	21,3	145,55
140,86	21,5	140,28
138,78	21,4	138,21
130,25	21,5	129,70
123,70	27,8	123,06

TABELA V.42

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-hexano (1)/
2 - Propanol (2) a 548,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0000	0,0000	75,10
0,0041	0,0290	77,12
0,0108	0,0810	81,11
0,0166	0,1230	84,63
0,0647	0,3300	106,96
0,0720	0,3485	109,36
0,1515	0,4780	128,70
0,1914	0,5146	134,37
0,2496	0,5550	140,80
0,2911	0,5680	144,52
0,3506	0,5950	147,31
0,3809	0,6050	148,52
0,4715	0,6300	150,89
0,5315	0,6450	151,89
0,6484	0,6700	152,42
0,6893	0,6850	152,58
0,7902	0,7171	152,09
0,8911	0,7724	150,03
0,9217	0,8000	146,59
0,9324	0,8100	145,55
0,9640	0,8550	140,28
0,9708	0,8730	138,21
0,9897	0,9420	129,70
1,0000	1,0000	123,06

TABELA V, 43

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano (1) / 2 - Propanol (2) a 348,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,0041	4,65859	1,00026	1,538
0,0108	5,17712	1,00076	1,643
0,0166	5,32107	1,00106	1,671
0,0647	4,54977	1,00974	1,505
0,0720	4,40665	1,01126	1,472
0,1515	5,55468	1,03994	1,165
0,1914	2,95477	1,05911	1,026
0,2496	2,54905	1,09631	0,844
0,2821	2,36412	1,1413	0,728
0,3506	2,02622	1,20663	0,518
0,3809	1,91013	1,24492	0,428
0,4715	1,62909	1,38922	0,159
0,5315	1,48775	1,51468	-0,018
0,6484	1,26968	1,88598	-0,396
0,6893	1,22011	2,03911	-0,514
0,7902	1,11097	2,71408	-0,893
0,8911	1,04609	4,17147	-1,383
0,9217	1,0245	4,99754	-1,585
0,9524	1,01835	5,46589	-1,680
0,9640	1,00379	7,58827	-2,023
0,9708	1,00346	8,08942	-2,087
0,9897	1,00012	9,90345	-2,293

TABELA V.44

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), $G^E_{\text{experiencial}}$ (G^E_{exp}) e $G^E_{\text{calculado}}$ (G^E_{Wilson}) para o sistema n-Hexano (1) / 2 - Propanol (2) a 348,15 K

x_1	G^E_{exp} J mol^{-1}	G^E_{Wilson} J mol^{-1}
0,0000	0	0
0,0041	19	20
0,0108	54	51
0,0166	83	78
0,0647	310	287
0,0720	339	316
0,1515	624	605
0,1914	735	726
0,2496	876	878
0,2821	977	950
0,3506	1070	1071
0,3809	1106	1111
0,4715	1169	1186
0,5515	1174	1196
0,6484	1094	1123
0,6895	1038	1067
0,7902	847	855
0,8911	566	525
0,9217	429	397
0,9324	381	349
0,9640	222	196
0,9708	186	161
0,9897	69	59
1,0000	0	0

$$D = \sum_i^n \left| \frac{(G^E_{\text{Wilson}} - G^E_{\text{exp}})}{G^E_{\text{exp}}} \right| / n = 0,05$$

TABELA V.45

Índice de refração (n_D) a 20°C e fração molar do n-hexano para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 338,15 K

n_D	x_1
1,3993	0,0000
1,3989	0,0072
1,3984	0,0197
1,3980	0,0325
1,3955	0,1165
1,3929	0,2121
1,3879	0,3874
1,3876	0,3977
1,3850	0,4988
1,3810	0,6693
1,3789	0,7781
1,3780	0,8206
1,3765	0,9025
1,3760	0,9385
1,3751	1,0000

TABELA V.46

Índice de refração (n_D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 525,15 K

Fase Líquida n_D	x_1	Fase Vapor Condensado	
		n_D	y_1
1,3993	0,0000	1,3993	0,0000
1,3942	0,1629	1,3769	0,8828
1,3939	0,1731	1,3769	0,8851
1,3958	0,1765	1,3768	0,8861
1,3930	0,2040	1,3767	0,8962
1,3922	0,2318	1,3765	0,9050
1,3893	0,3353	1,3763	0,9213
1,3880	0,3834	1,3762	0,9254
1,3856	0,4758	1,3761	0,9340
1,3827	0,5956	1,3760	0,9400
1,3780	0,8210	1,3759	0,9445
1,3765	0,9070	1,3758	0,9510
1,3751	1,0000	1,3751	1,0000

TABELA V.47

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 325,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
32,85	24,1	32,71
34,56	24,6	34,41
35,88	24,0	35,72
36,80	24,6	36,64
39,60	24,8	39,42
44,23	24,1	44,03
46,42	23,2	46,22
48,82	25,6	48,59
51,35	25,7	51,11
53,78	27,0	53,51
54,82	26,4	54,56
54,45	28,0	54,17

TABELA V.48

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano(1)/
1-Butanol (2) a 323,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,1629	0,8828	32,71
0,1731	0,8851	34,41
0,1765	0,8861	35,72
0,2040	0,8962	36,64
0,2318	0,9050	39,42
0,3353	0,9213	44,03
0,3834	0,9254	46,22
0,4758	0,9340	48,59
0,5956	0,9400	51,11
0,8210	0,9445	53,51
0,9070	0,9510	54,56
1,0000	1,0000	54,17

TABELA V. 49

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 325,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,1629	3,318	1,02374	1,176
0,1731	3,29007	1,0683	1,125
0,1765	3,35063	1,10334	1,111
0,2040	3,00547	1,06721	1,035
0,2318	2,86889	1,08842	0,969
0,3353	2,24845	1,16325	0,659
0,3834	2,07019	1,24704	0,507
0,4758	1,76721	1,36405	0,259
0,5956	1,4921	1,69021	-0,125
0,8210	1,15716	3,69727	-1,179
0,9070	1,05586	6,40676	-1,803

TABELA V.50

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), G^E experimental (G_{exp}^E) e G^E calculado (G_{Wilson}^E) para o sistema n-Hexano (1) / 1 - Butanol (2) a 323,15 K

x_1	$\frac{G^E}{J \text{ mol}^{-1}}$ G_{exp}^E	$\frac{G^E}{J \text{ mol}^{-1}}$ G_{Wilson}^E
0,0000	0	0
0,1629	578	620
0,1751	701	651
0,1765	791	662
0,2040	742	742
0,2318	831	818
0,3353	1000	1045
0,3834	1115	1123
0,4758	1165	1220
0,5956	1211	1241
0,8210	912	887
0,9070	597	564
1,0000	0	0

$$D = \sum_i^n \left(\frac{G_{\text{Wilson}}^E - G_{\text{exp}}^E}{G_{\text{exp}}^E} \right)^2 / n = 0,05$$

TABELA V.51

Índice de refração (n_D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-hexano (1)/1-butanol (2) a 338,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensado	
n_D	x_1	n_D	y_1
1,3993	0,0000	1,3993	0,0000
1,3945	0,1527	1,3778	0,8358
1,3928	0,2109	1,3775	0,8597
1,3921	0,2353	1,3772	0,8662
1,3900	0,3099	1,3769	0,883
1,3876	0,4001	1,3767	0,8950
1,3850	0,5000	1,3766	0,9055
1,3826	0,5999	1,3764	0,9115
1,3804	0,7000	1,3763	0,9175
1,3782	0,8100	1,3762	0,9231
1,3758	0,9500	1,3761	0,9550
1,3751	1,0000	1,3751	1,0000

TABELA V.52

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano(1)/1-Butanol (2) a 558,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
54,91	27,5	54,63
62,71	26,0	62,41
64,69	27,0	64,36
71,34	27,1	70,98
77,97	26,1	77,59
82,78	25,2	82,39
86,01	25,7	85,59
88,15	25,9	87,75
89,80	26,0	89,37
91,65	26,8	91,19
90,55	26,8	90,10

TABELA V.53

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano(1)/
1-Butanol (2) a 333,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,1527	0,8558	54,63
0,2109	0,8597	62,41
0,2555	0,8662	64,36
0,3099	0,8850	70,98
0,4001	0,8950	77,59
0,5000	0,9055	82,39
0,5999	0,9115	85,59
0,7000	0,9175	87,73
0,8100	0,9231	89,37
0,9500	0,9450	91,19
1,0000	1,0000	90,10

TABELA V.54

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 338,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0,1527	3,38066	1,02396	1,194
0,2109	3,37018	1,05906	0,997
0,2353	2,66989	1,07453	0,910
0,3099	2,27052	1,14717	0,683
0,4001	1,94098	1,29314	0,406
0,5000	1,66037	1,51309	0,093
0,5999	1,44765	1,80116	-0,218
0,7000	1,27842	2,29525	-0,585
0,8100	1,15124	3,44165	-1,113
0,9500	1,01692	7,8326	-2,04

TABELA V.55

Fração molar do componente 1 na fase líquida x_1, G^E experimental (G_{exp}^E) e G^E calculado (G_{Wilson}^E) para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 558,15 K

x_1	G_{exp}^E J mol^{-1}	G_{Wilson}^E J mol^{-1}
0,0000	0	0
0,1527	554	559
0,2109	719	728
0,2353	769	792
0,3099	937	961
0,4001	1127	1111
0,5000	1237	1204
0,5999	1229	1215
0,7000	1132	1133
0,8100	899	910
0,9500	319	338
1,0000	0	0

$$D = \frac{n}{\sum_i} \left(\frac{G_{\text{Wilson}}^E - G_{\text{exp}}^E}{G_{\text{exp}}^E} \right) / n = 0,02$$

TABELA V. 56

Índice de refração (n_D) a 20°C de ambas as fases e suas correspondentes composições x_1 e y_1 para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 348,15 K

Fase Líquida		Fase Vapor Condensado	
n_D	x_1	n_D	y_1
1,3993	0,0000	1,3993	0,0000
1,3961	0,0990	1,3800	0,7186
1,3946	0,1493	1,3787	0,7836
1,3921	0,2353	1,3777	0,8371
1,3881	0,3797	1,3770	0,8740
1,3863	0,4483	1,3769	0,8828
1,3855	0,4798	1,3768	0,8887
1,3819	0,6306	1,3765	0,9067
1,3770	0,8769	1,3760	0,9350
1,3760	0,9380	1,3760	0,9380
1,3756	0,9642	1,3758	0,9510
1,3752	0,9913	1,3753	0,9847
1,3751	1,0000	1,3751	1,0000

TABELA V.57

Pressões lidas (P_L), pressões corrigidas (P_{CR}) e temperatura do mercúrio (t_m) para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 548,15 K

P_L /kPa	t_m /°C	P_{CR} /kPa
58,50	26,9	58,21
74,51	28,8	74,12
90,73	25,8	90,29
105,67	24,0	105,20
110,06	26,3	109,52
111,64	26,2	111,09
118,50	26,3	117,92
124,92	26,8	124,30
125,10	27,1	124,46
124,89	27,8	124,24
124,78	27,9	124,13
125,94	27,8	125,06

TABELA V.58

Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema n-Hexano(1)/
1-Butanol (2) a 348,15 K

x_1	y_1	P/kPa
0,0990	0,7186	58,21
0,1493	0,7836	74,12
0,2353	0,8371	90,29
0,3797	0,8740	105,20
0,4485	0,8828	109,52
0,4798	0,8887	111,09
0,6506	0,9067	117,92
0,876	0,9550	124,30
0,9380	0,9580	124,46
0,9642	0,9510	124,24
0,9913	0,9847	124,13
1,0000	1,0000	123,06

TABELA V. 59

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) e $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$ para o sistema n-Hexano (1)/1-Butanol (2) a 348,15 K

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$
0,0990	5,55159	1,04636	1,222
0,1493	3,24276	1,08212	1,098
0,2353	2,65528	1,10198	0,879
0,3797	1,98651	1,2227	0,485
0,4485	1,76542	1,55078	0,283
0,4798	1,68302	1,55979	0,213
0,6306	1,58198	1,70408	-0,210
0,8769	1,07663	3,76137	-1,251
0,9380	1,01098	7,13523	-1,950
0,9642	0,995385	9,76404	-2,280
0,9915	1,00106	13,1913	-2,580

TABELA V.60

Fração molar do componente 1 na fase líquida (x_1), G^E experimental (G^E_{exp}) e G^E calculado (G^E_{Wilson}) para o sistema n-Hexano (1) / 1 - Butanol (2) a 348,15 K

x_1	G^E_{exp} J mol^{-1}	G^E_{Wilson} J mol^{-1}
0,0000	0	0
0,0990	481	435
0,1495	703	617
0,2353	880	871
0,3797	1115	1147
0,4485	1194	1214
0,4798	1186	1231
0,6506	1160	1186
0,8769	660	608
0,9380	582	541
0,9642	223	206
0,9913	65	53
1,0000	0	0

$$D = \sum_i^n \left| \frac{G^E_{\text{Wilson}} - G^E_{\text{exp}}}{G^E_{\text{exp}}} \right| / n = 0,07$$

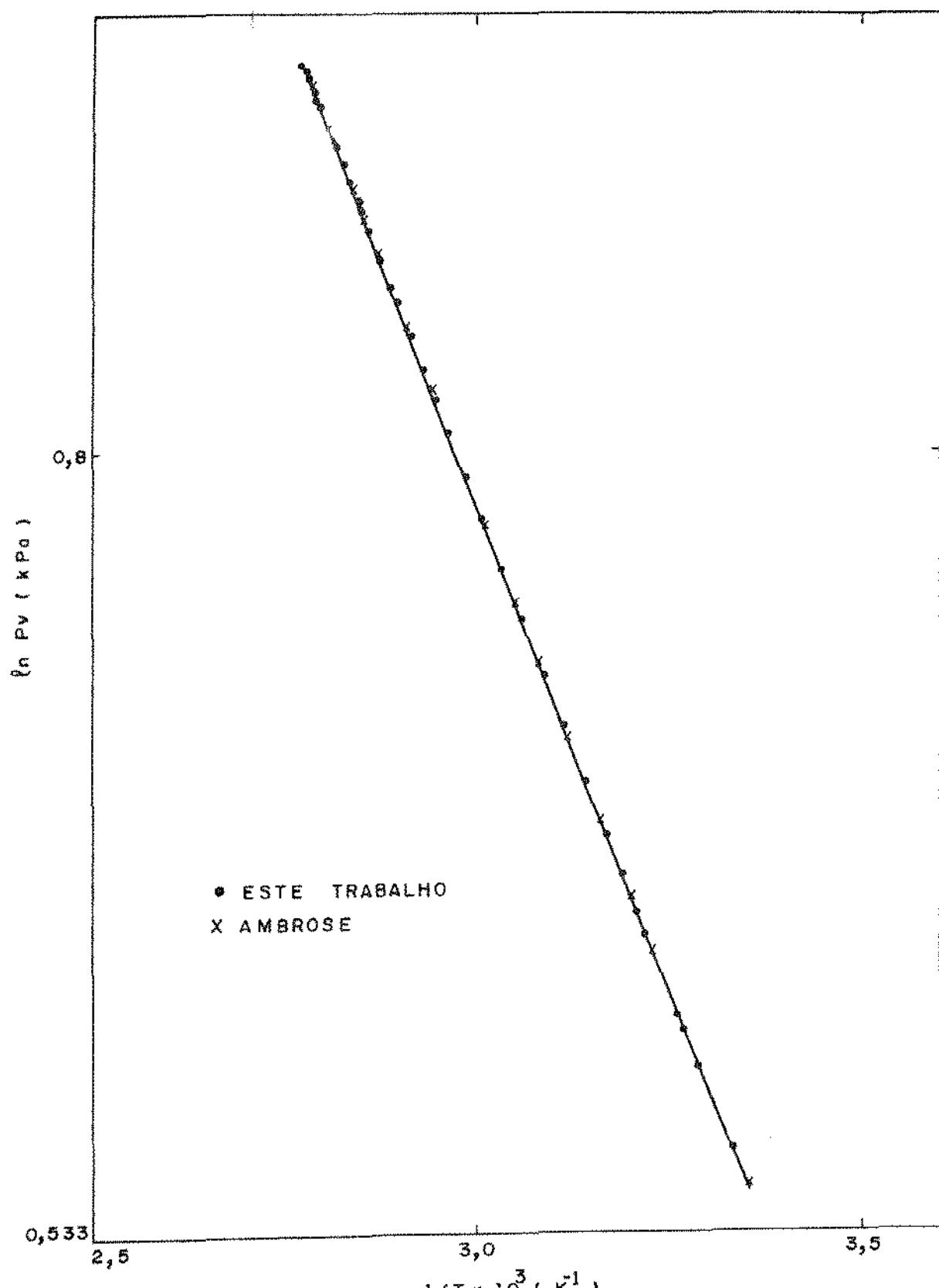


FIGURA V - 1

\ln DA PRESSÃO DE VAPOR DO ETANOL VERSUS $1/T$

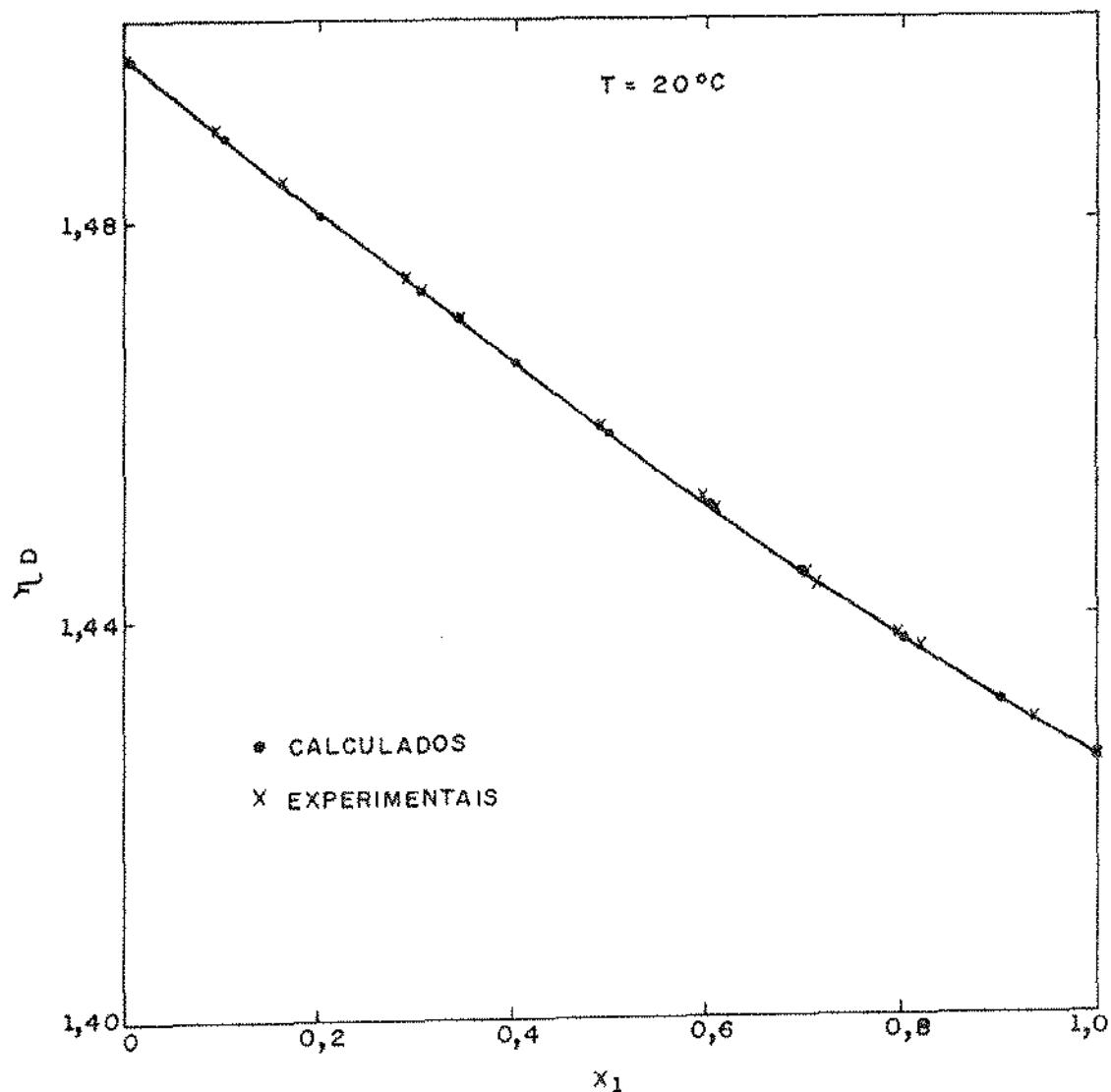


FIGURA V - 2
ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n_D) VS x_1
SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

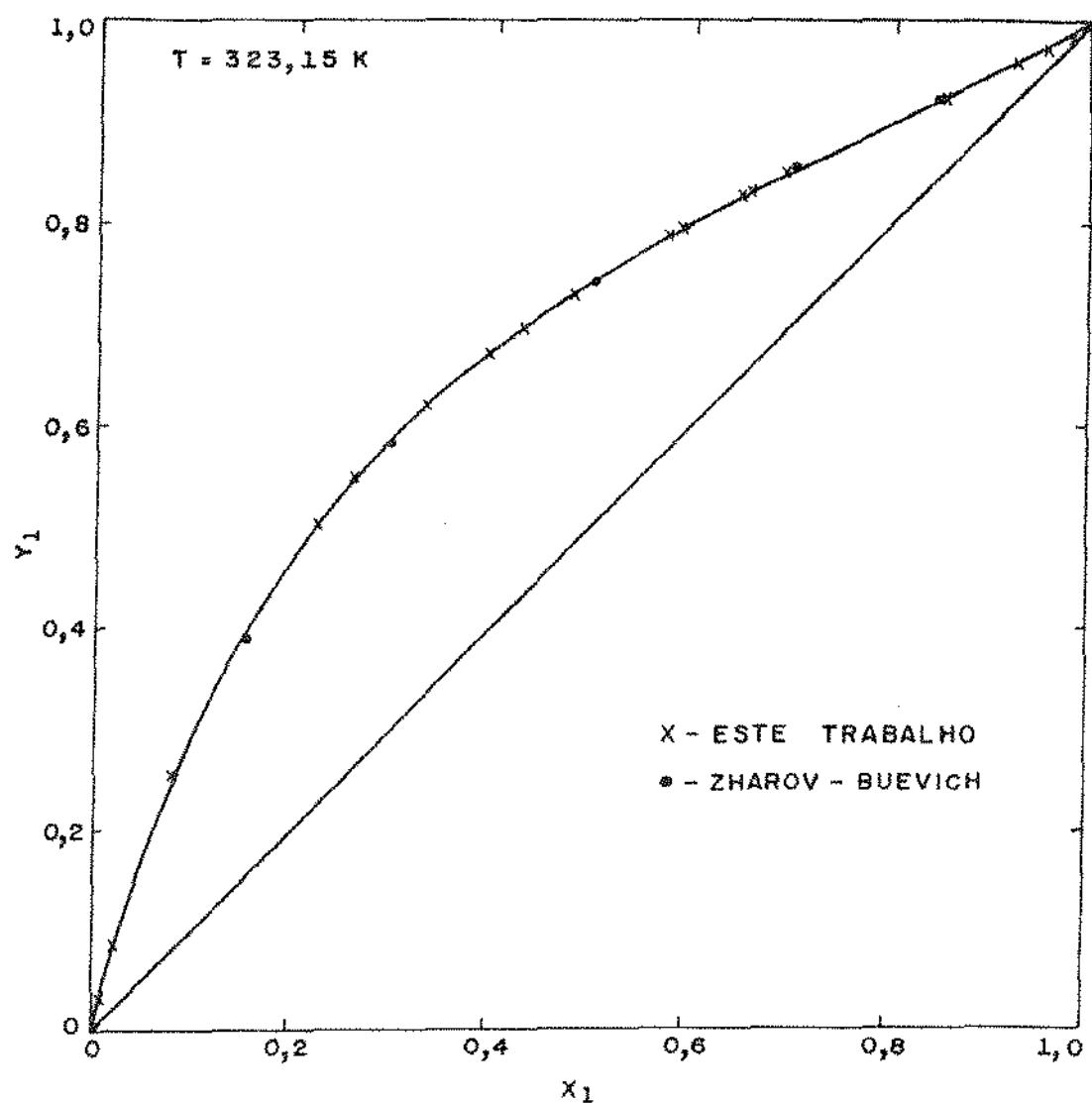


FIGURA V - 3
 Y_1 VS X_1
SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

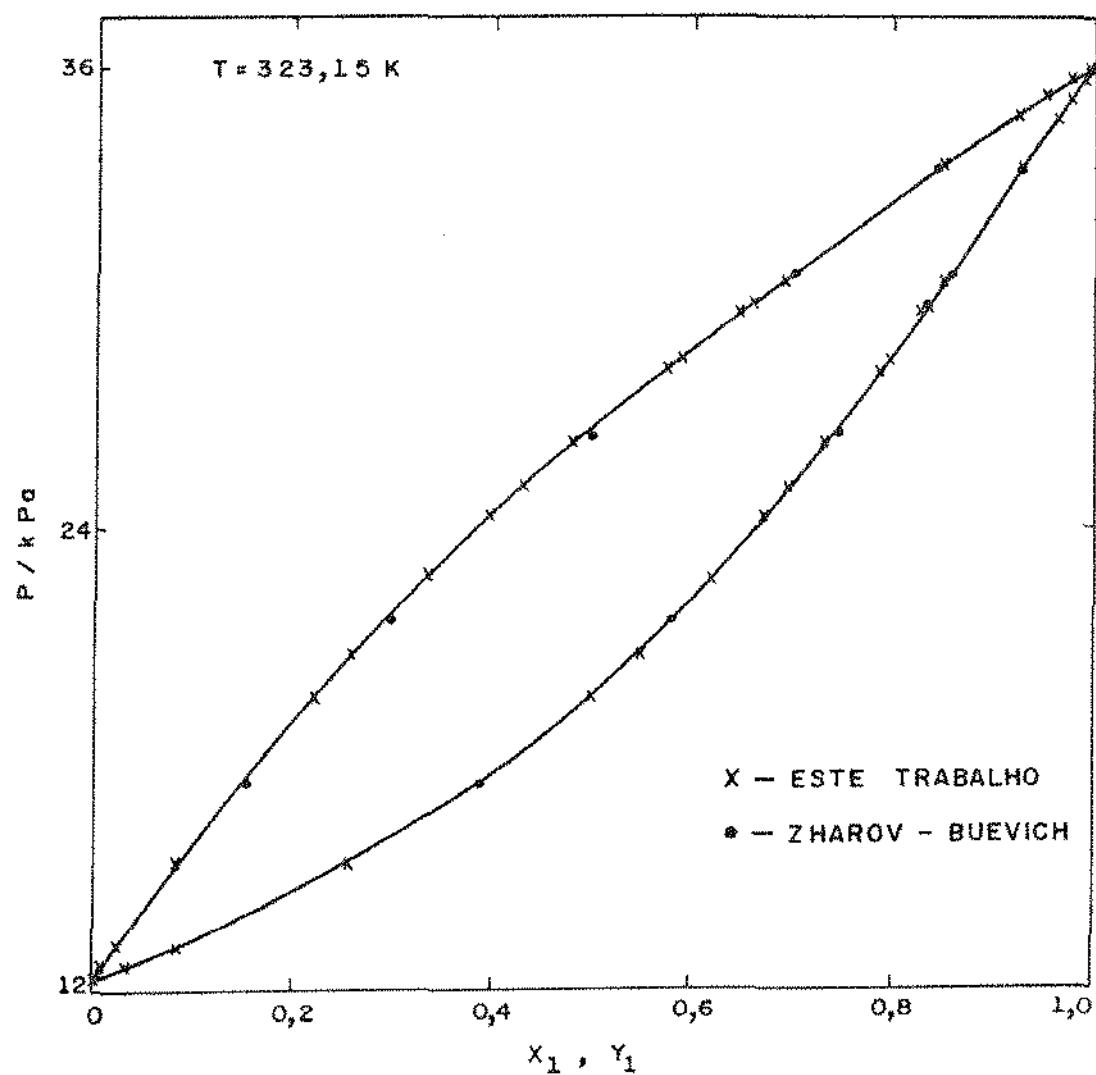


FIGURA V - 4
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

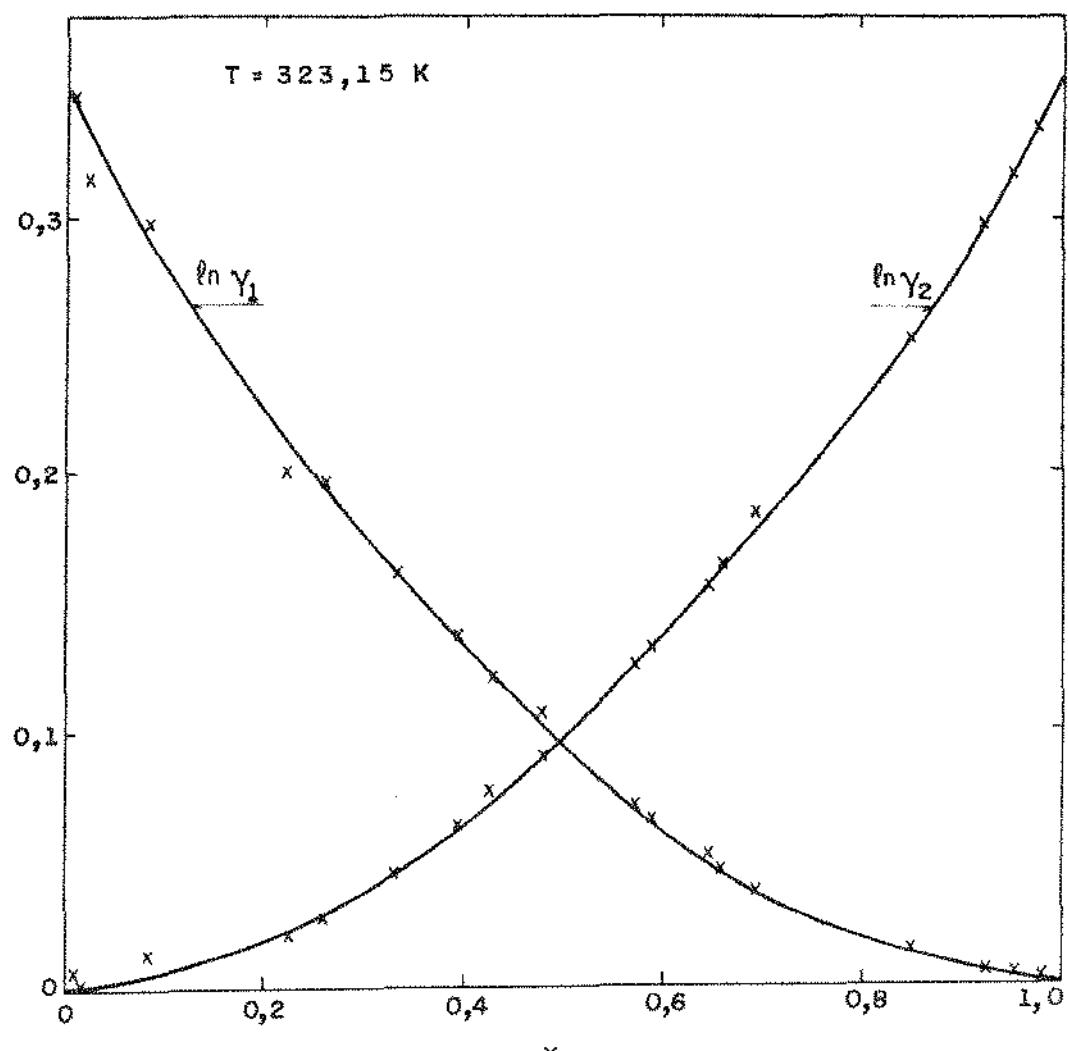


FIGURA V - 5
 $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ VS x_1
 SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

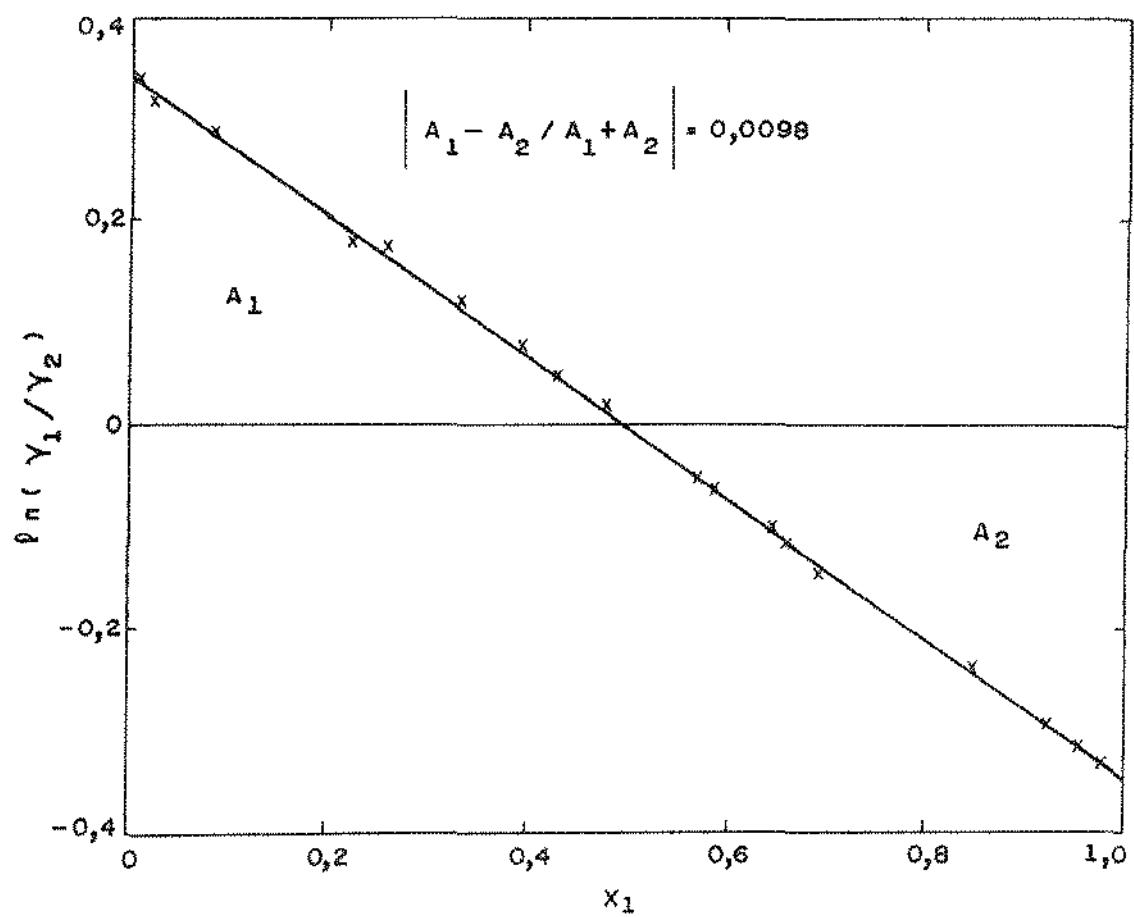


FIGURA V - 6
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS x_1
 SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

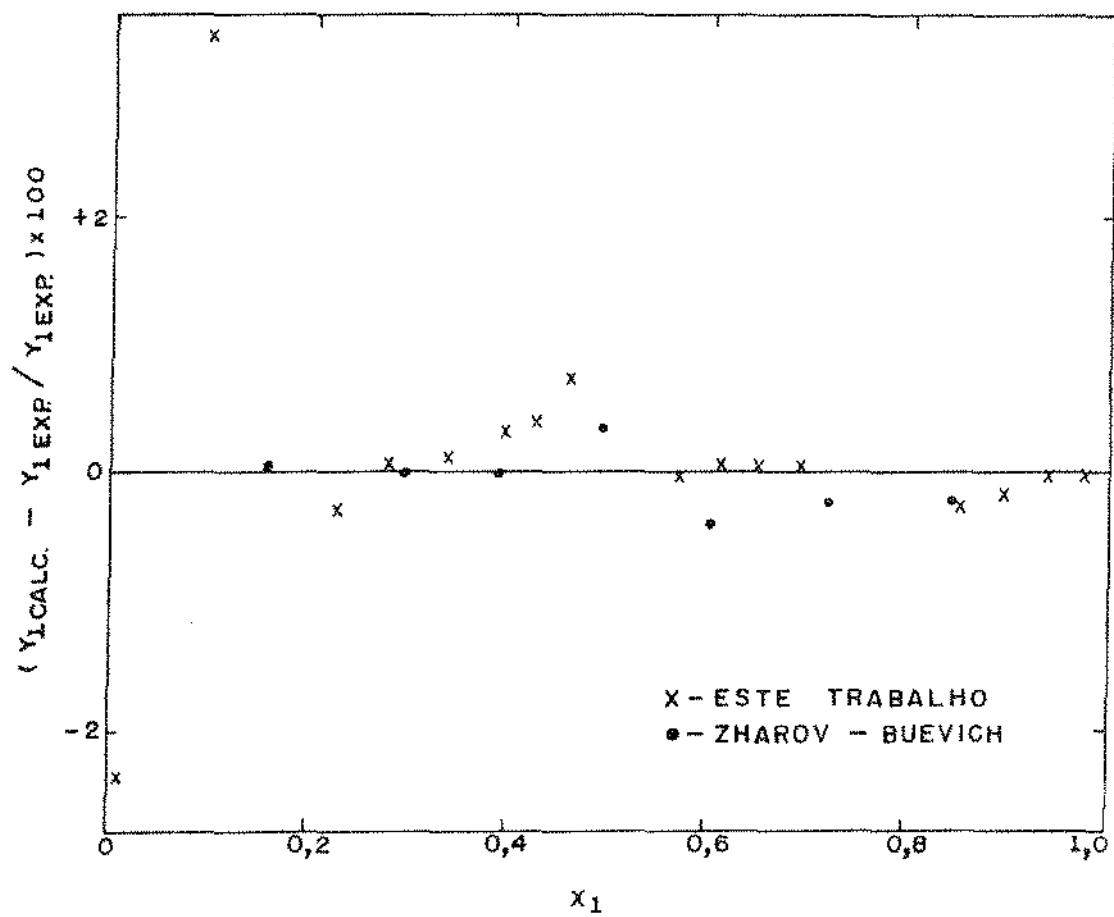


FIGURA V - 7
DESVIO PERCENTUAL EM Y₁ VS X₁
SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

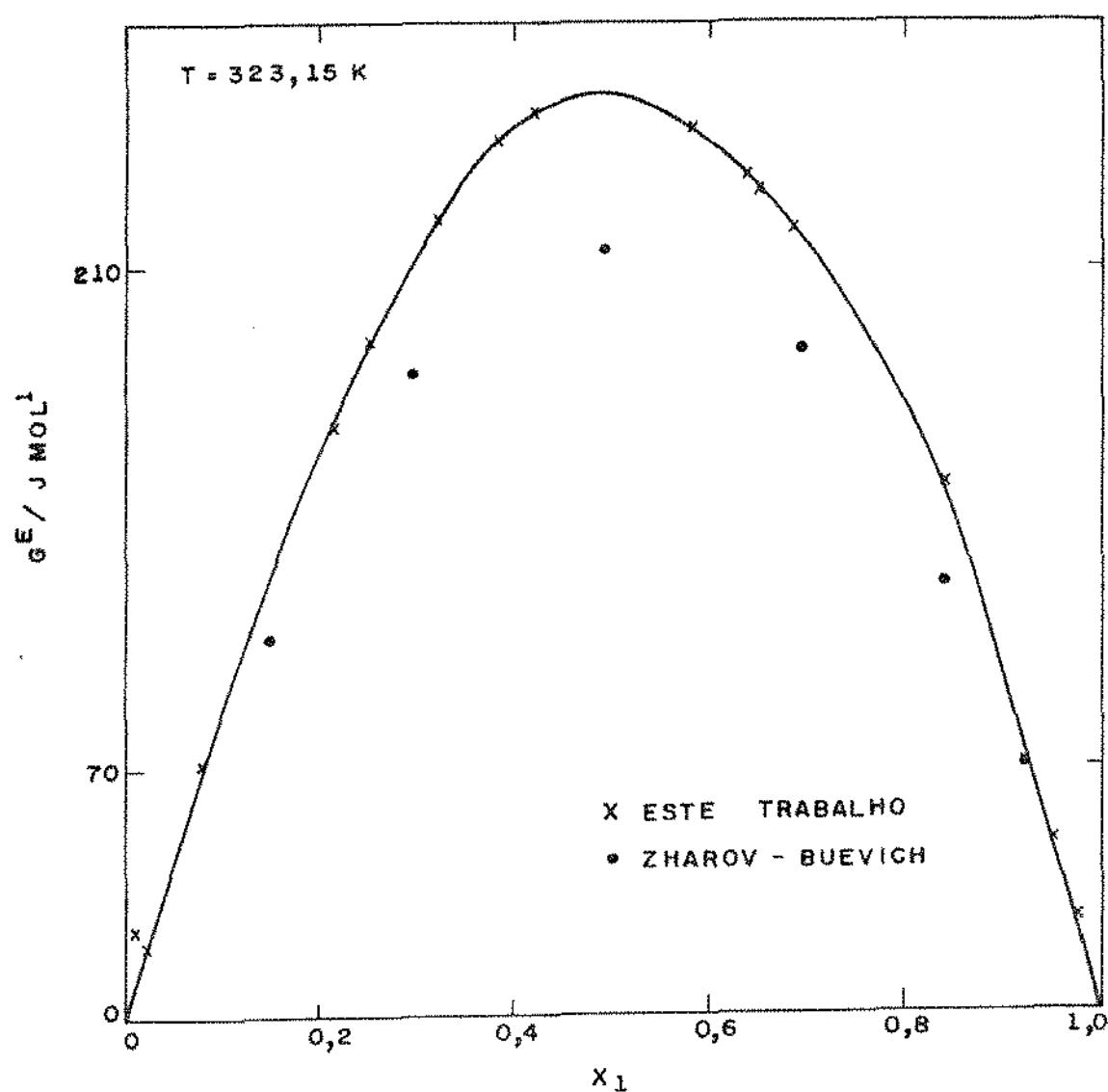


FIGURA V - 8

EXCESSO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G^E) VS x_1
SISTEMA CICLOHEXANO (1) / TOLUENO (2)

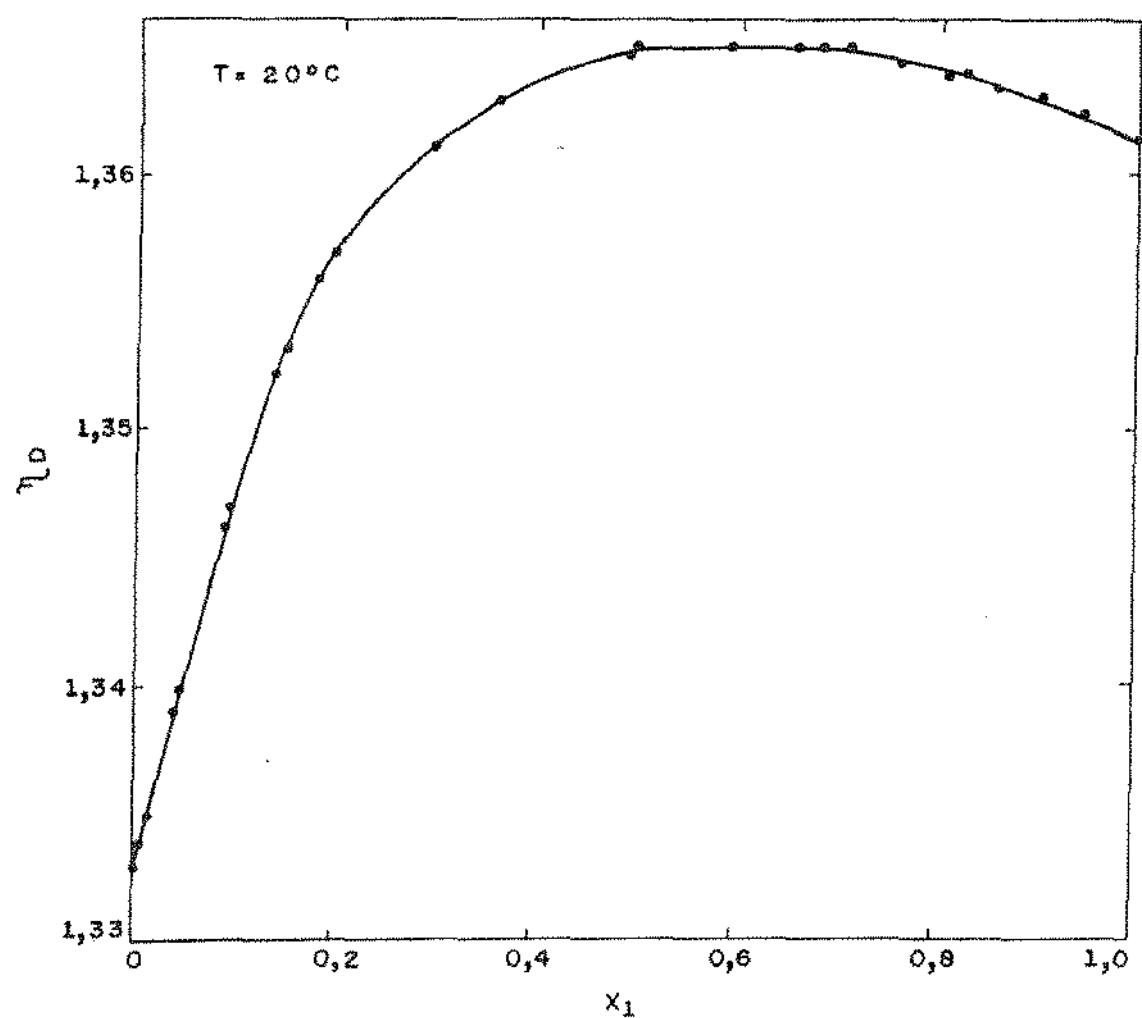


FIGURA V - 9
ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n_D) VS x_1
SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)

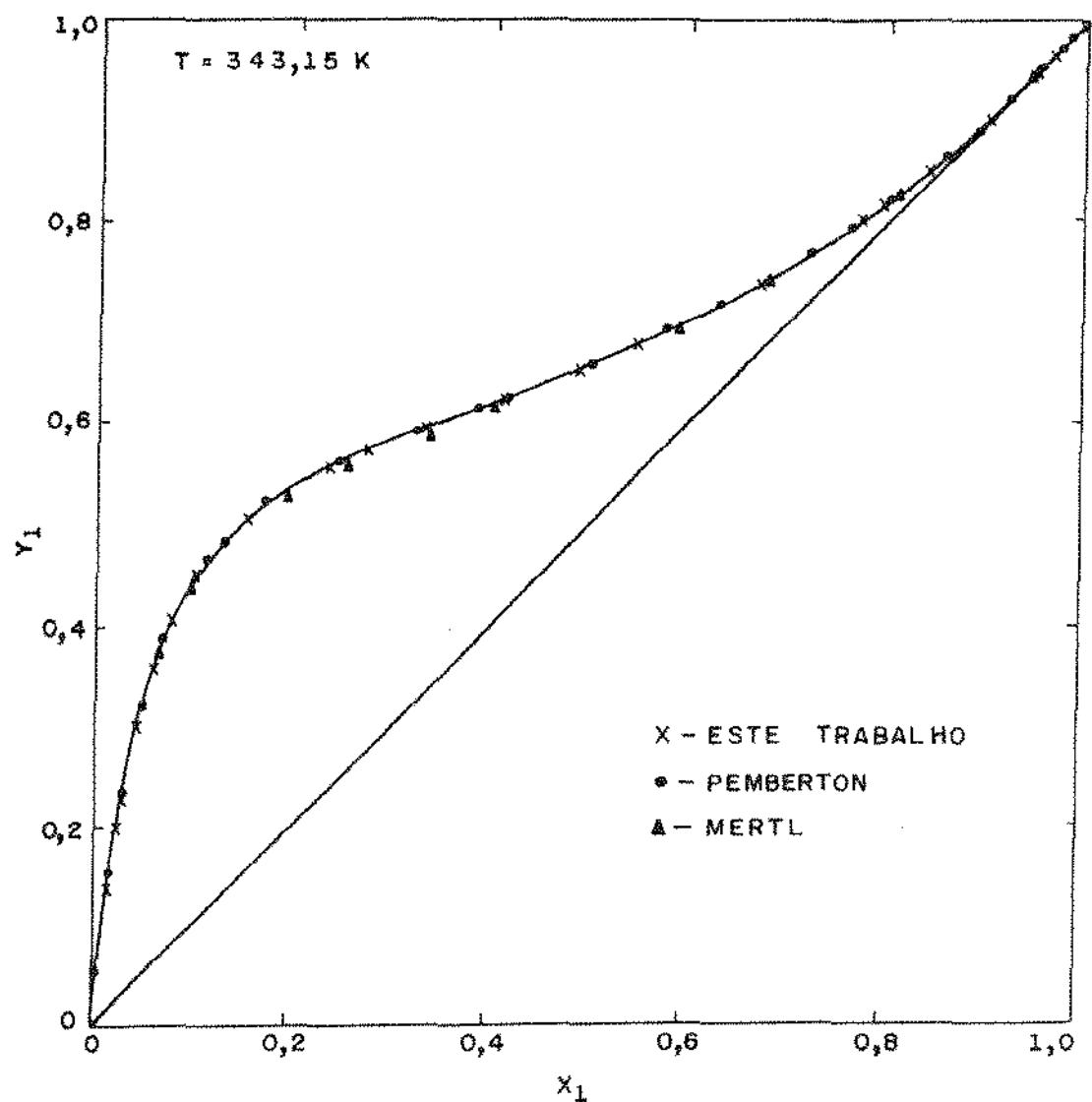


FIGURA V - 10
 Y_1 VS X_1
SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)

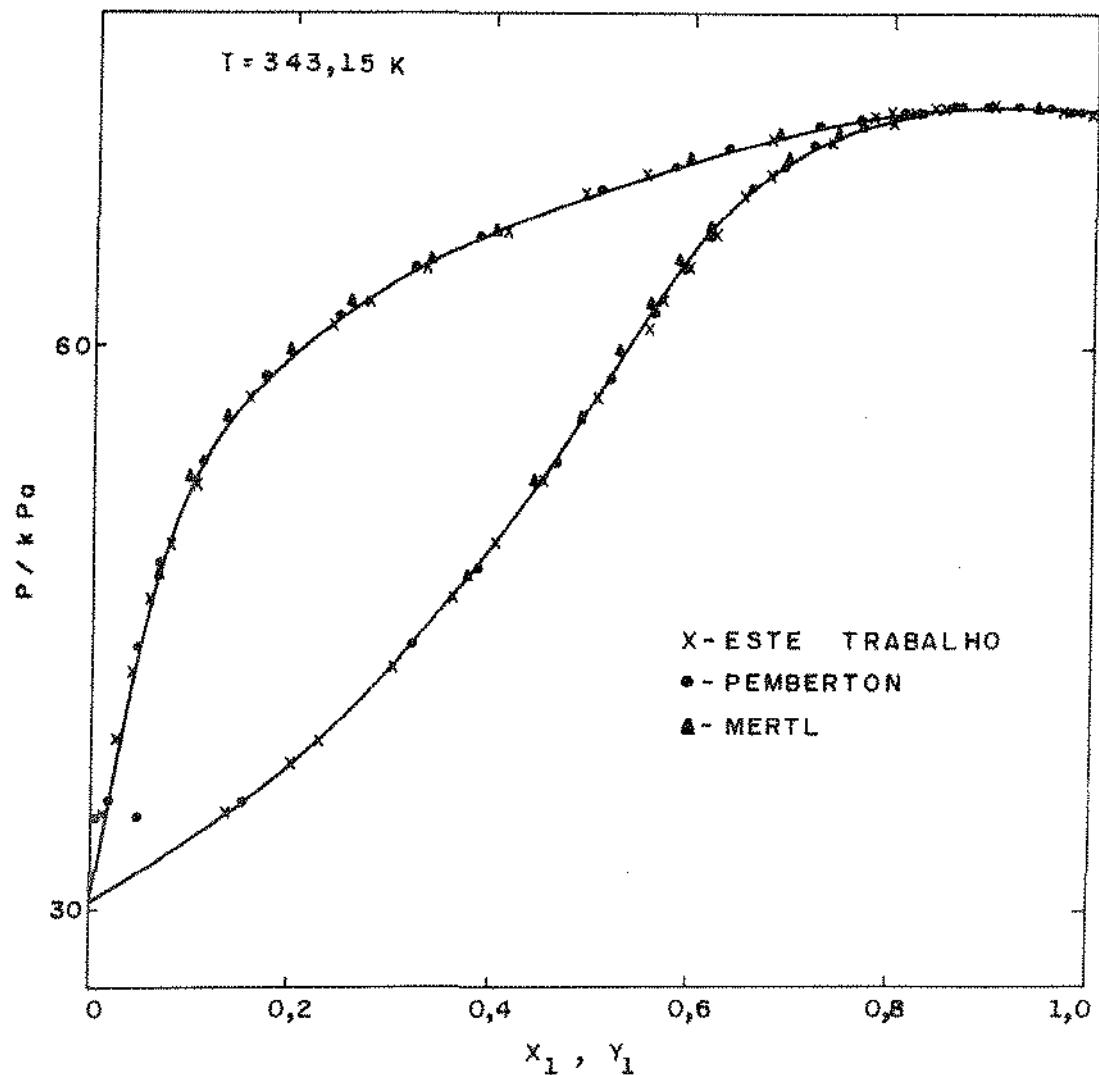


FIGURA V - 11
PRESSÃO VS X₁ e Y₁
SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)

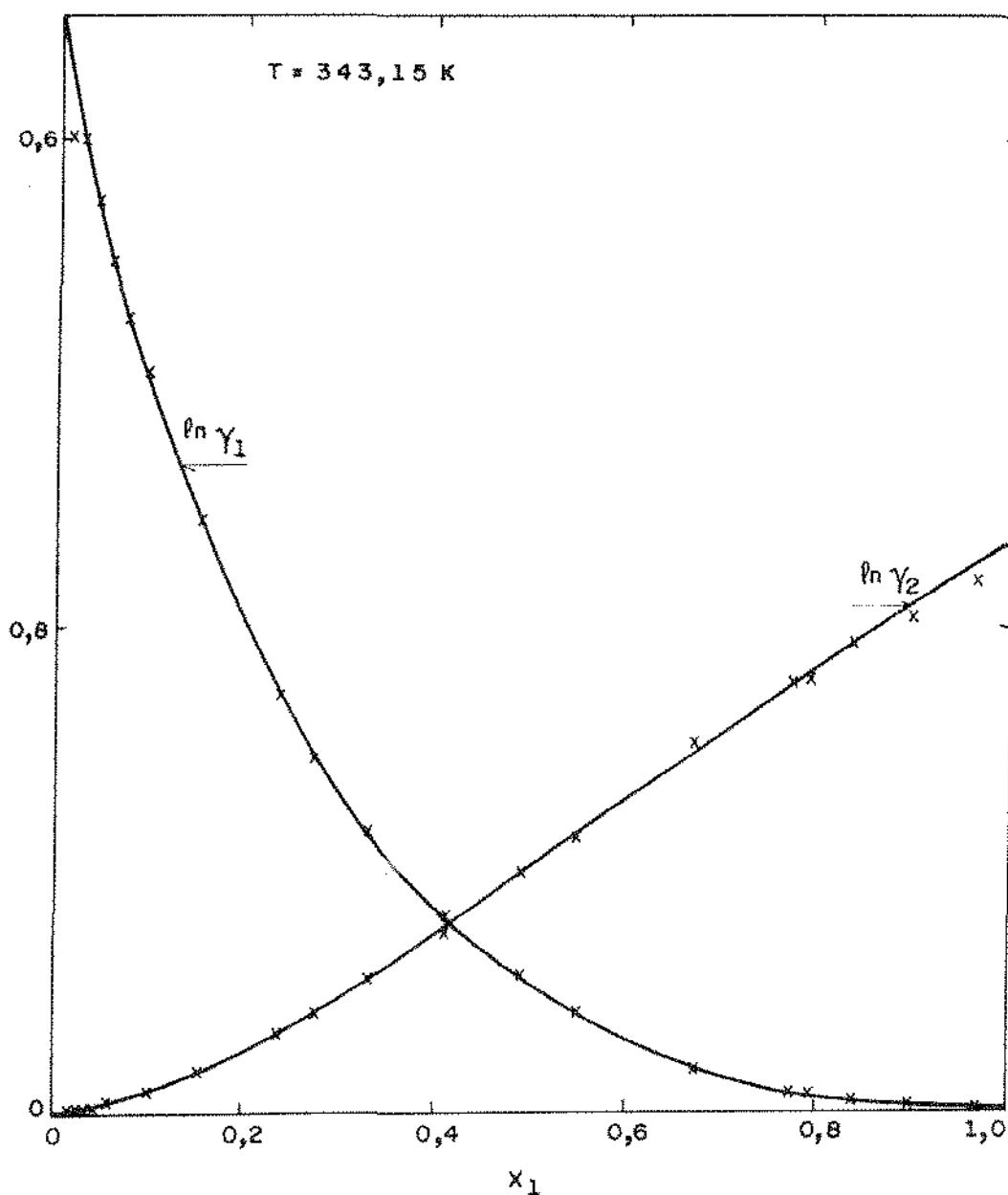


FIGURA V - 12
 $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ VS x_1
SISTEMA ETANOL (1) / AGUA (2)

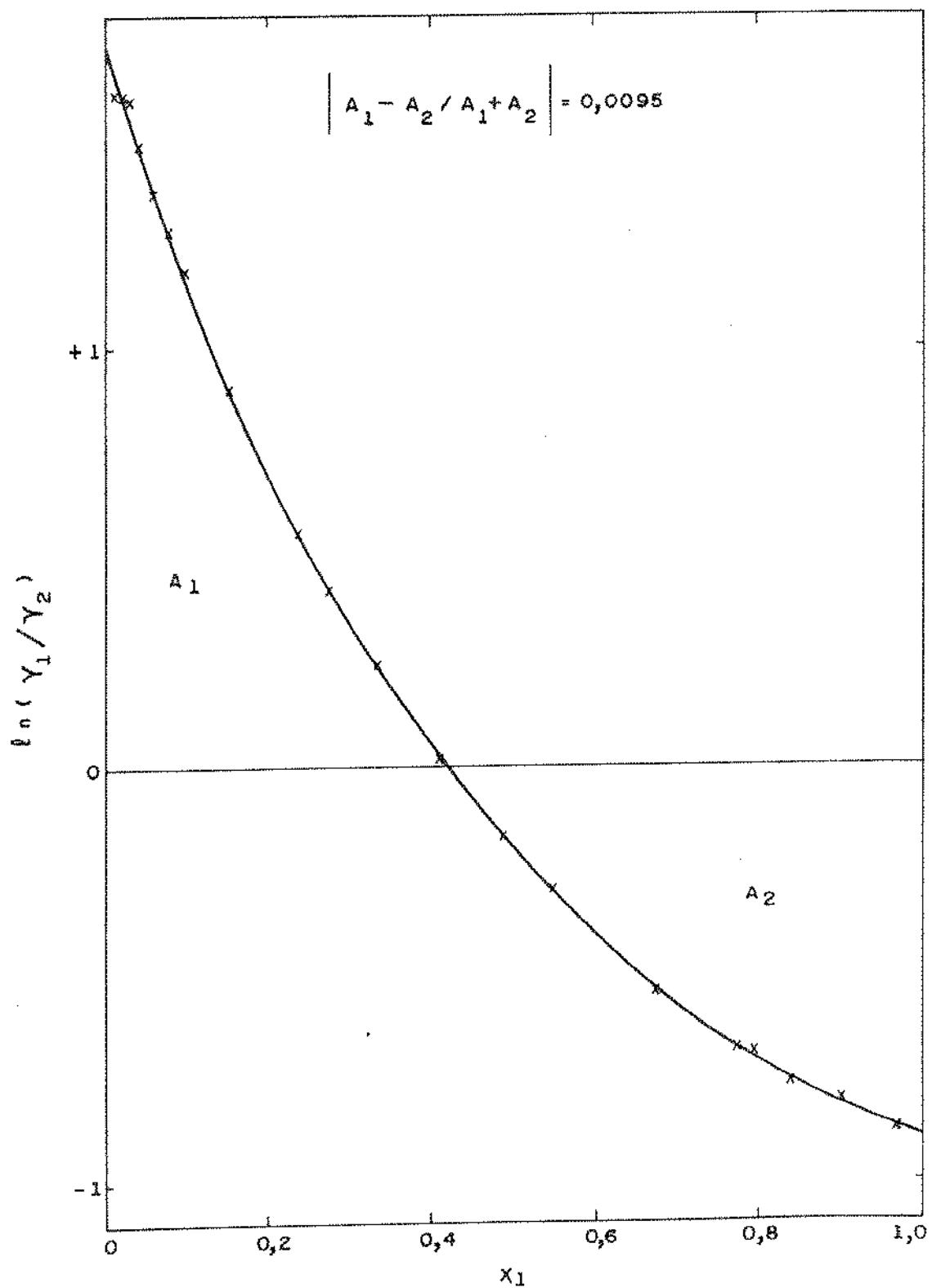


FIGURA V - 13
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS X_1
 SISTEMA ETANOL (1) / AGUA (2)

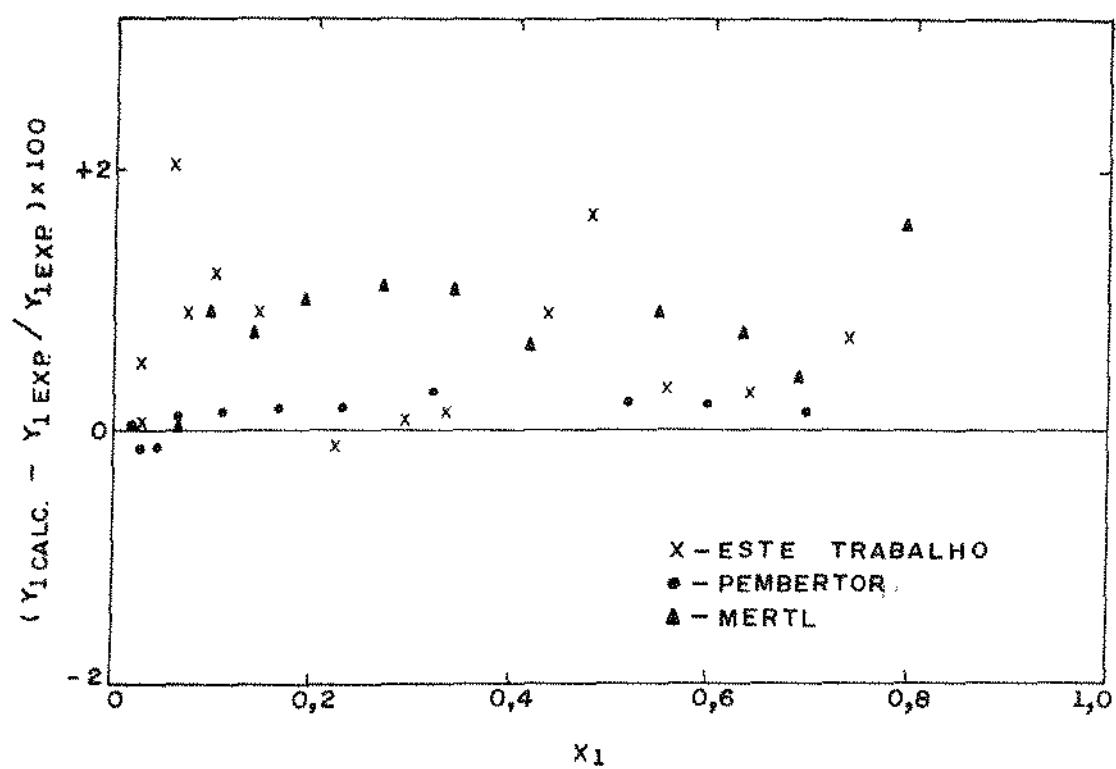


FIGURA V - 14

DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
 SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)

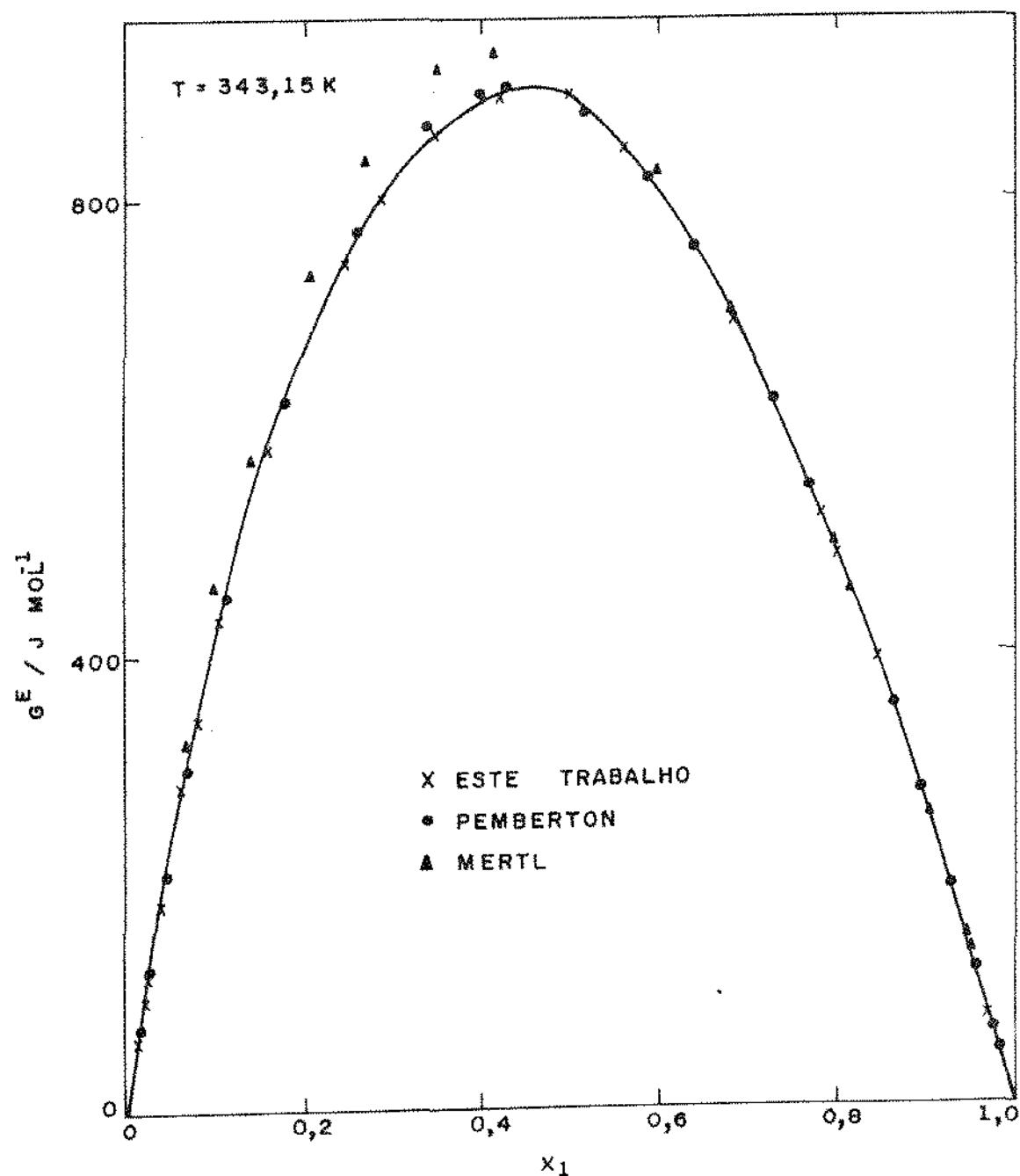


FIGURA V - 15

EXCESSO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS (G^E) VS x_1
 SISTEMA ETANOL (1) / ÁGUA (2)

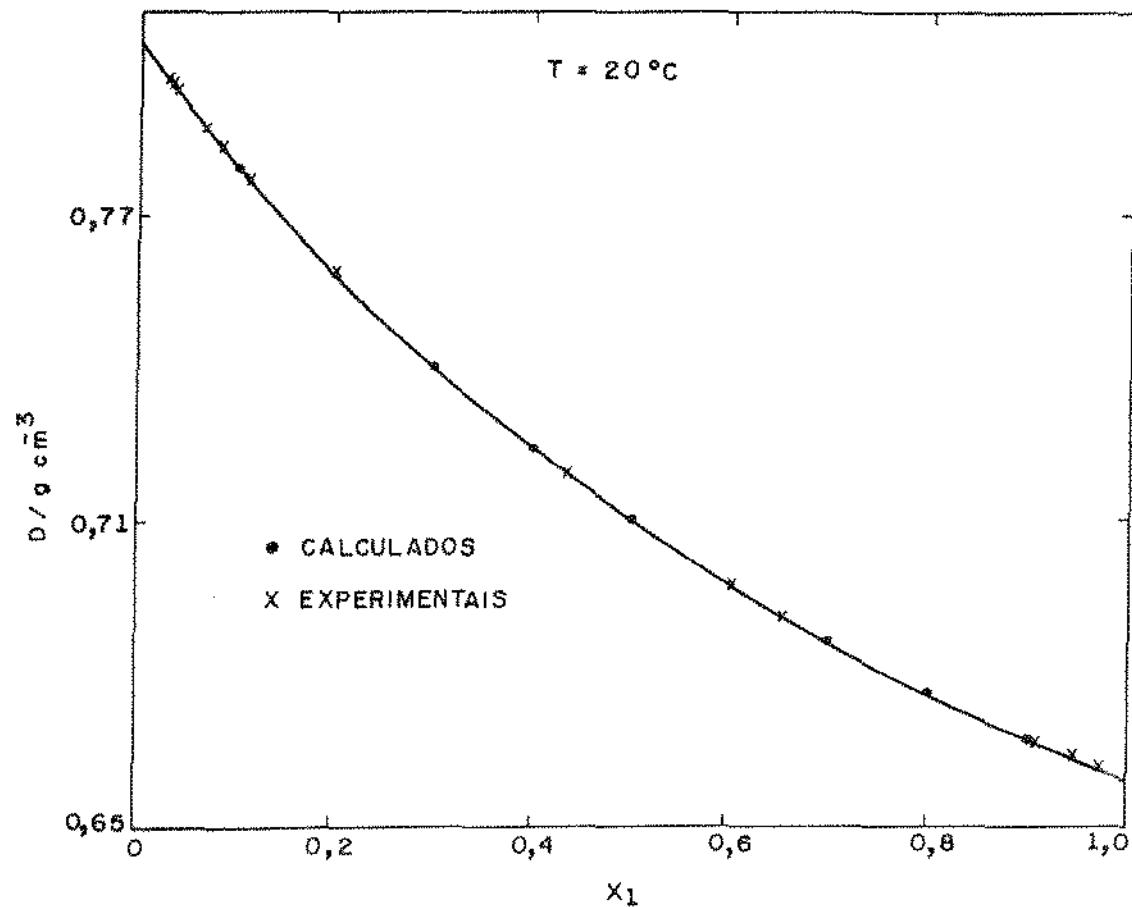


FIGURA V - 16
DENSIDADE (D) VS X_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1 - PROPANOL (2)

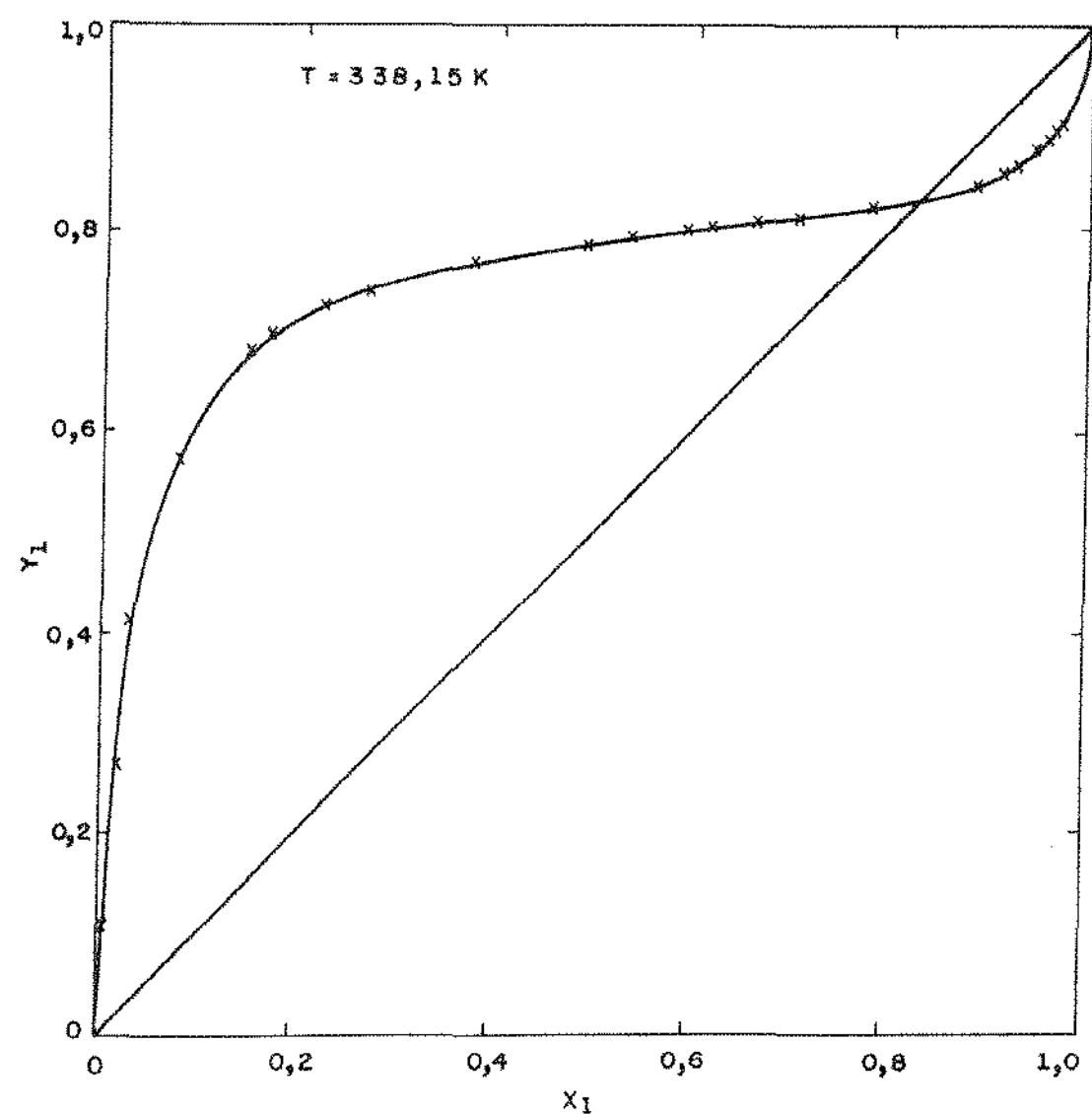


FIGURA V - 17

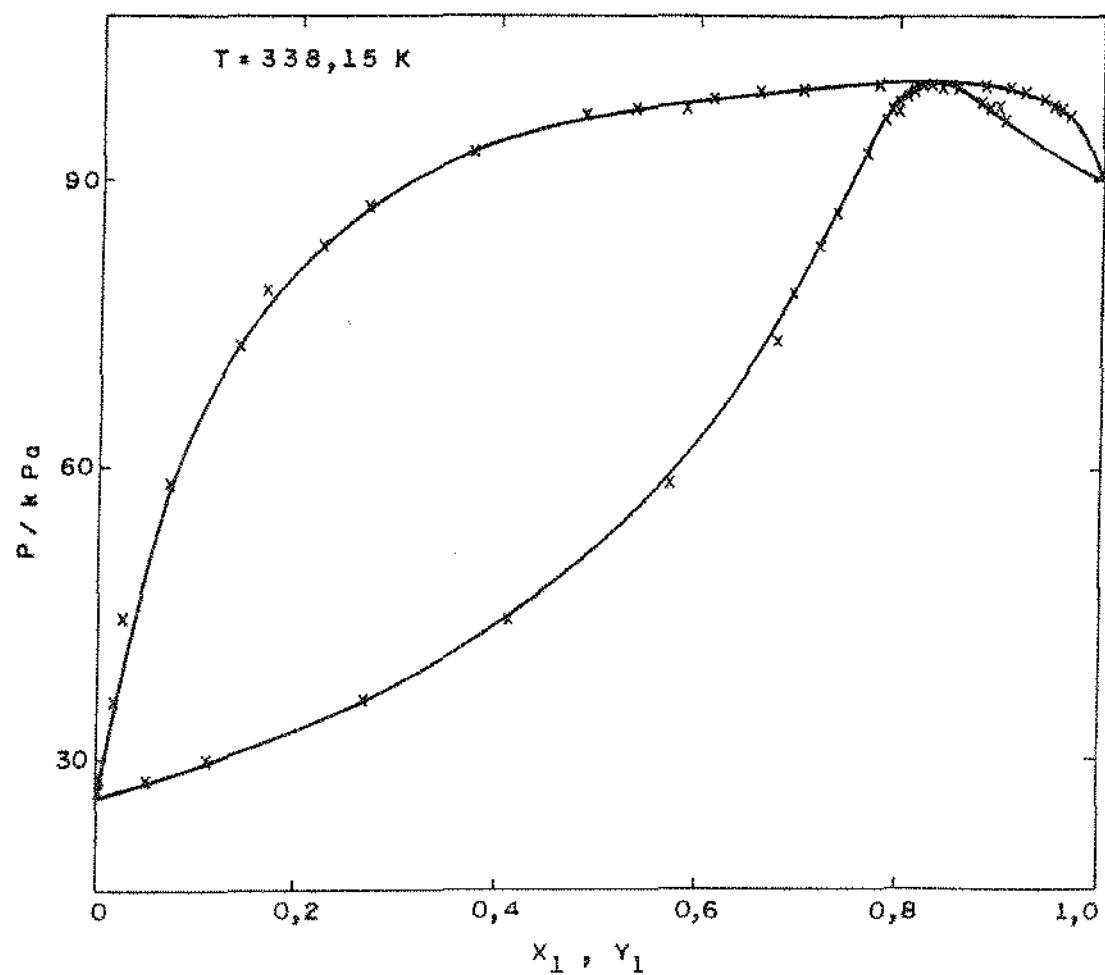


FIGURA V - 18
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n-HEXANO (1)/1-PROPANOL (2)

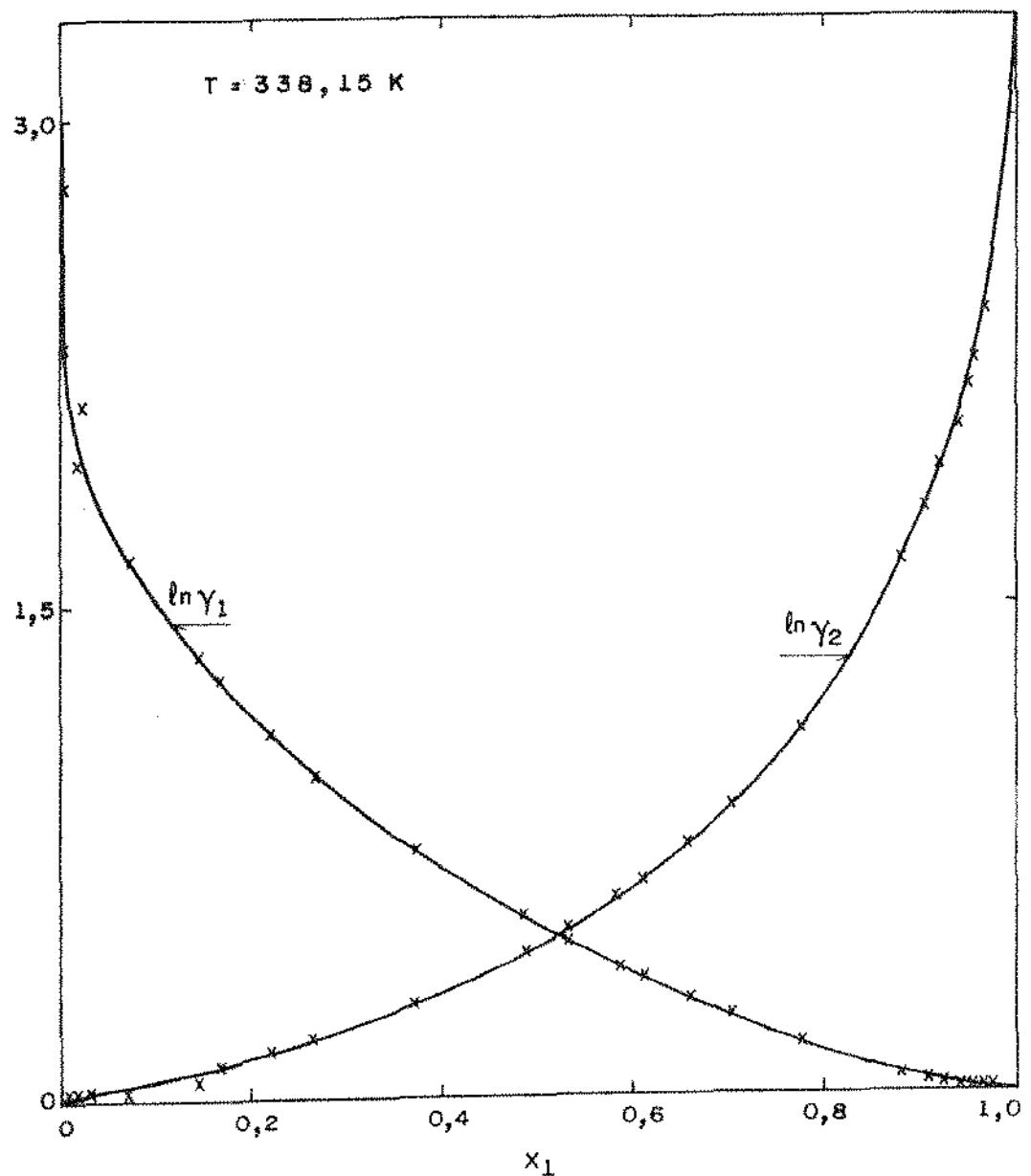


FIGURA V - 19
 $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ VS x_1
SISTEMA n-HEXANO (1)/1-PROPANOL (2)

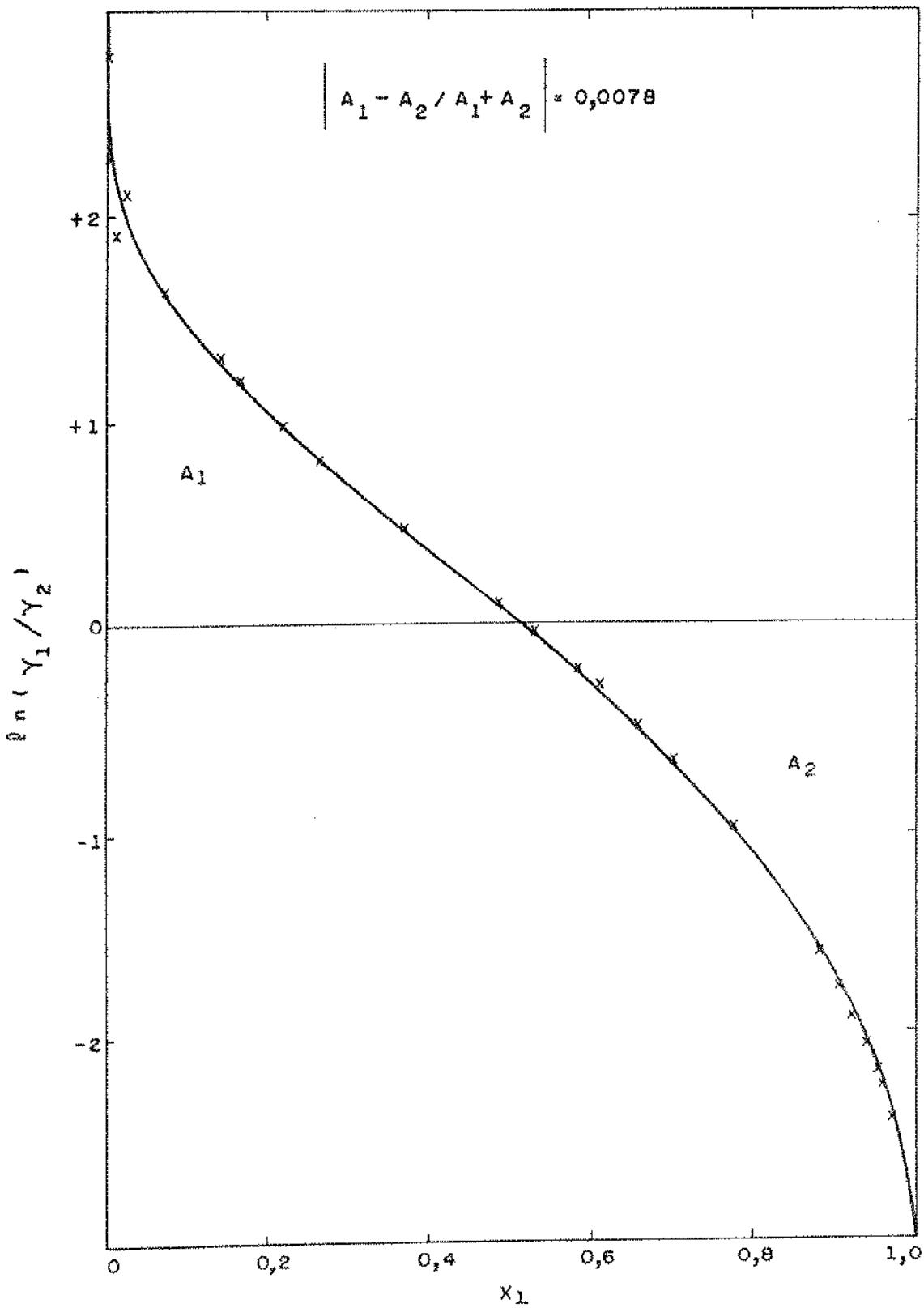


FIGURA V - 20
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS X_1
 SISTEMA n-HEXANO (1)/1-PROPANOL (2)

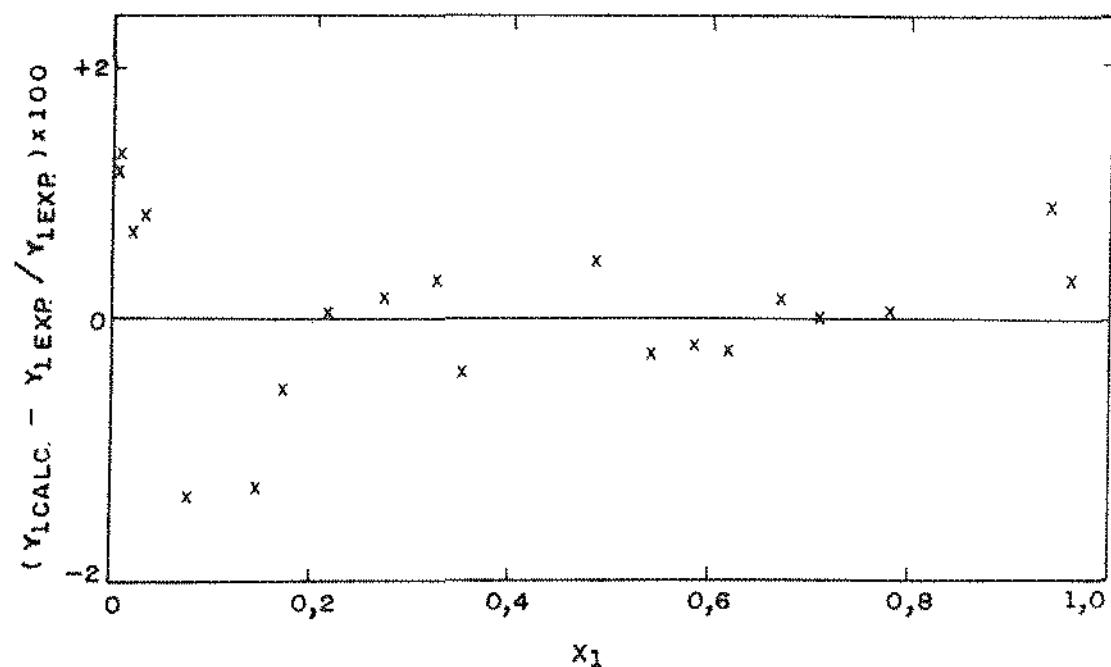


FIGURA V - 21
DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

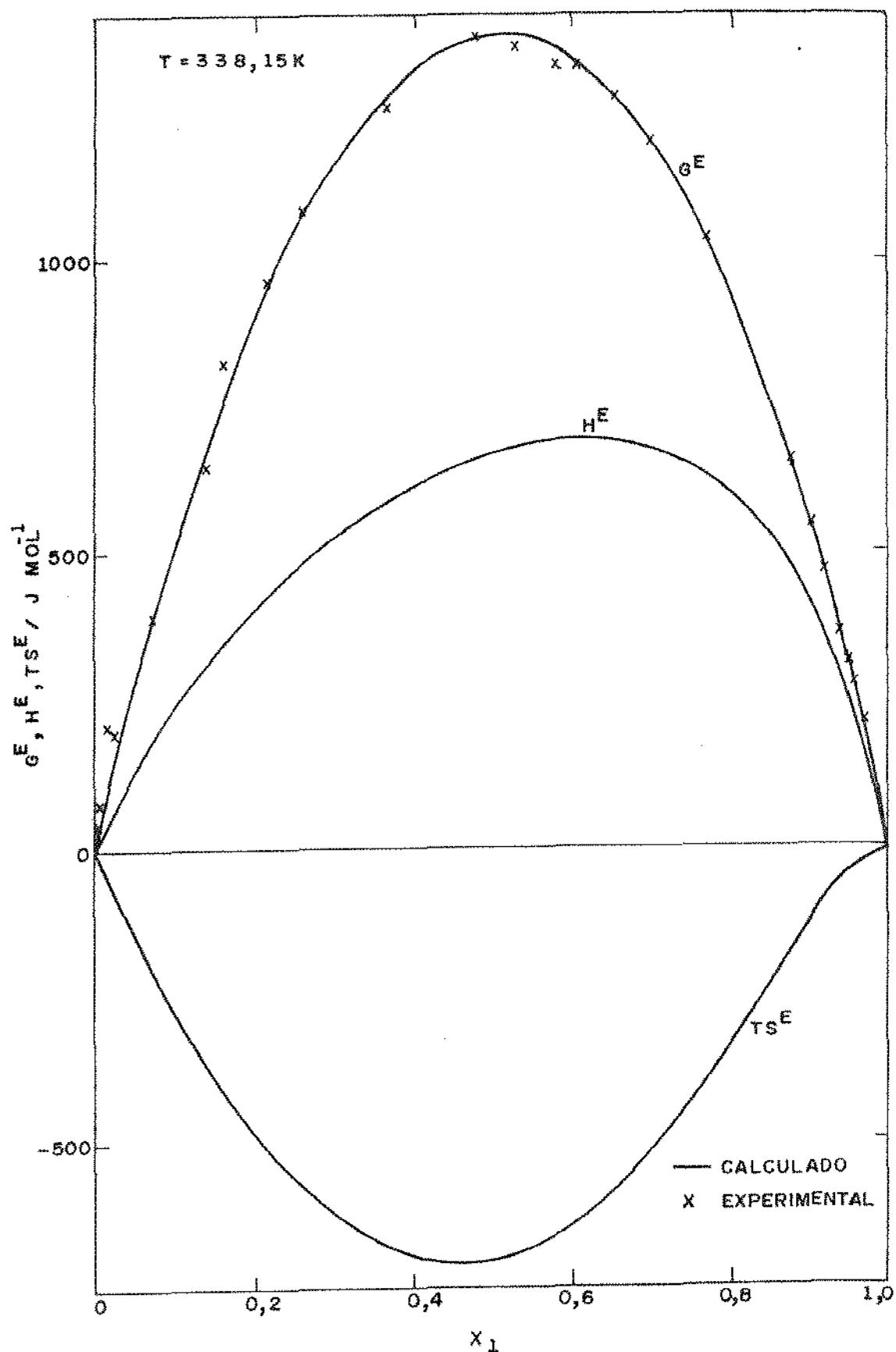


FIGURA V - 22

GRANDEZAS EXCESSO (G^E, H^E, TS^E) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS x_1

SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

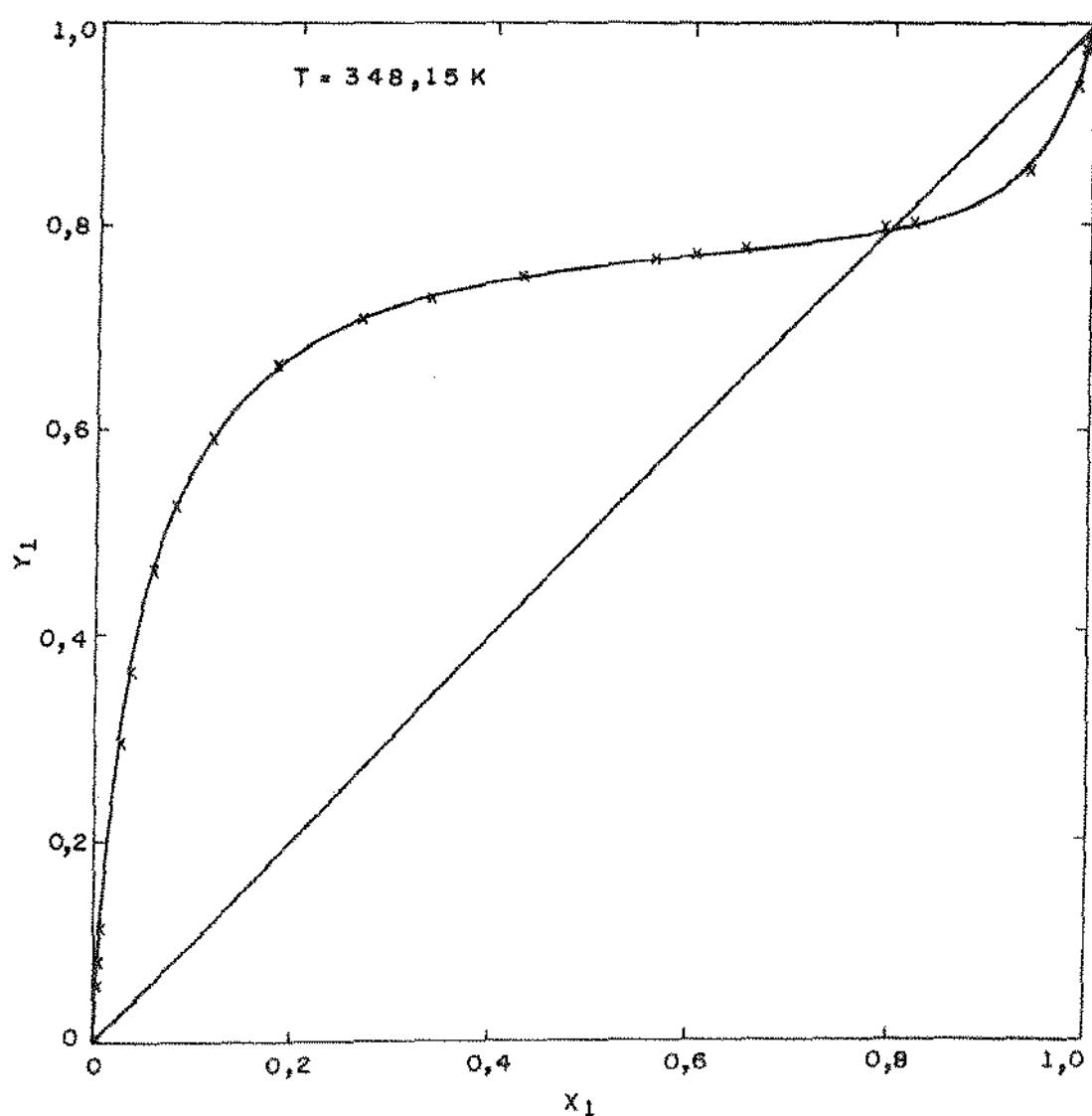


FIGURA V - 23
 Y_1 VS X_1
SISTEMA *n*-HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

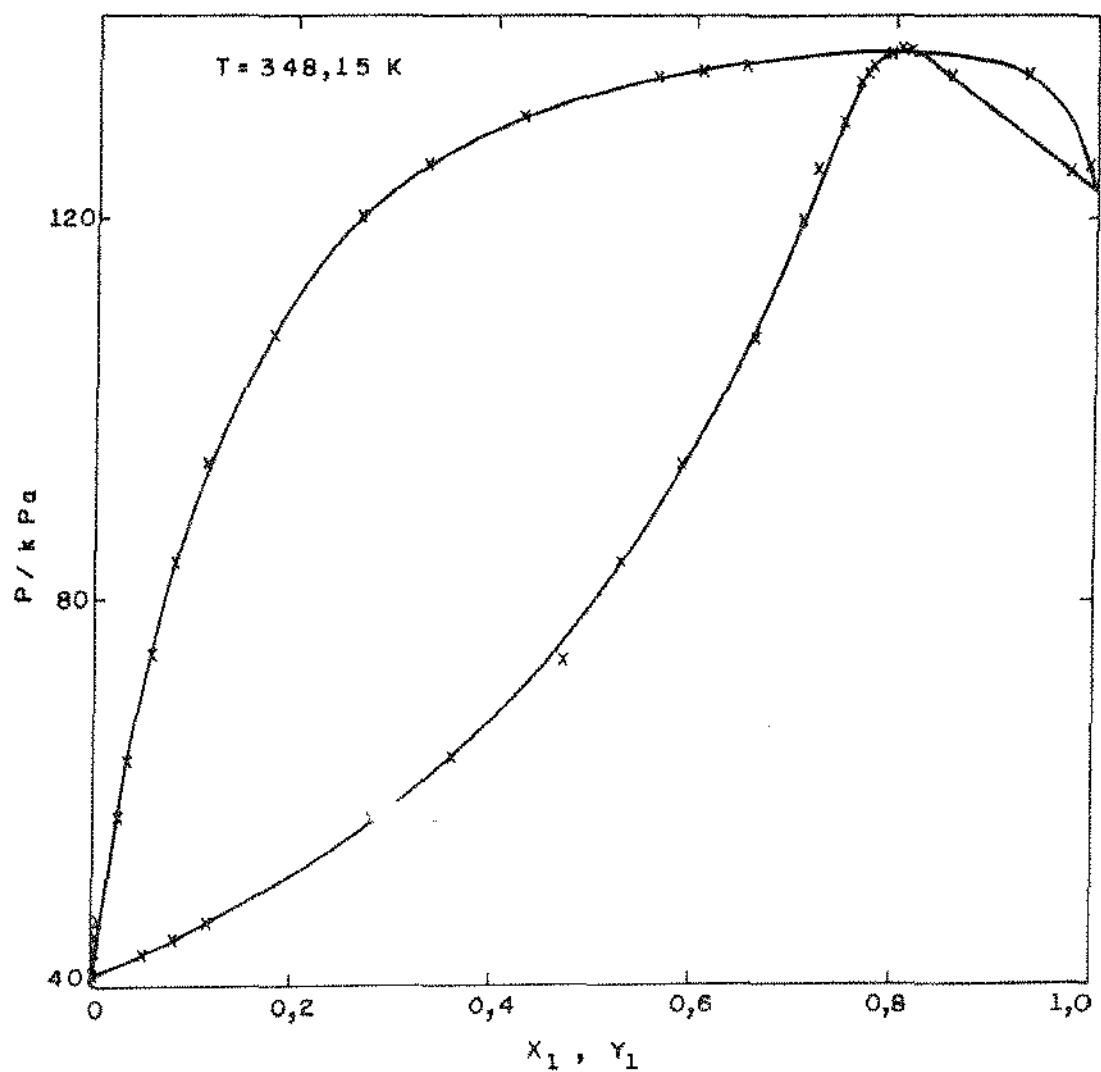


FIGURA V - 24
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

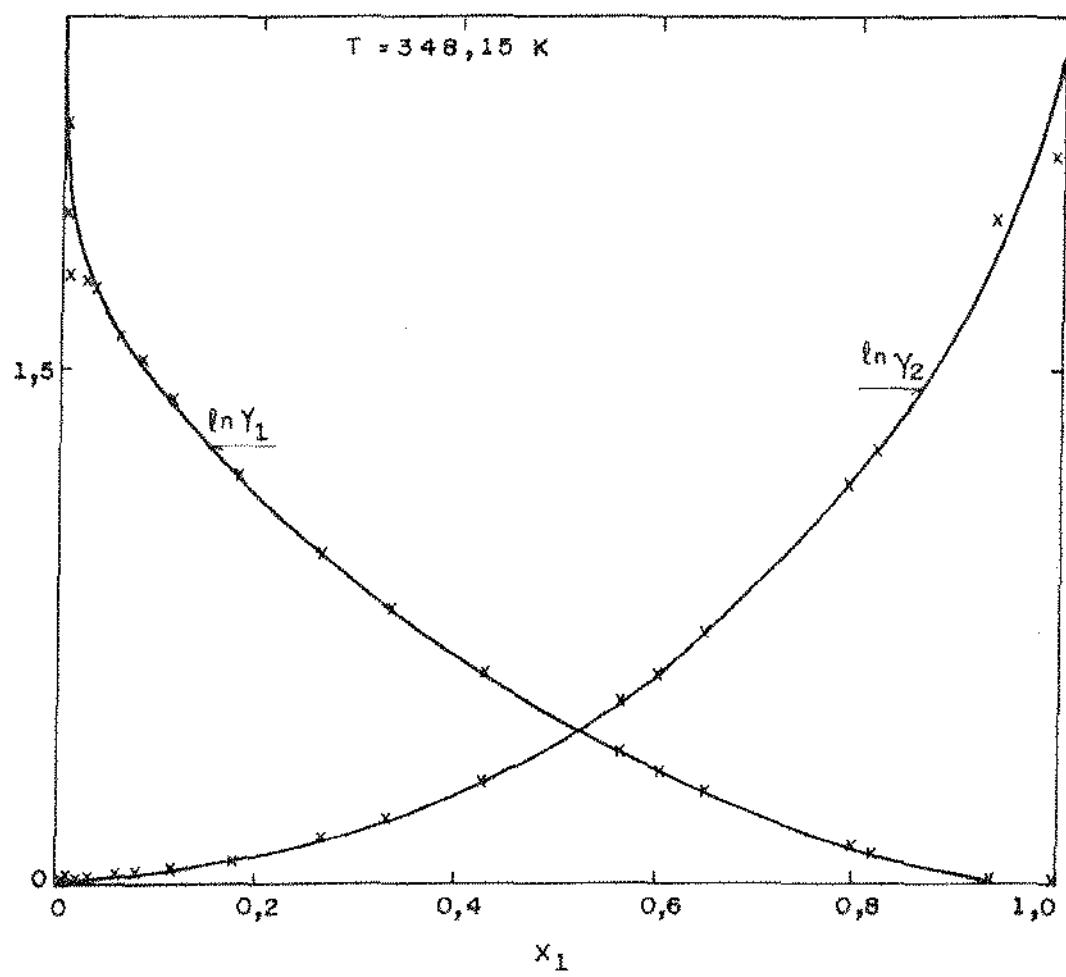


FIGURA V - 25
 $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ VS x_1 .
SISTEMA n - HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

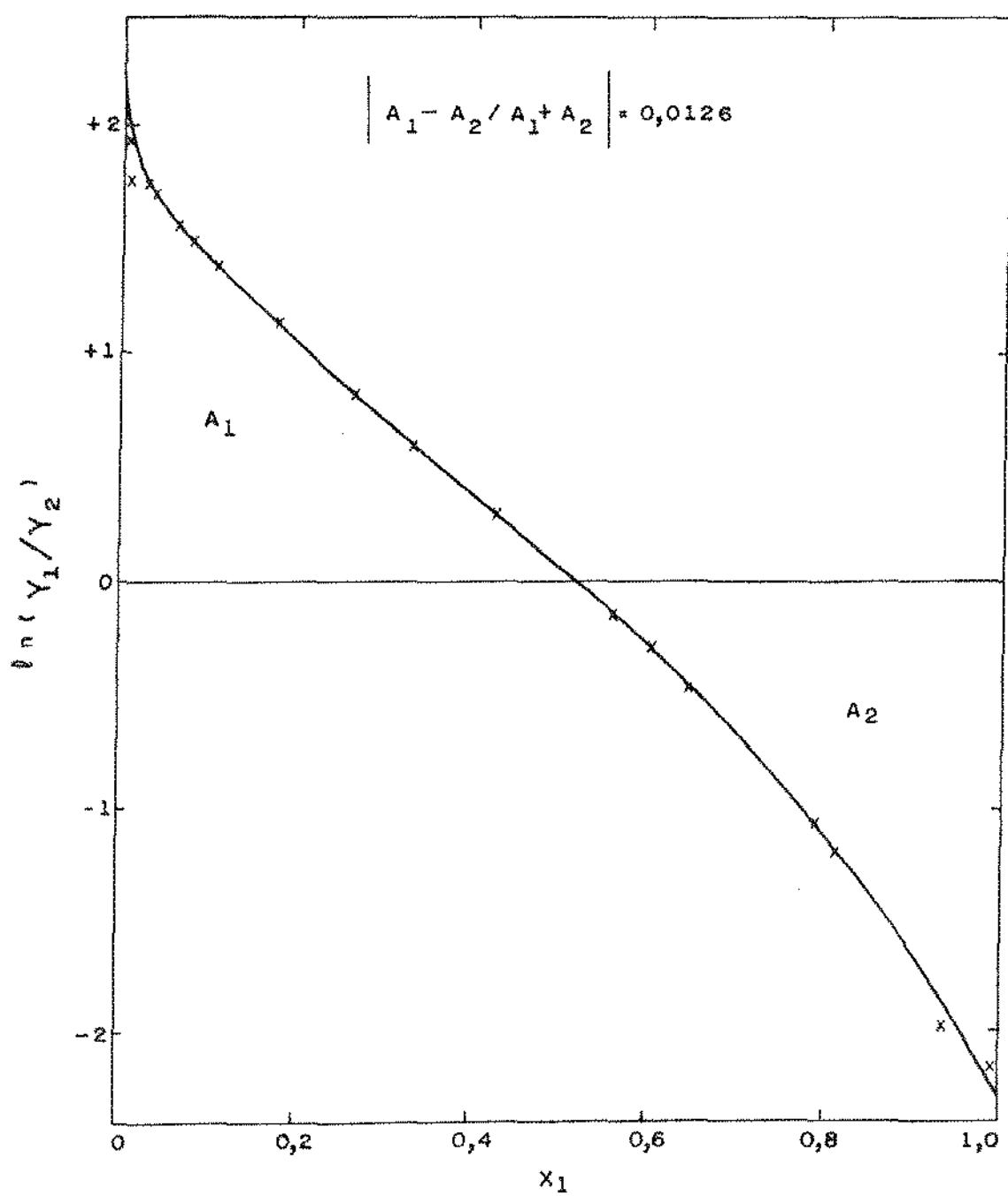


FIGURA V - 26
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS x_1
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - PROPANOL (2)

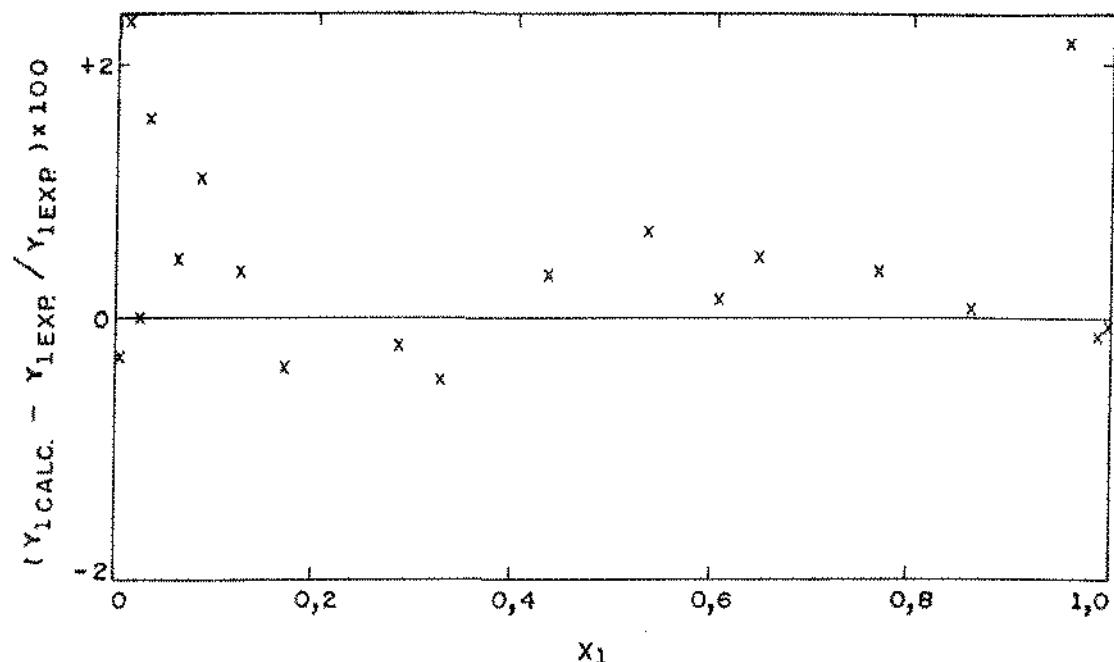


FIGURA V - 27
DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - PROPANOL (2)

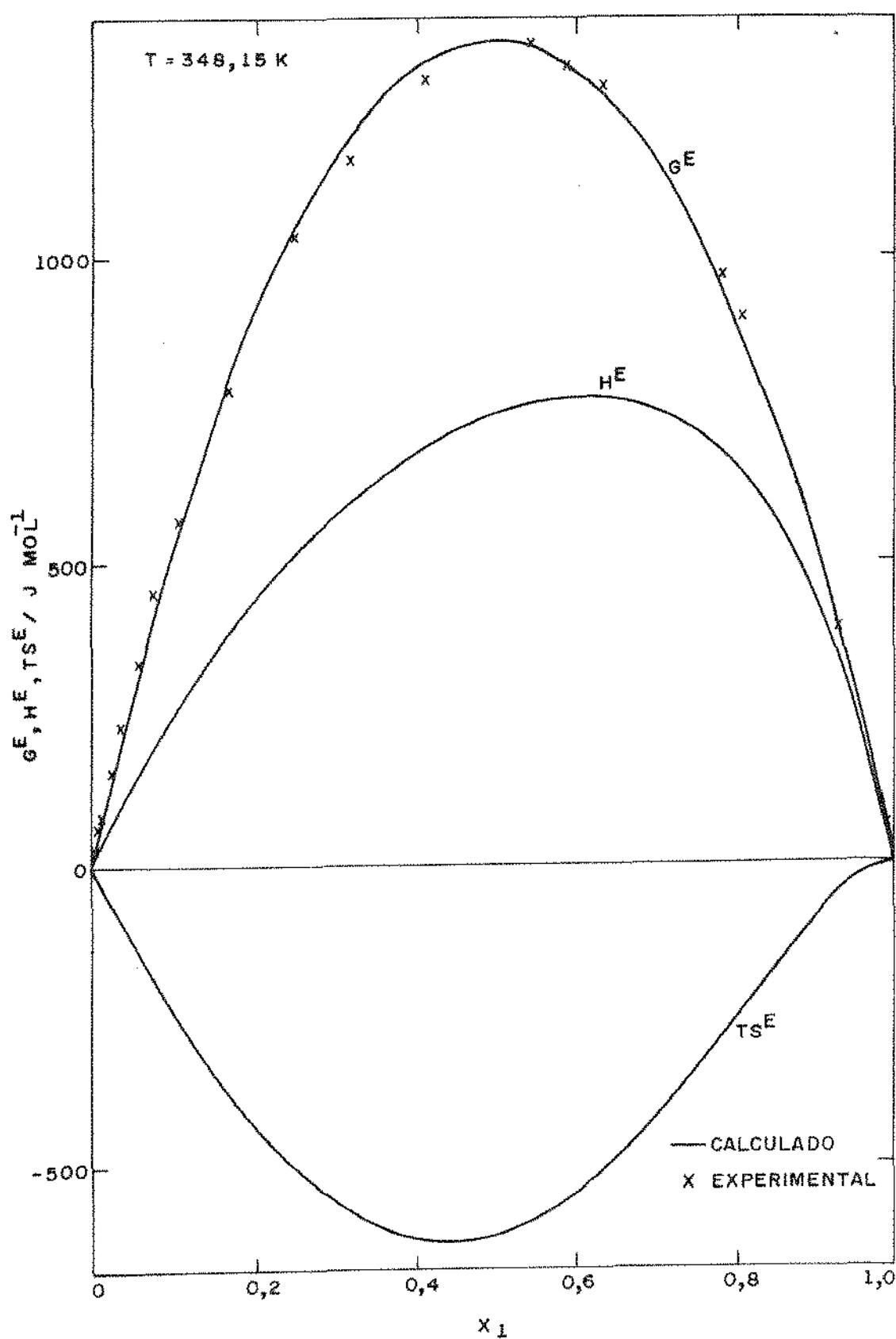


FIGURA V - 28

GRANDEZAS EXCESSO (G^E , H^E , TSE^E) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS x_1

SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

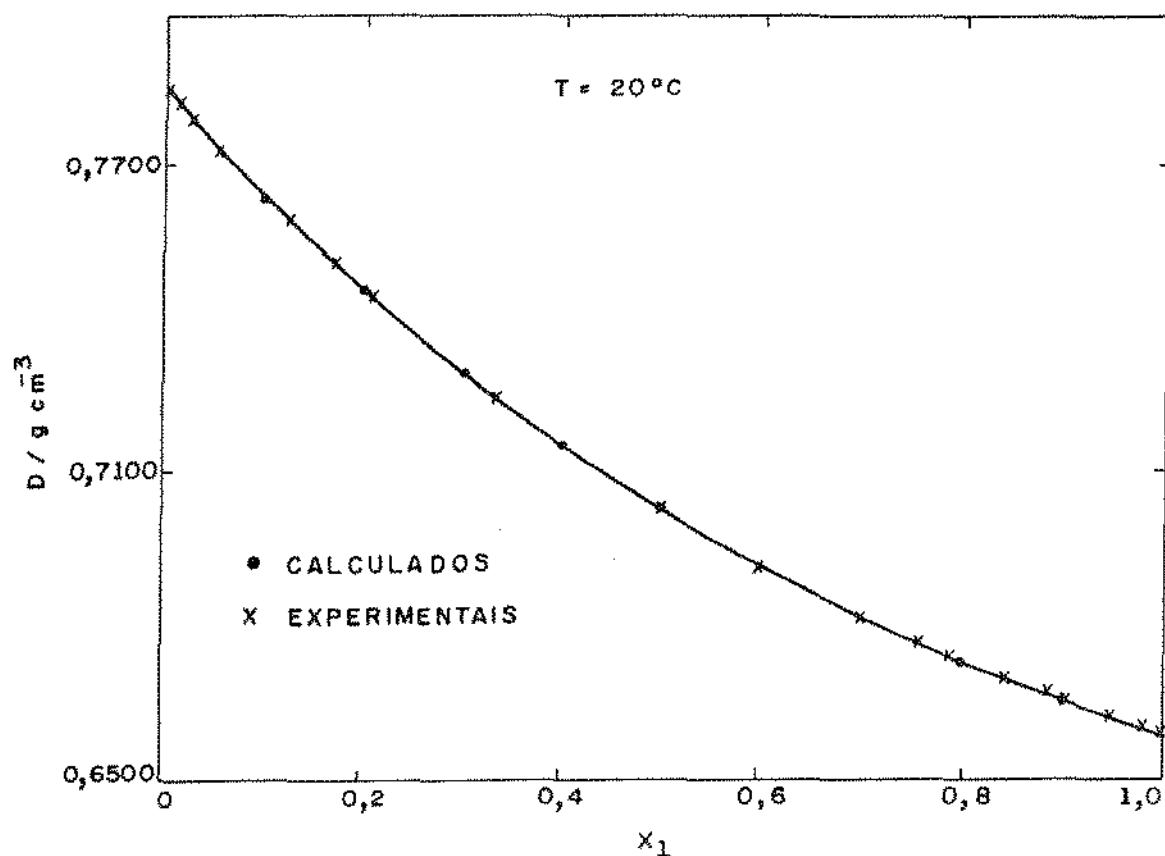


FIGURA V - 29
DENSIDADE VS x_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 2-PROPANOL (2)

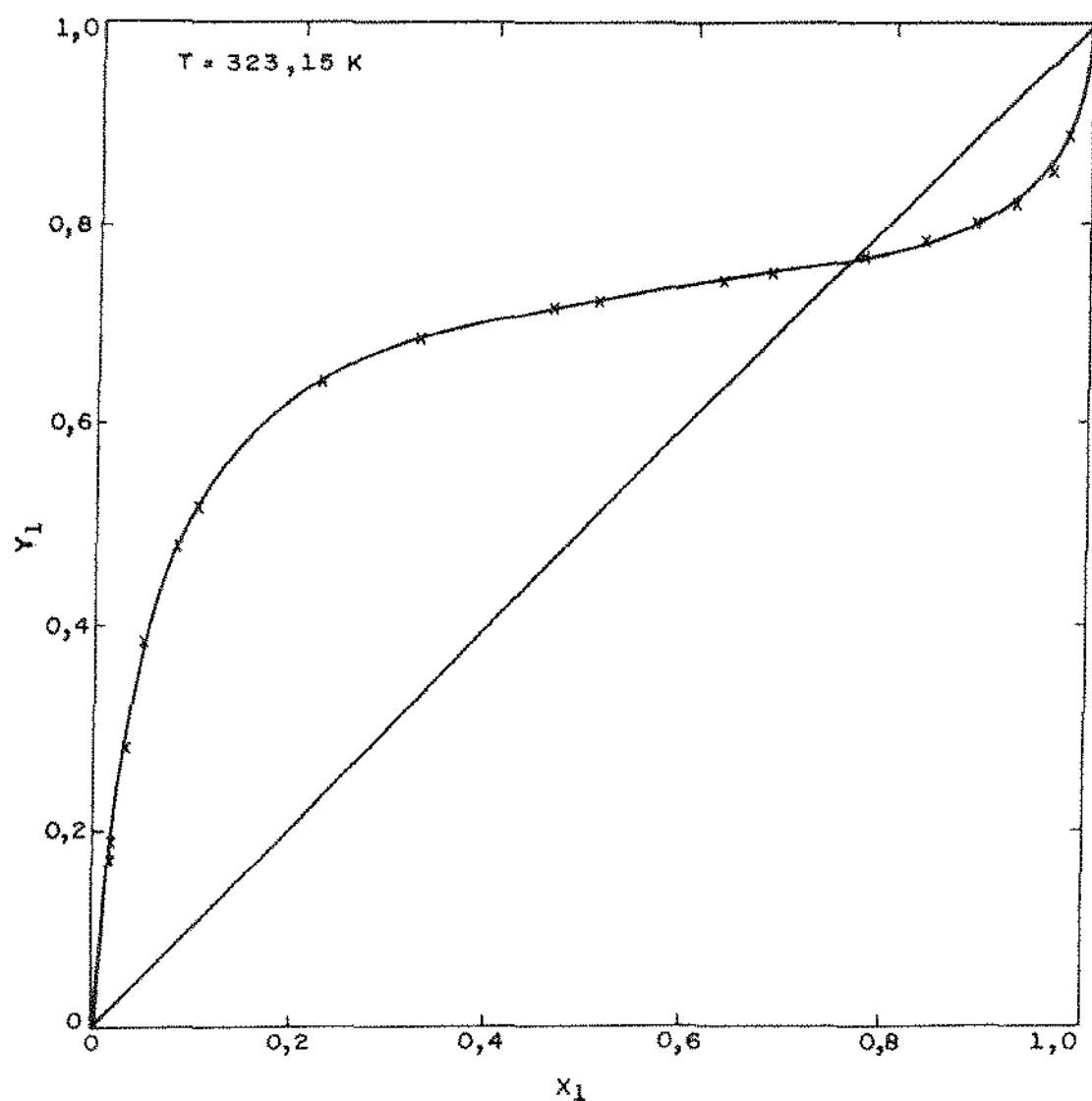


FIGURA V - 30
 y_1 VS x_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

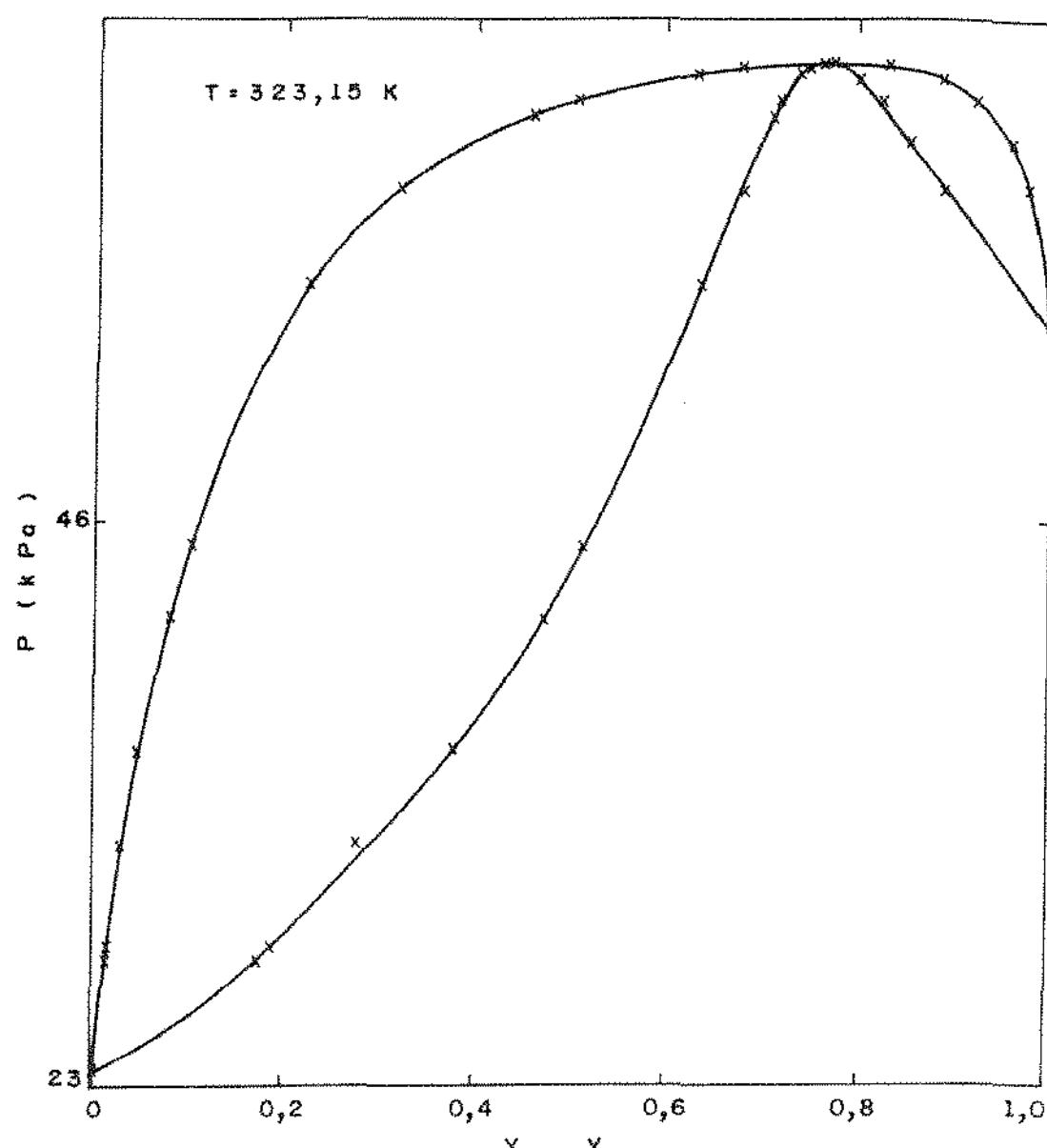


FIGURA V - 31
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

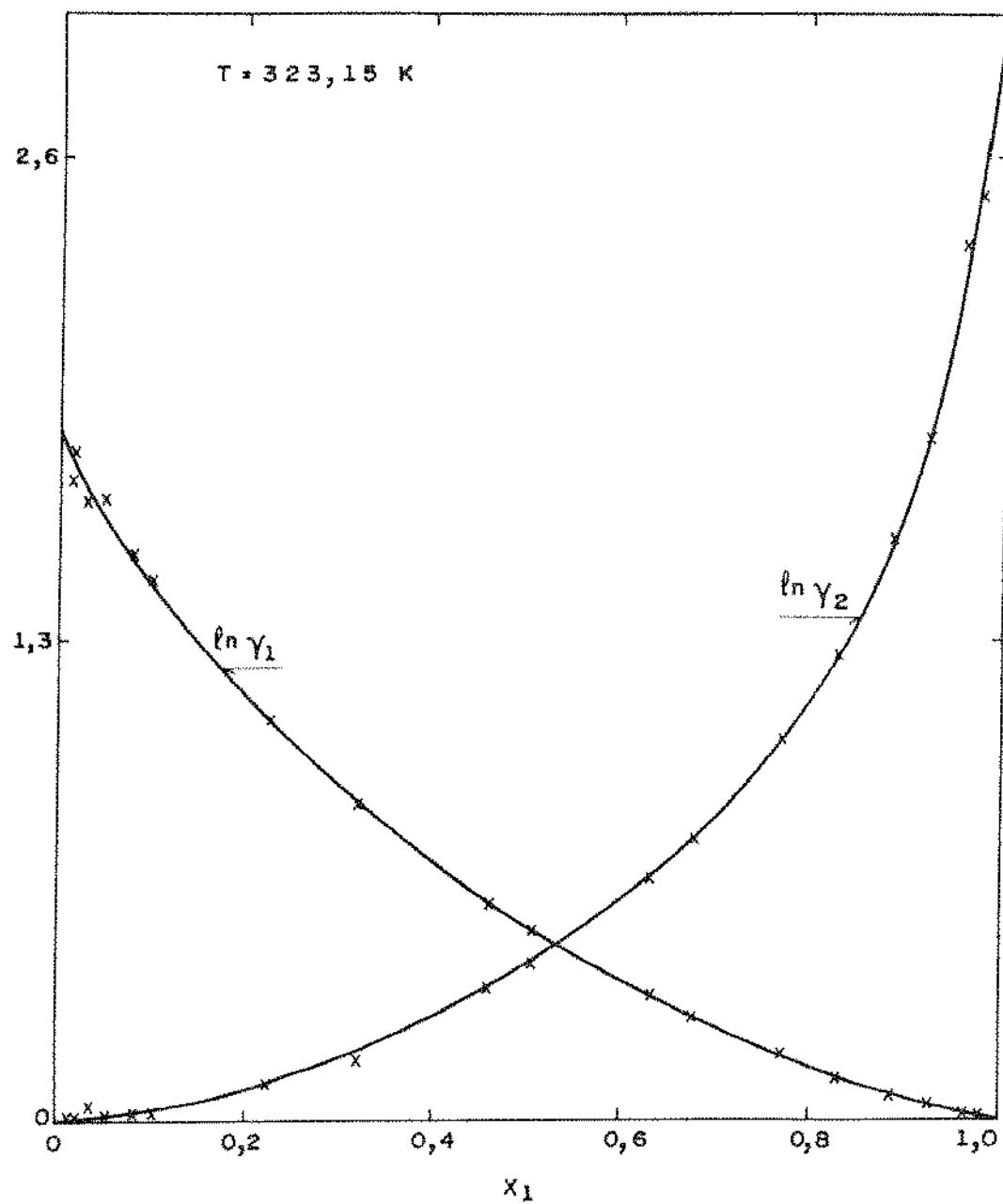


FIGURA V - 32
 $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VS x_1
SISTEMA *n* - HEXANO (1) / 2 - PROPOHOL (2)

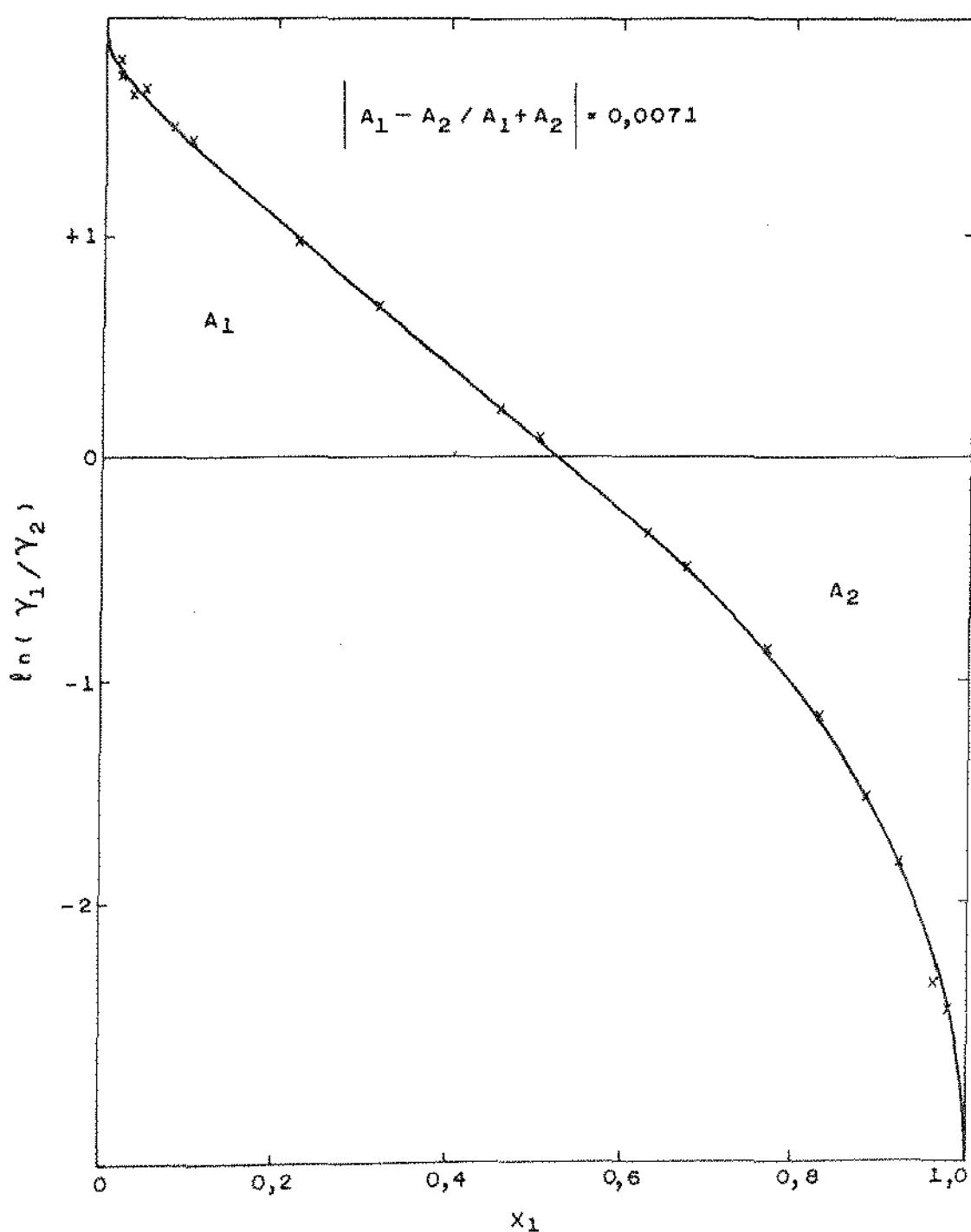


FIGURA V - 33
 $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$ VS x_1
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

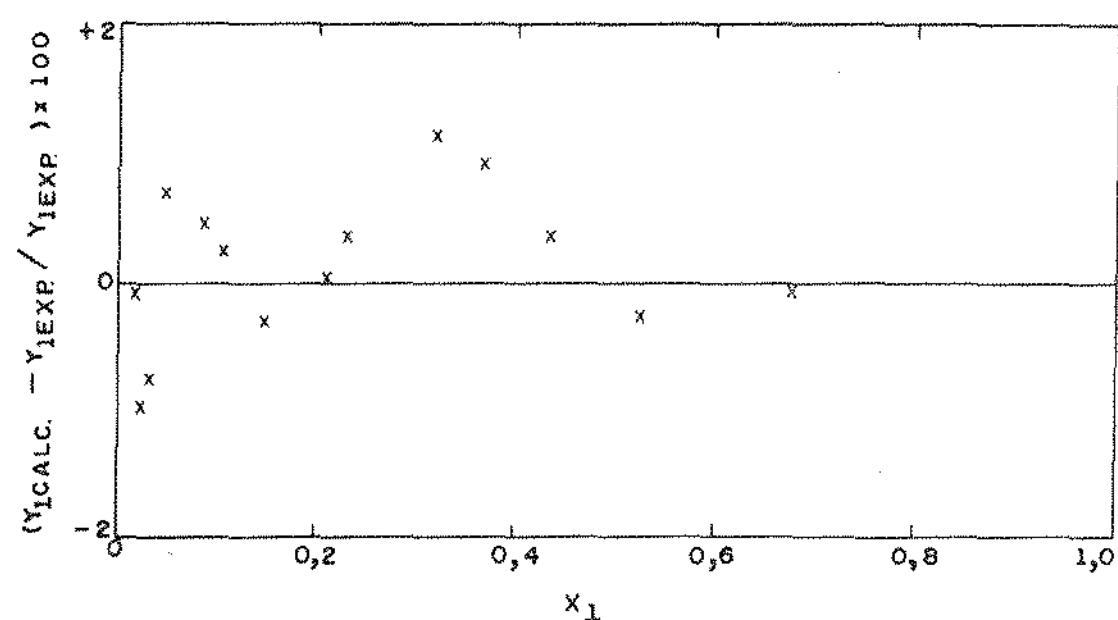


FIGURA V - 34

DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 2-PROPANOL (2)

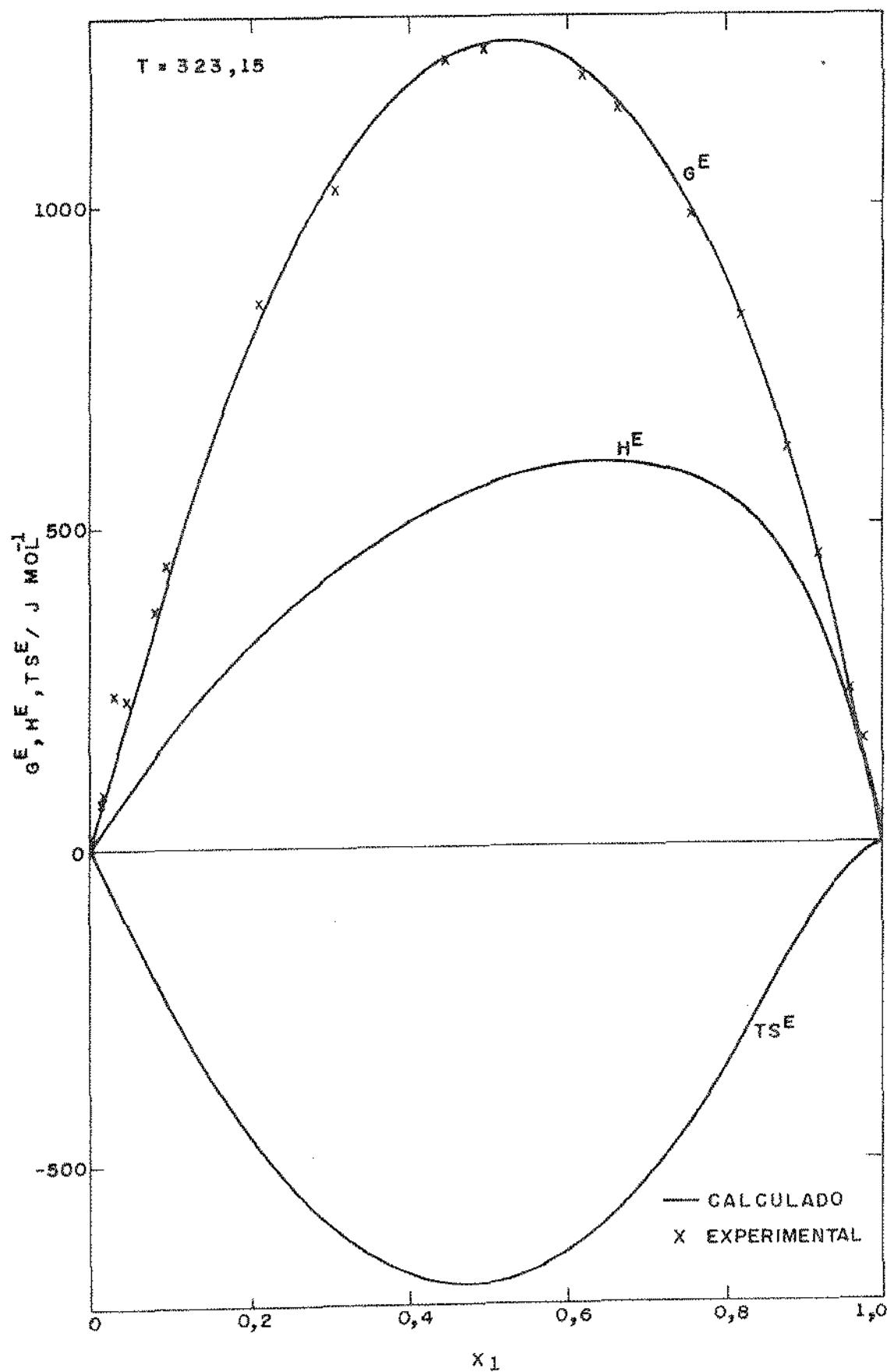


FIGURA V - 35

GRANDEZAS EXCESSO (G^E, H^E, TSE^E) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS X_1

SISTEMA n-HEXANO (1) / 2-PROPANOL (2)

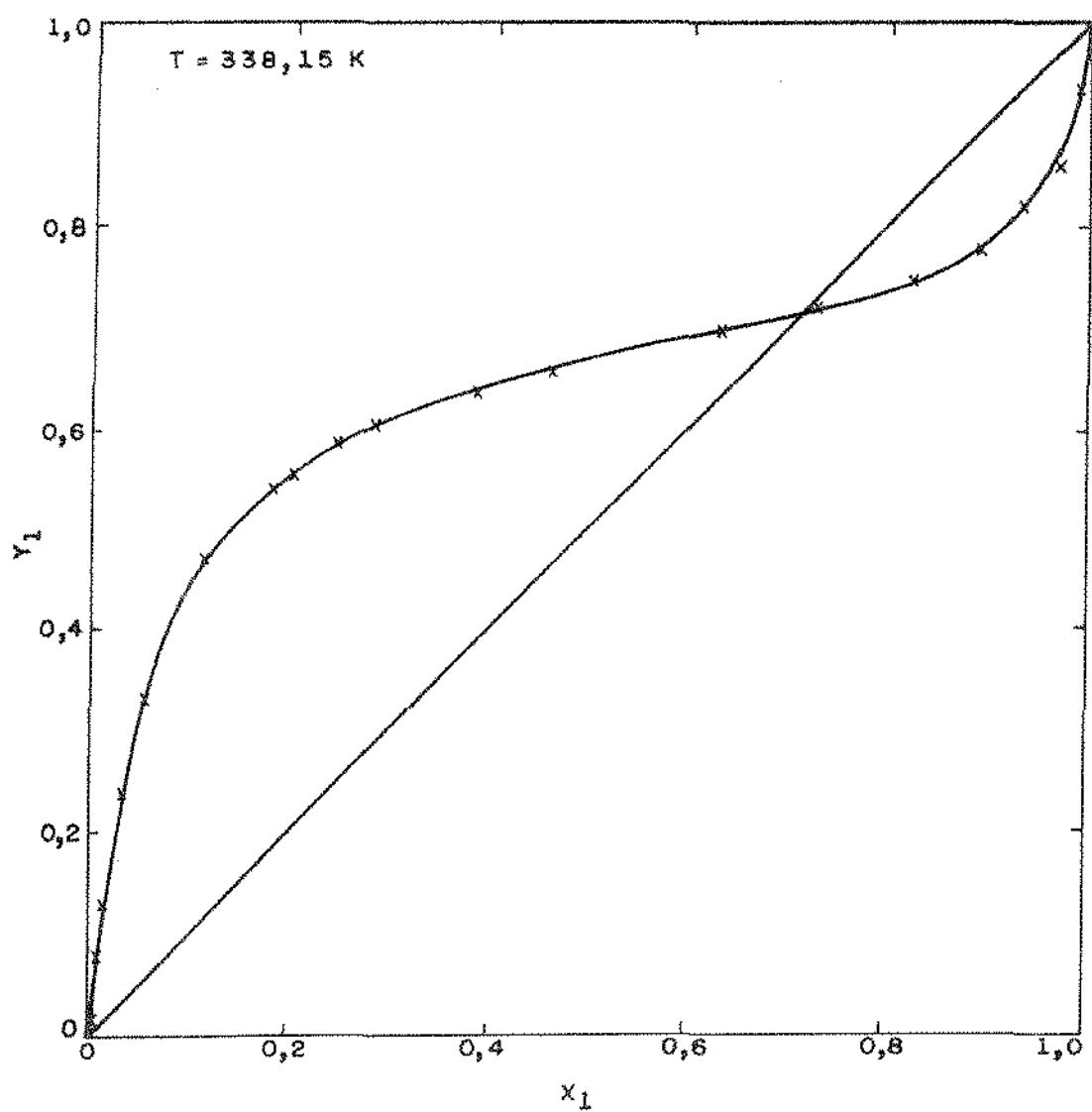


FIGURA V - 36

 $Y_1 \text{ VS } X_1$ SISTEMA *n*-HEXANO (1) / 2-PROPANOL (2)

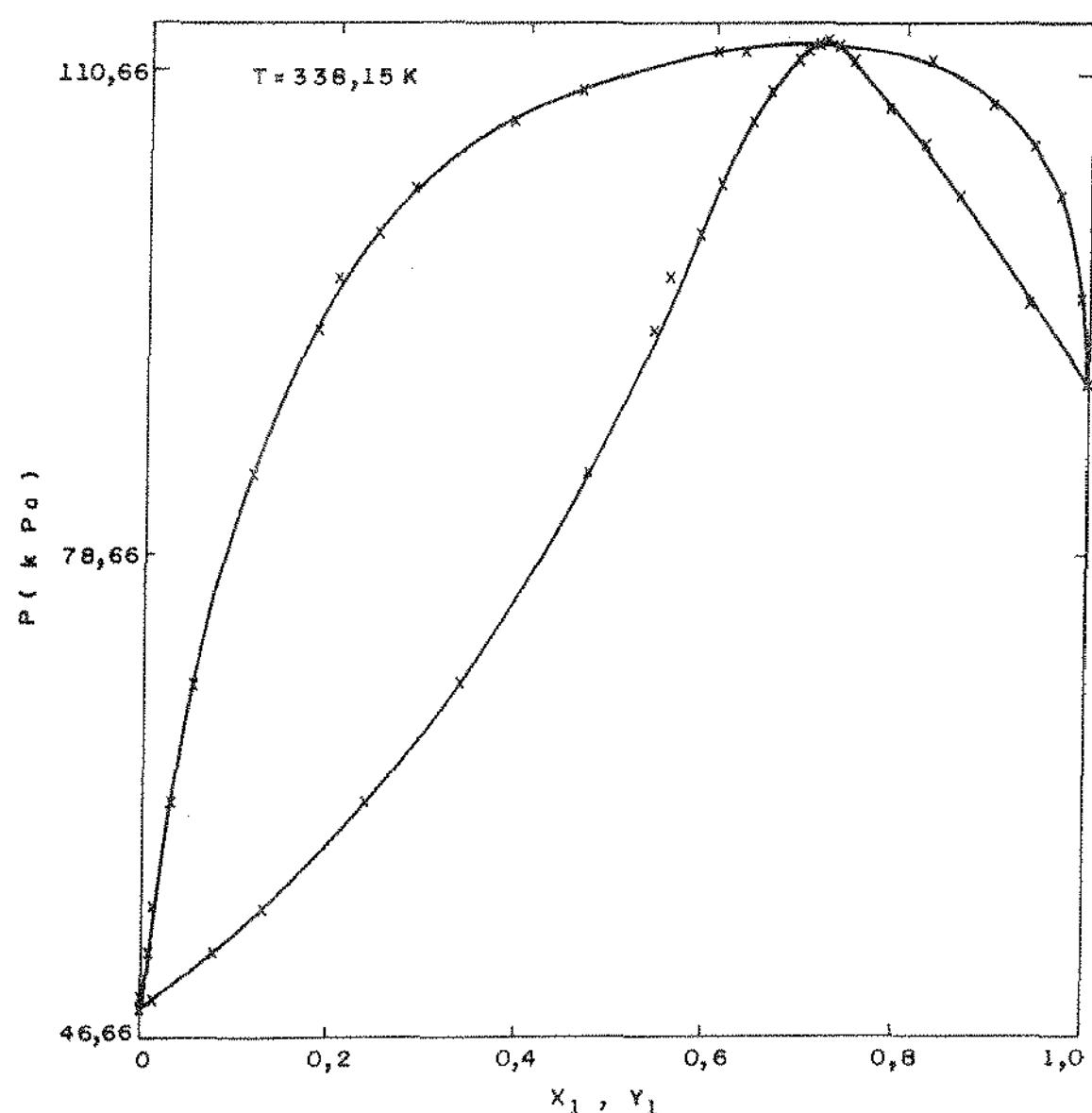


FIGURA V - 37
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

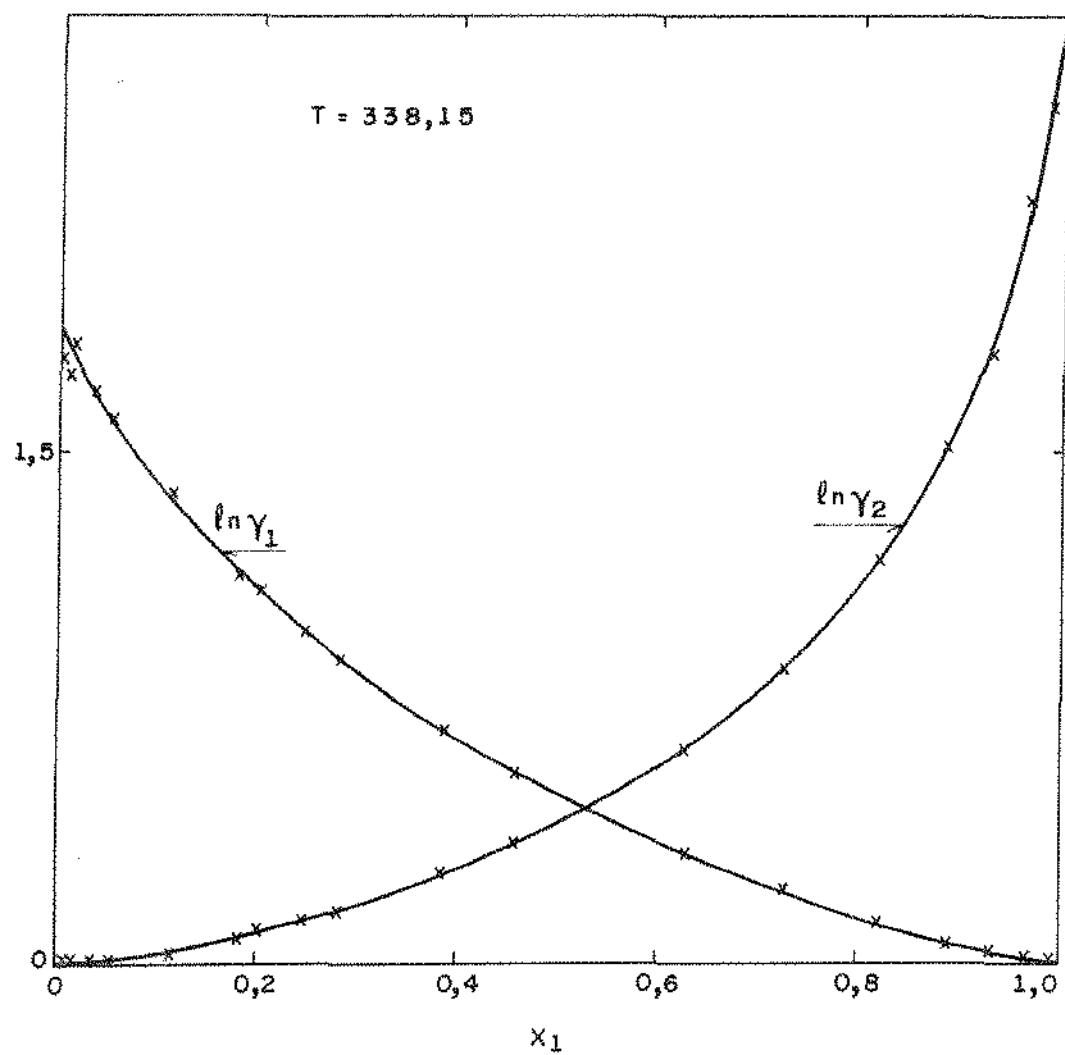


FIGURA V - 38
 $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VS x_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

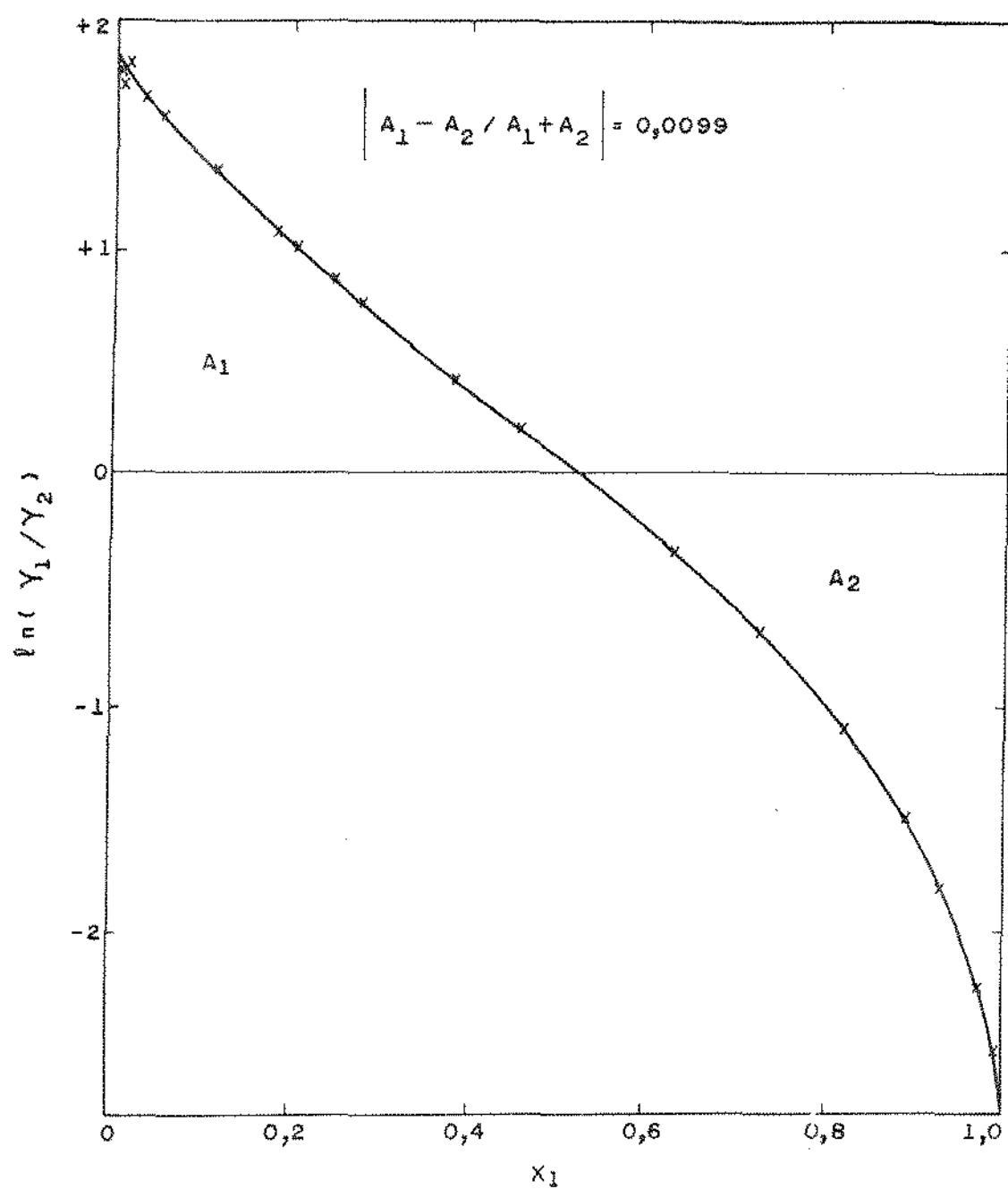


FIGURA V - 39
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS X_1
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

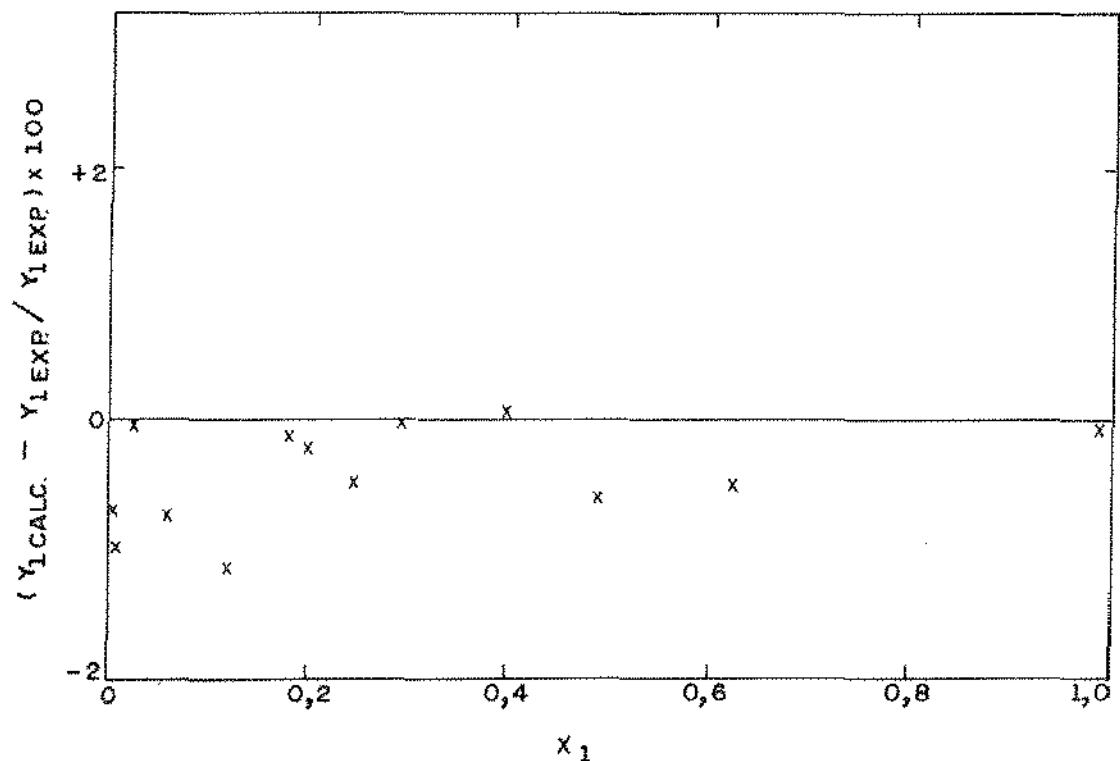


FIGURA V - 40

DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

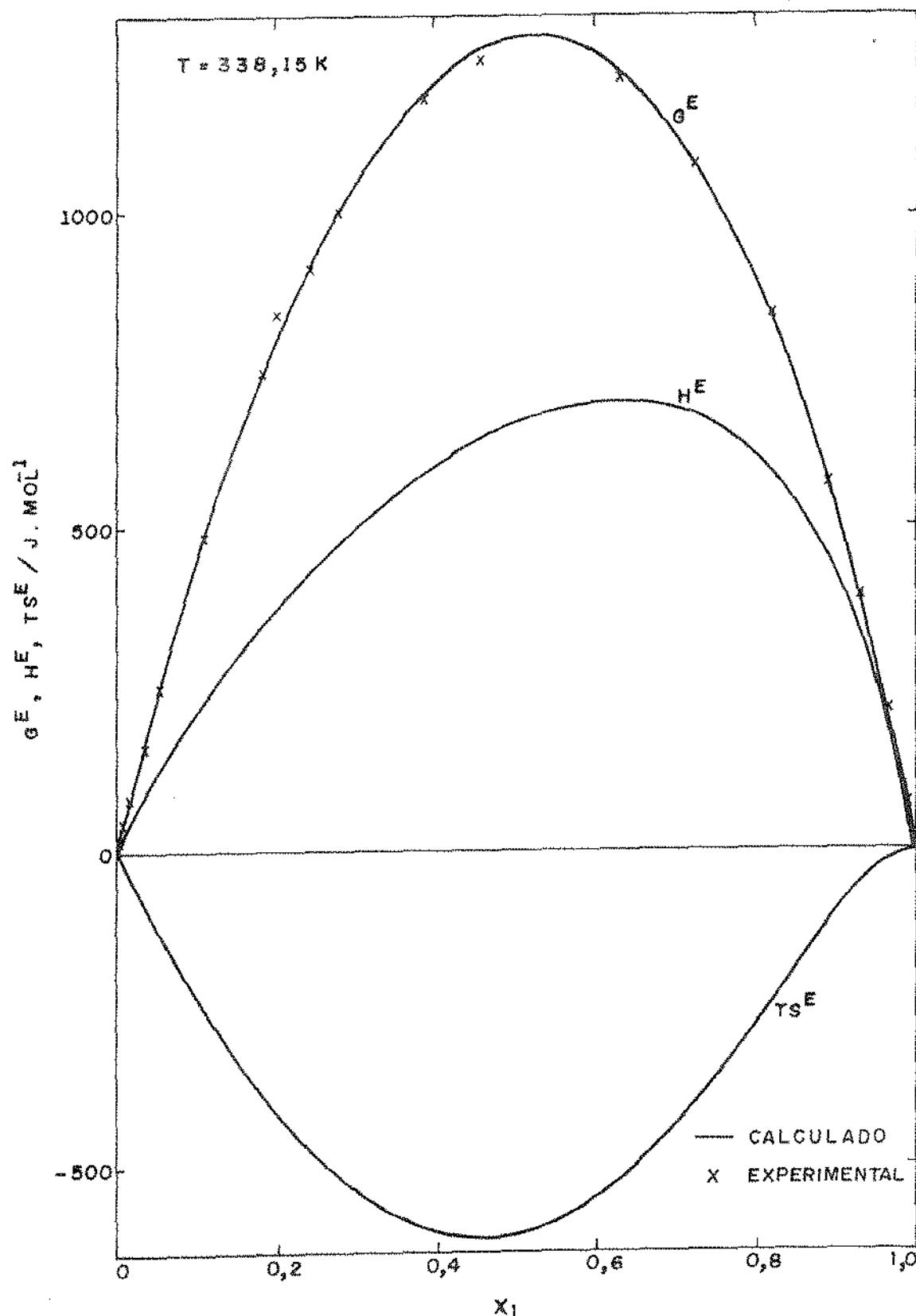


FIGURA V - 41

GRANDEZAS EXCESSO (G^E , H^E , TSE^E) CALCULADAS E G^E
EXPERIMENTAL VS x_1 .
SISTEMA $n\text{-HEXANO}$ (1) / 2-PROPANOL (2)

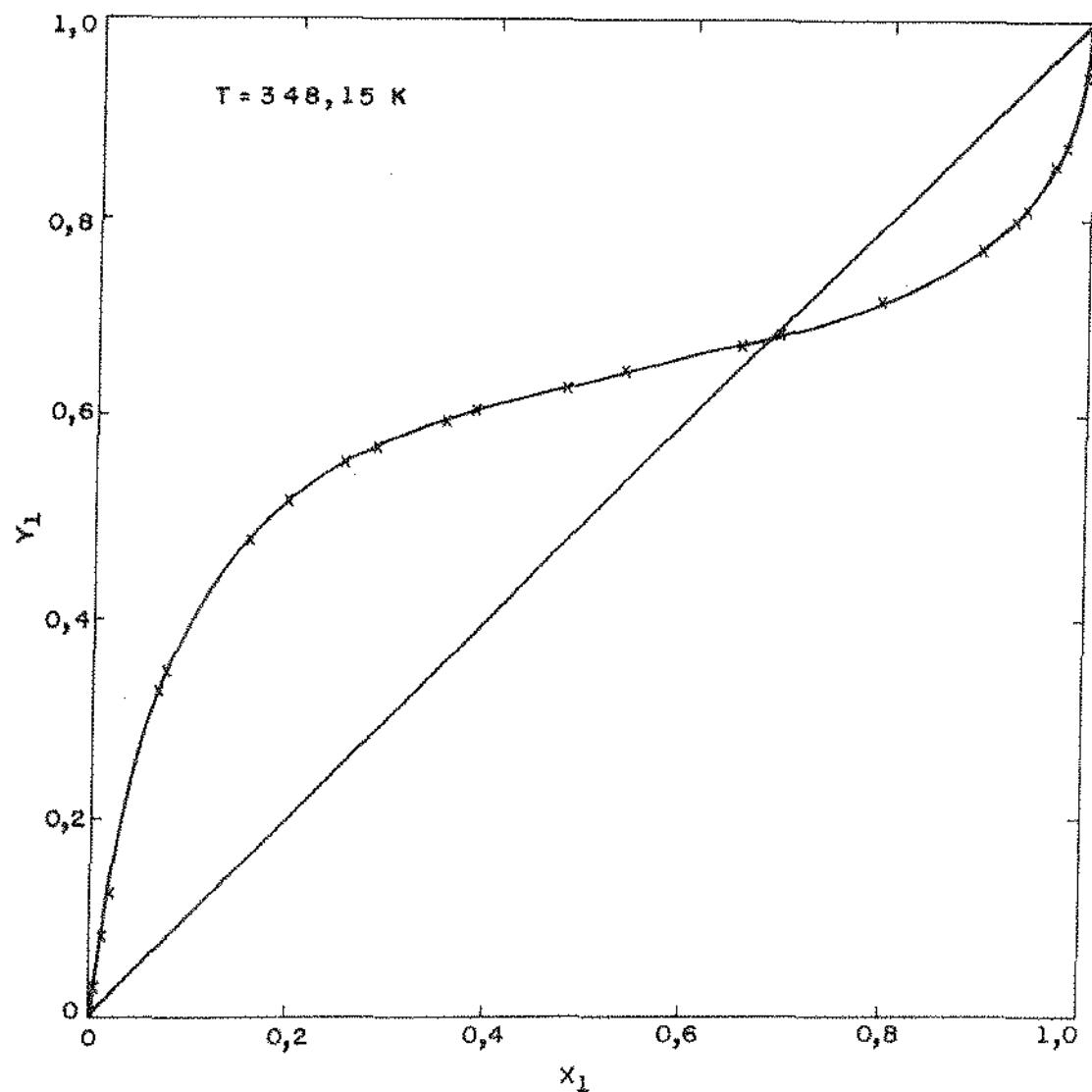


FIGURA V - 42
 y_1 VS x_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

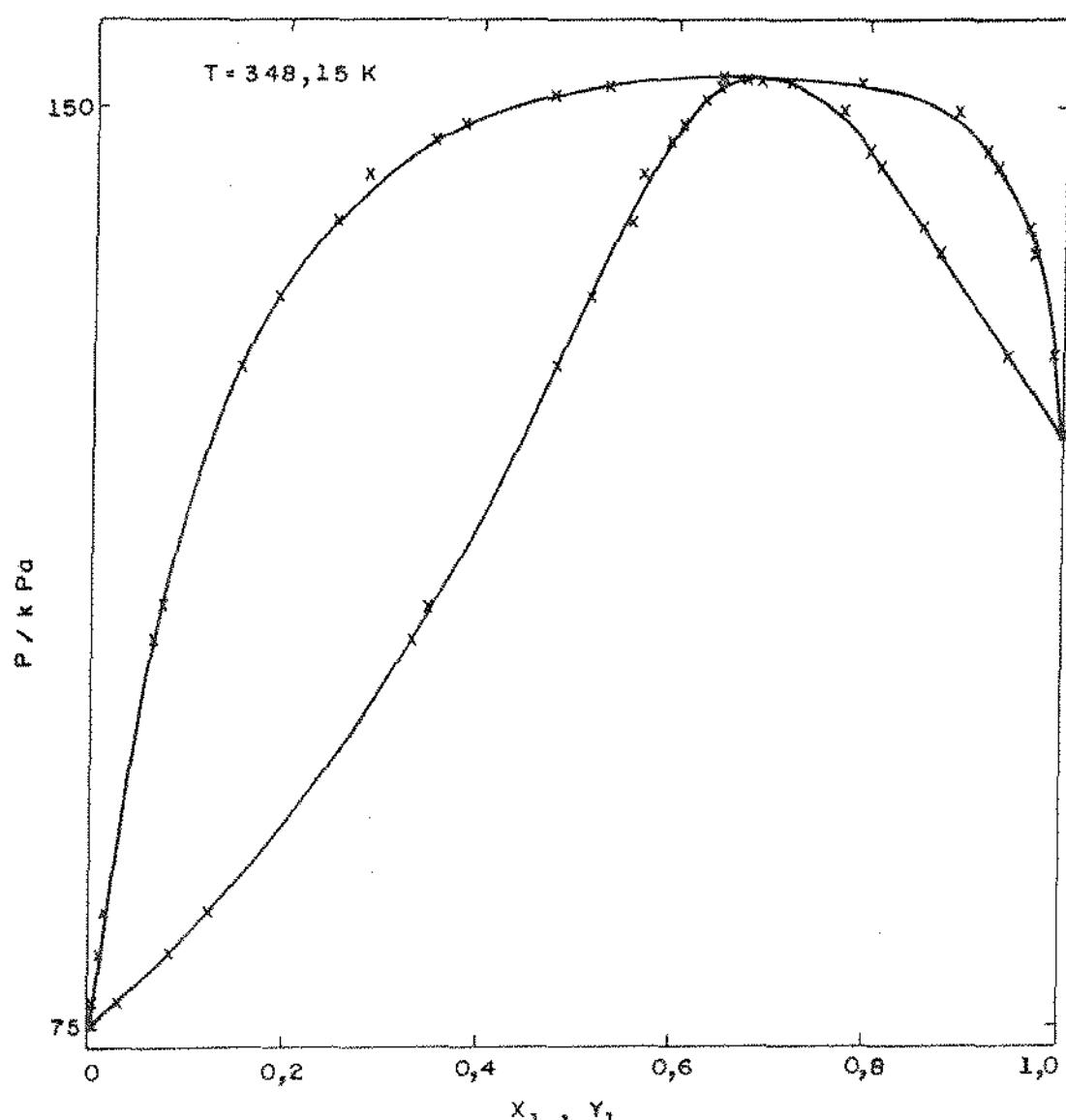


FIGURA V - 43
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

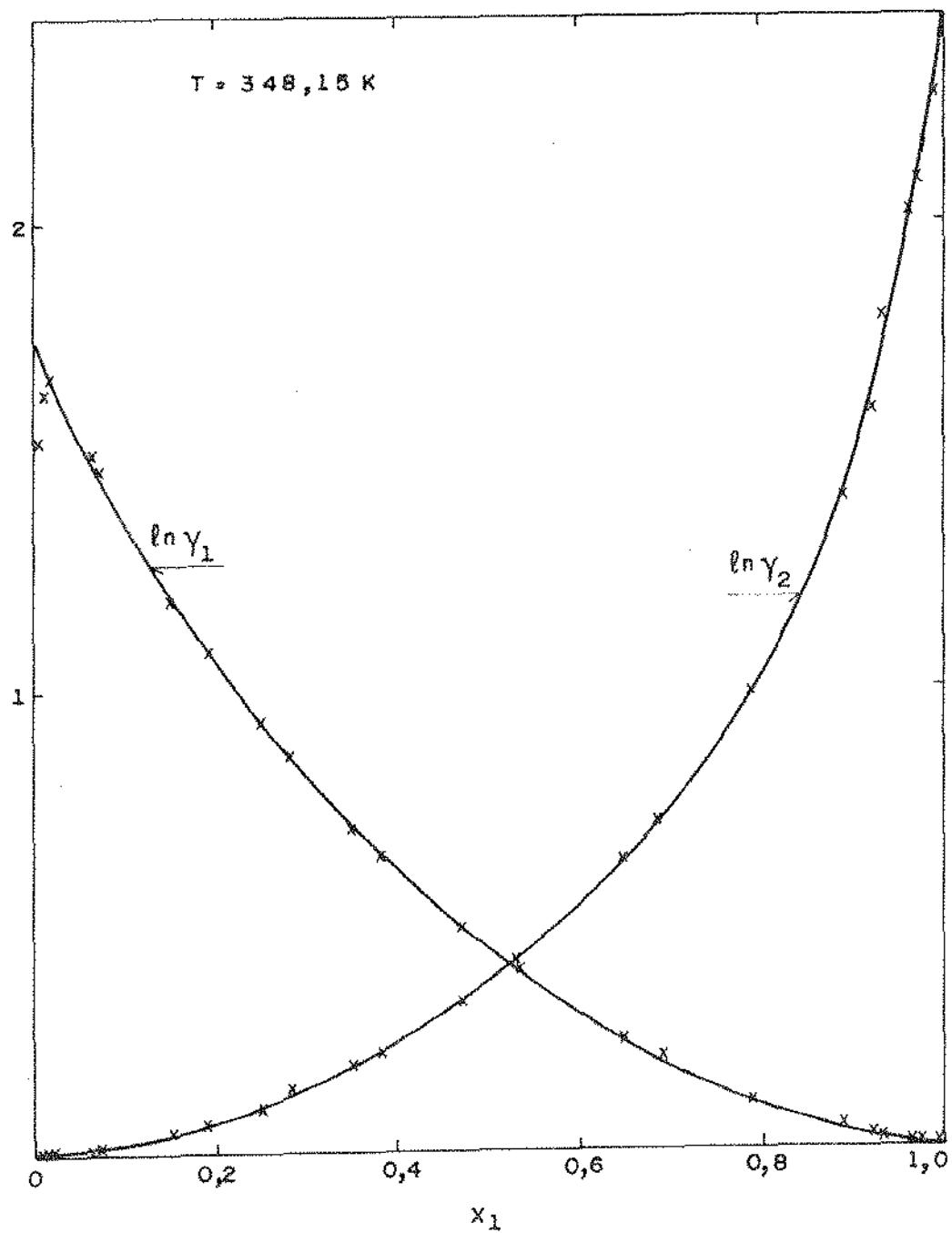


FIGURA V - 44
 $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ VS x_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

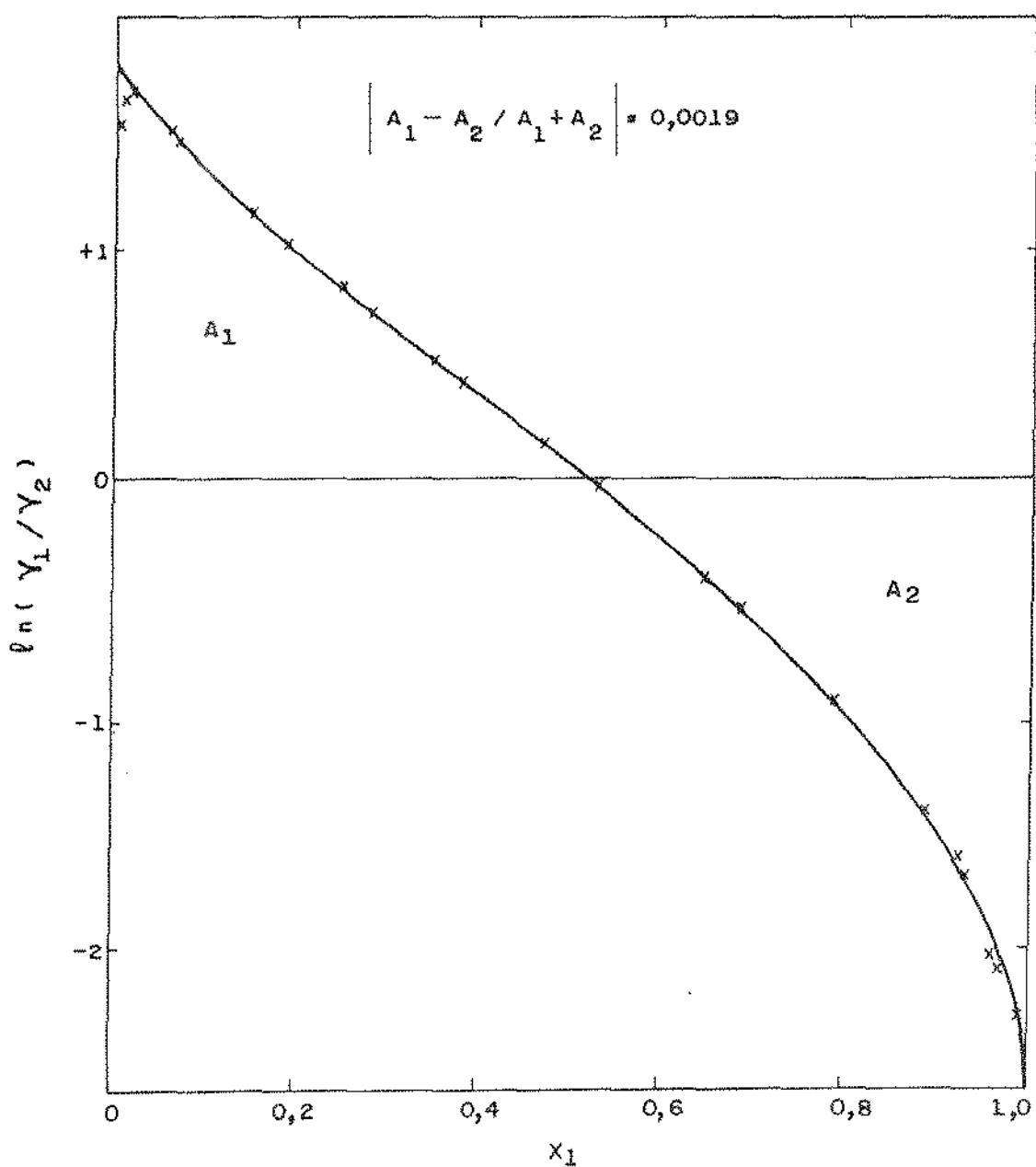


FIGURA V - 45
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS X_1
 SISTEMA n-HEXANO (1) / 2- PROPOANOL (2)

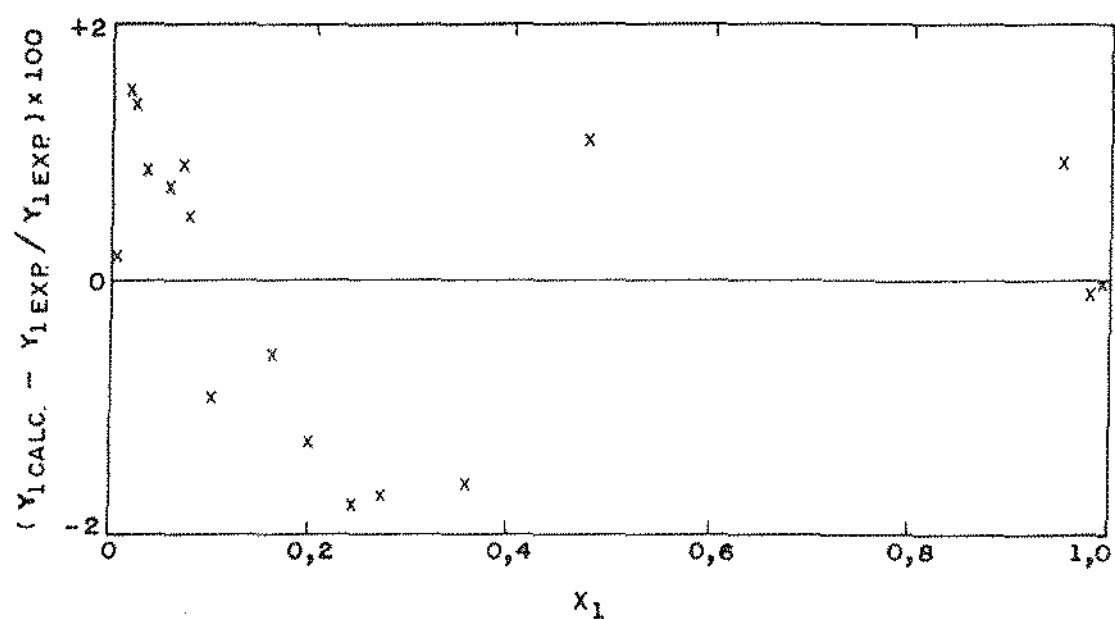


FIGURA V - 46

DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA : HEXANO (1) / 2 - PROPANOL (2)

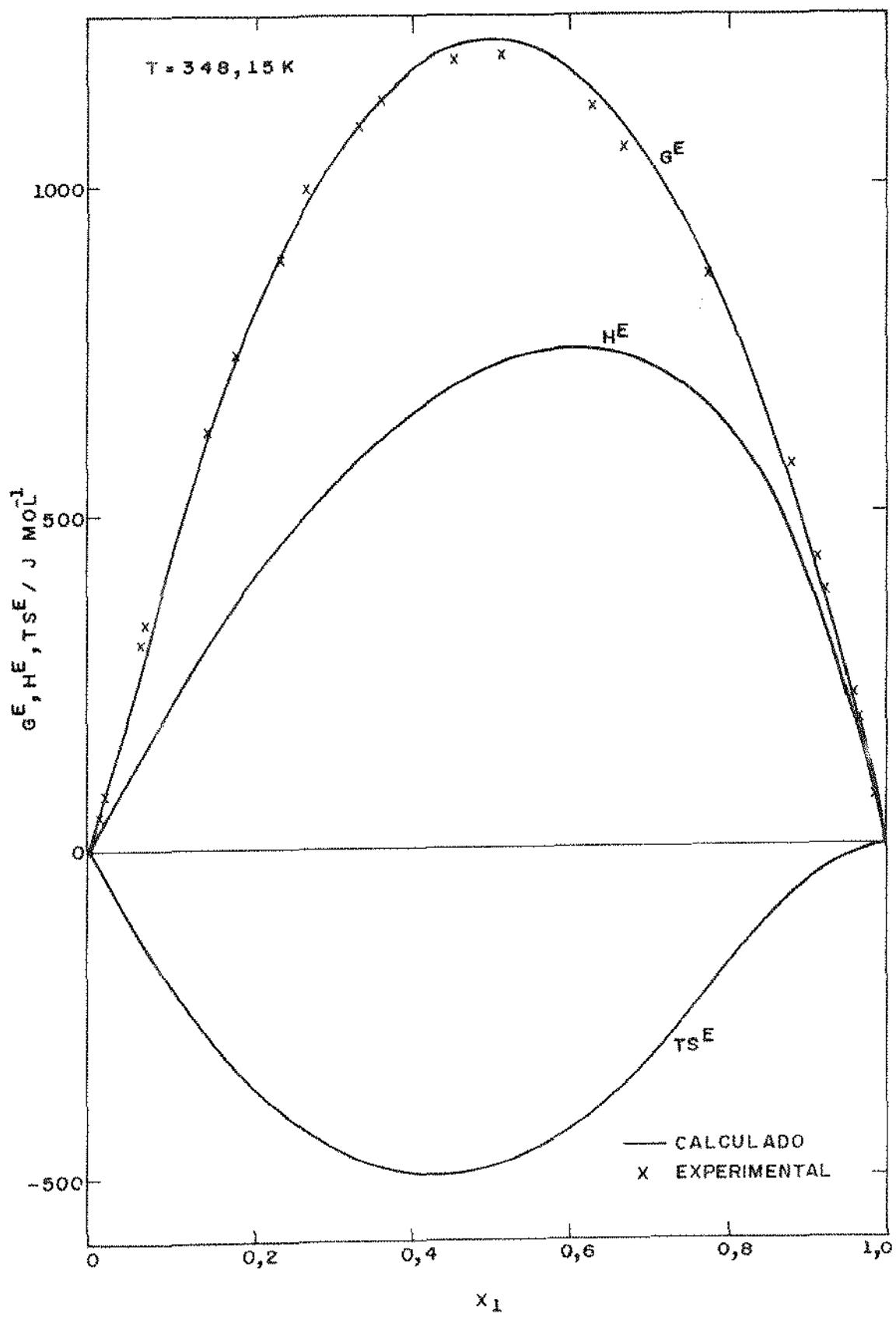


FIGURA V - 47

GRANDEZAS EXCESSO (G^E , H^E , TS^E) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS x_1

SISTEMA $n\text{-HEXANO (1) / 2\text{-PROPANOL (2)}}$

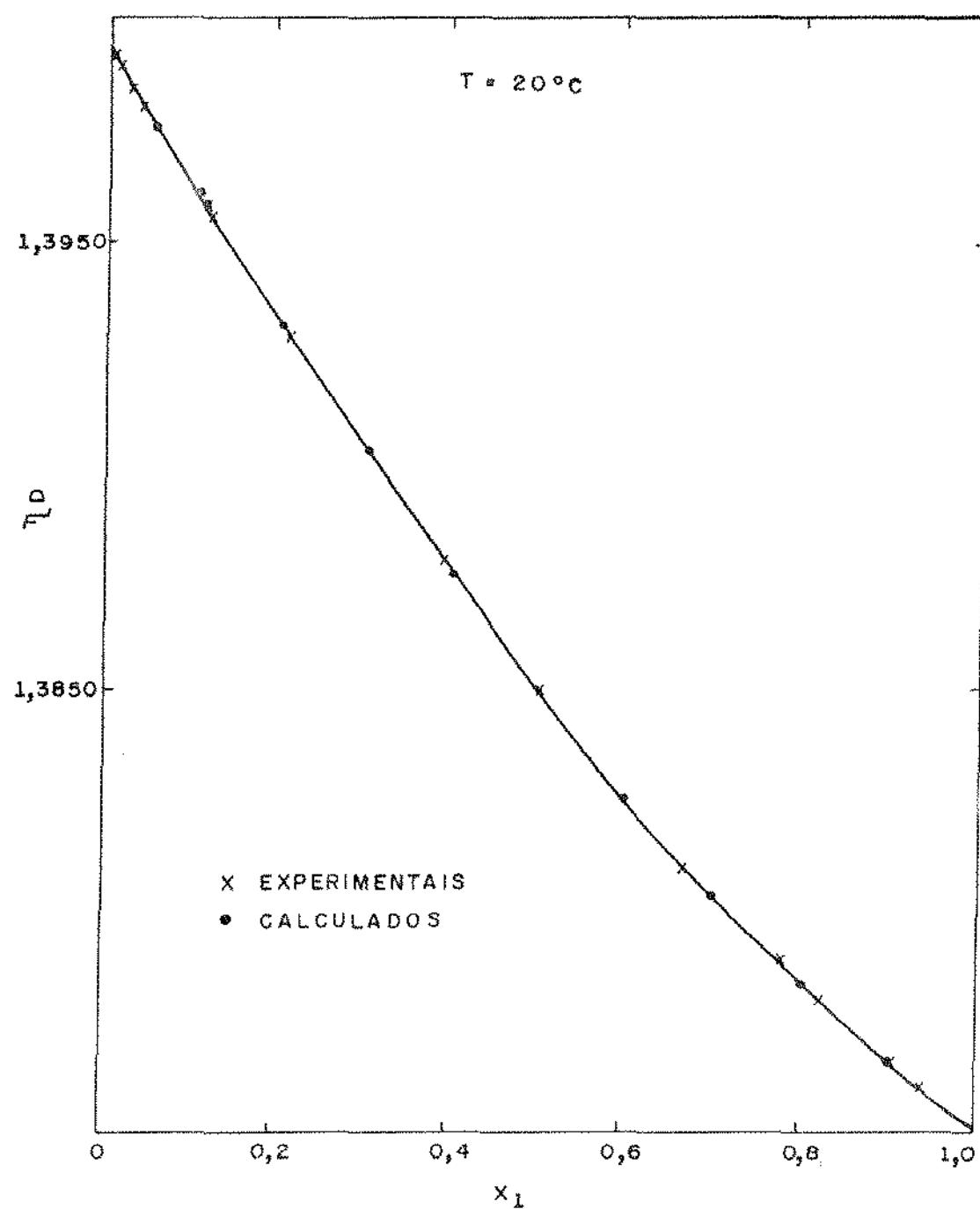


FIGURA V - 48
ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n_D) VS x_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

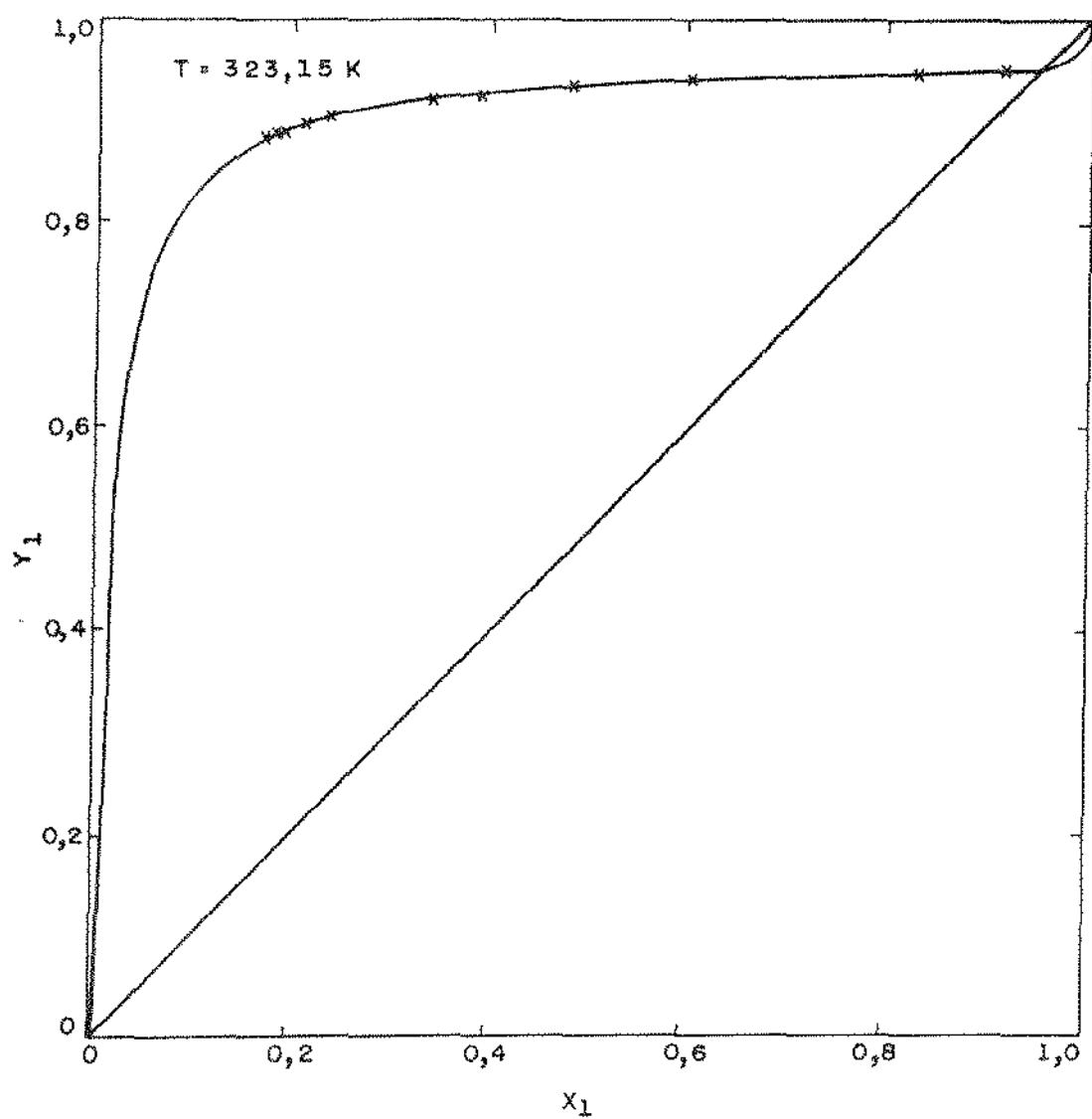


FIGURA V - 49
 Y_1 VS X_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-BUTANOL (2)

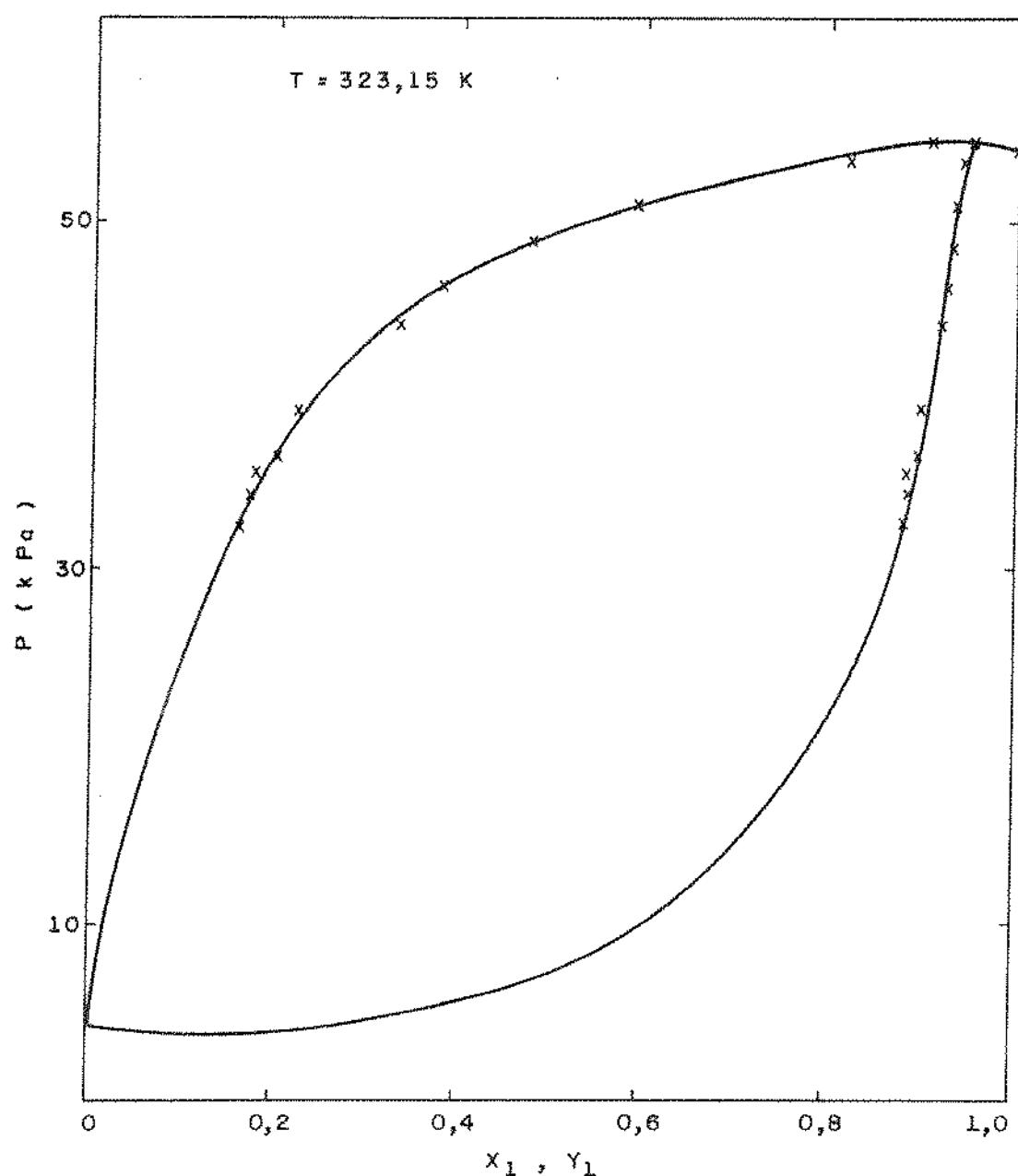


FIGURA V - 50
PRESSÃO VS X₁ e Y₁
SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

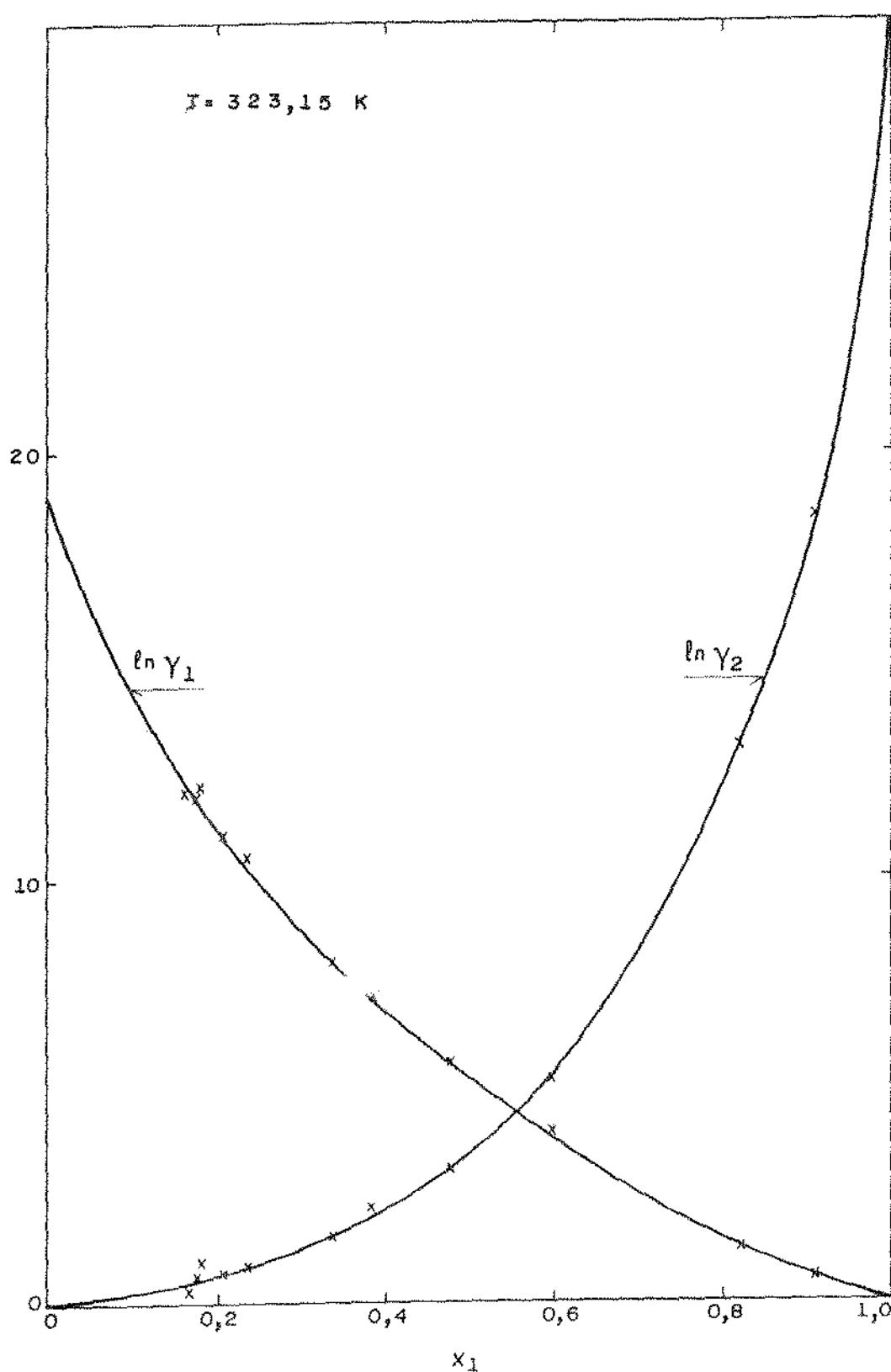


FIGURA V - 51
 $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2 \text{ VS } x_1$
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

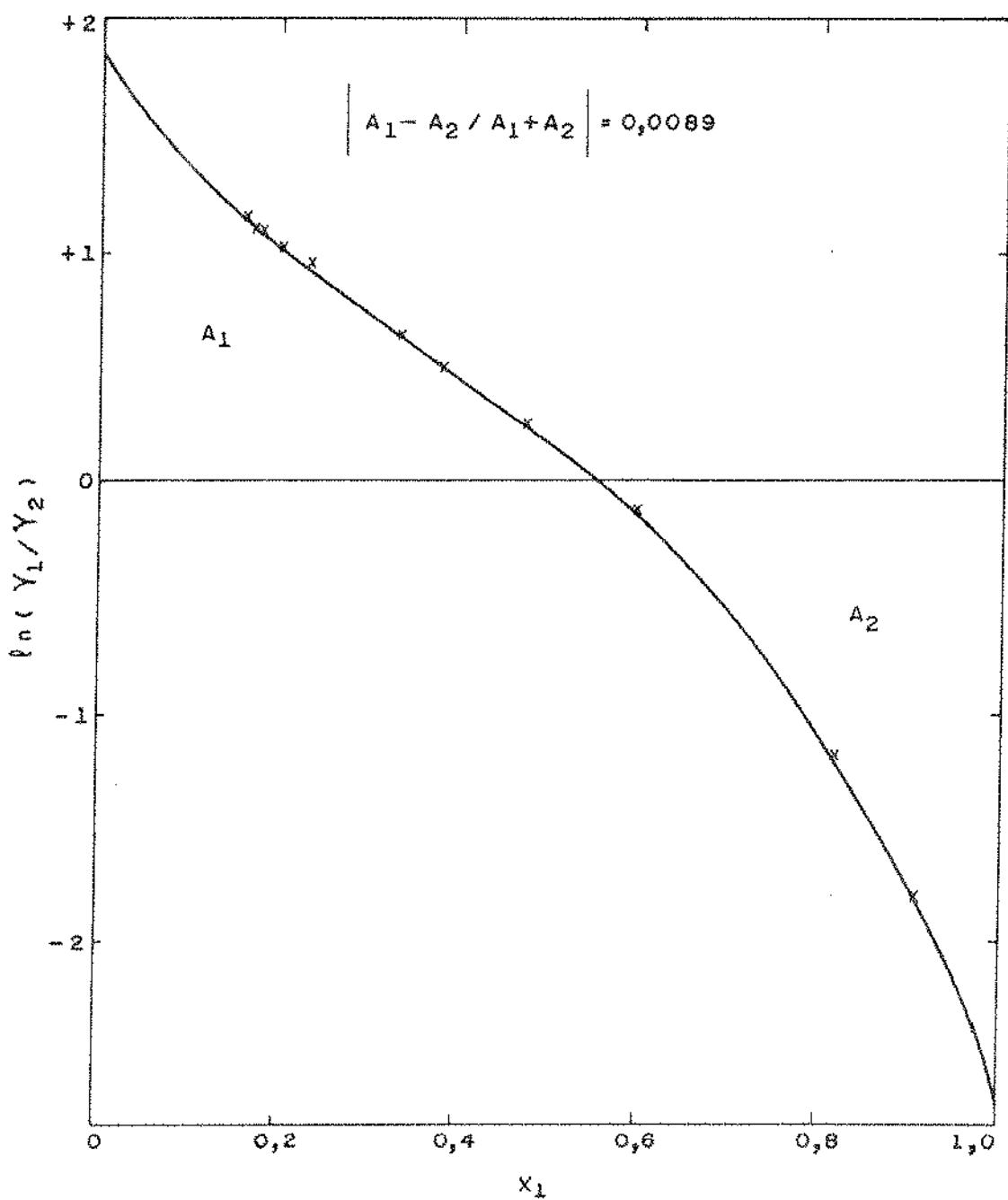


FIGURA V - 52
 $\ln(Y_1/Y_2)$ VS X_1
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

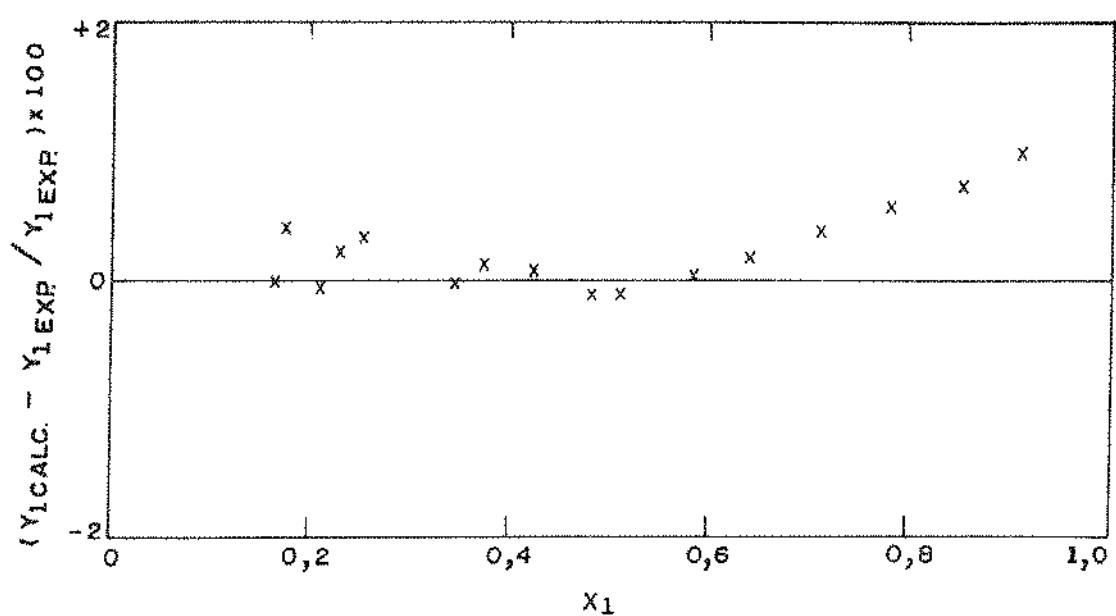


FIGURA V - 53
DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-PROPANOL (2)

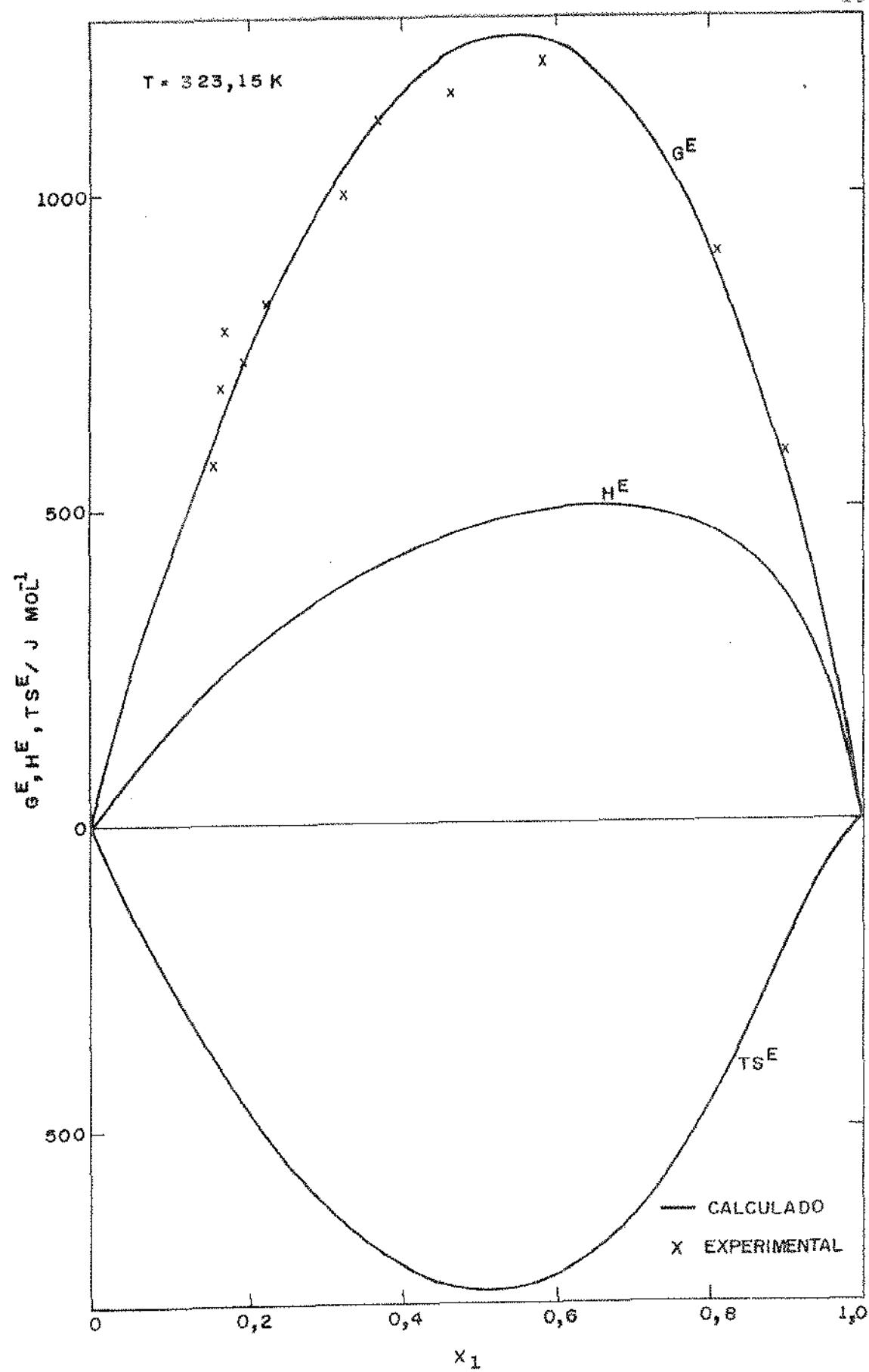


FIGURA V - 54

GRANDEZAS EXCESSO (G^E , H^E , TSE) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS x_1

SISTEMA n - HEXANO (1) - BUTANOL (2)

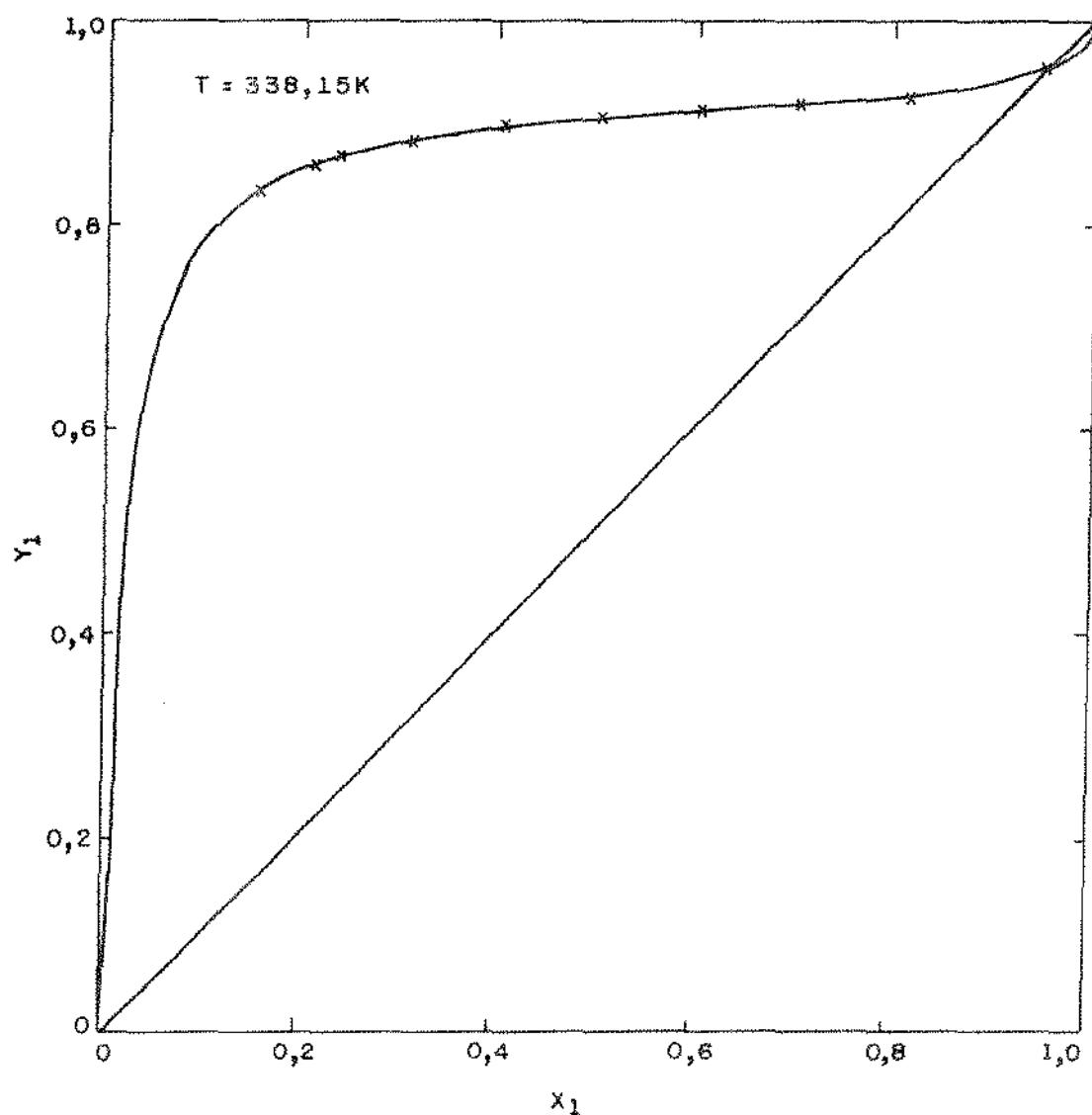


FIGURA V - 55
 y_1 VS x_1
SISTEMA n - HEXANO (1) - BUTANOL (2)

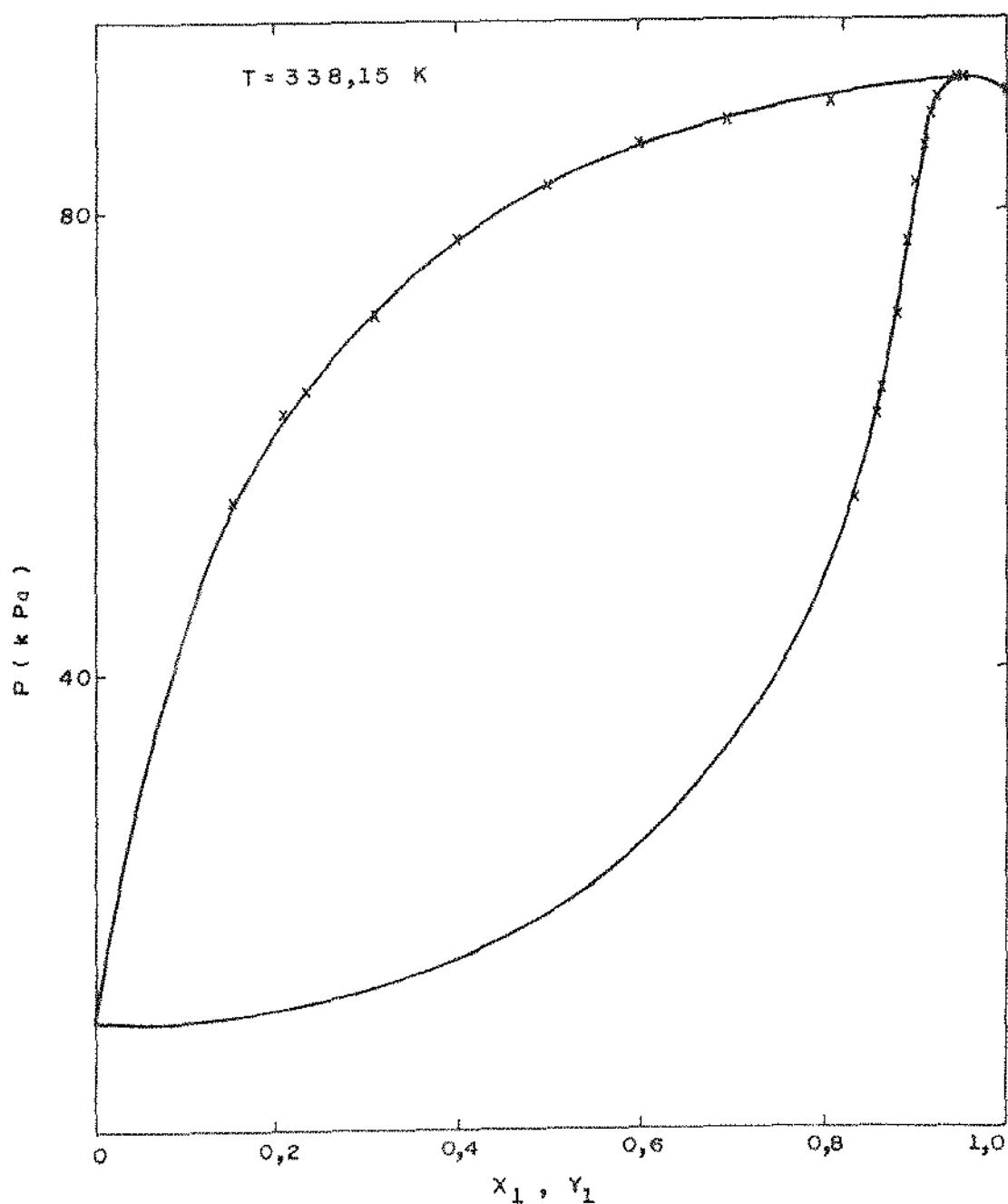


FIGURA V - 56
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1- BUTANOL (2)

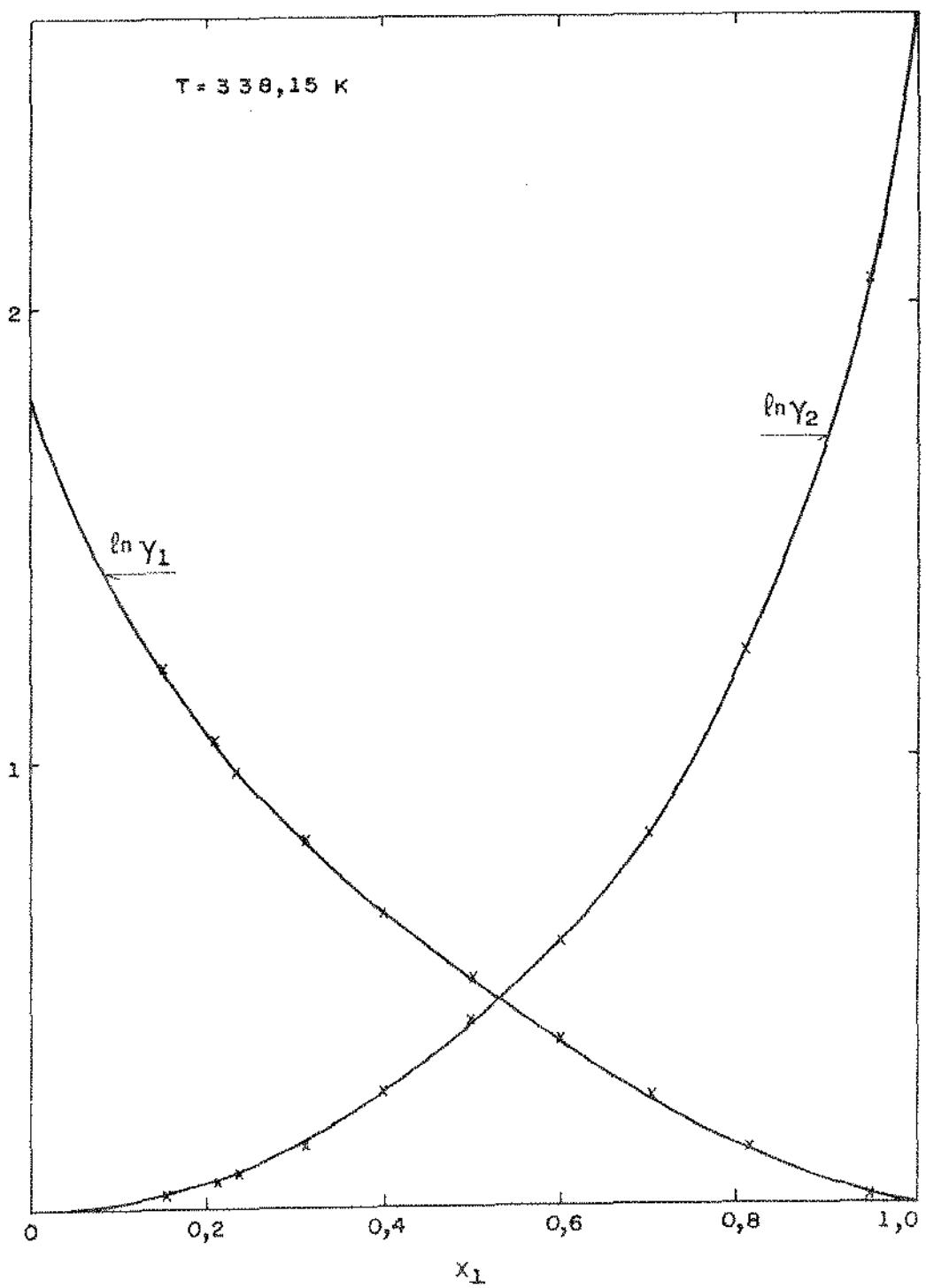


FIGURA V - 57
 $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VS x_1
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

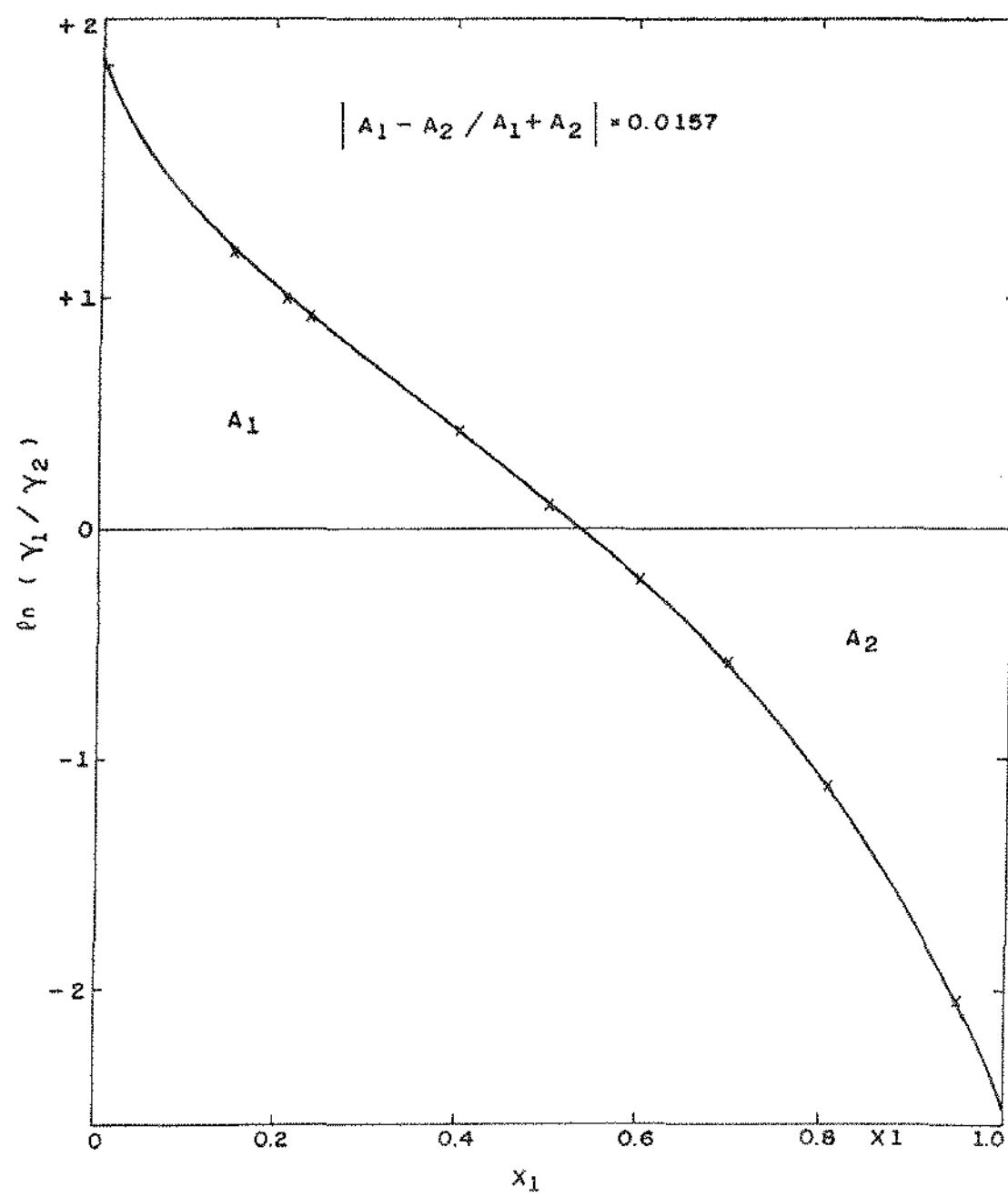


FIGURA V - 58

 $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$ VS X_1

SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

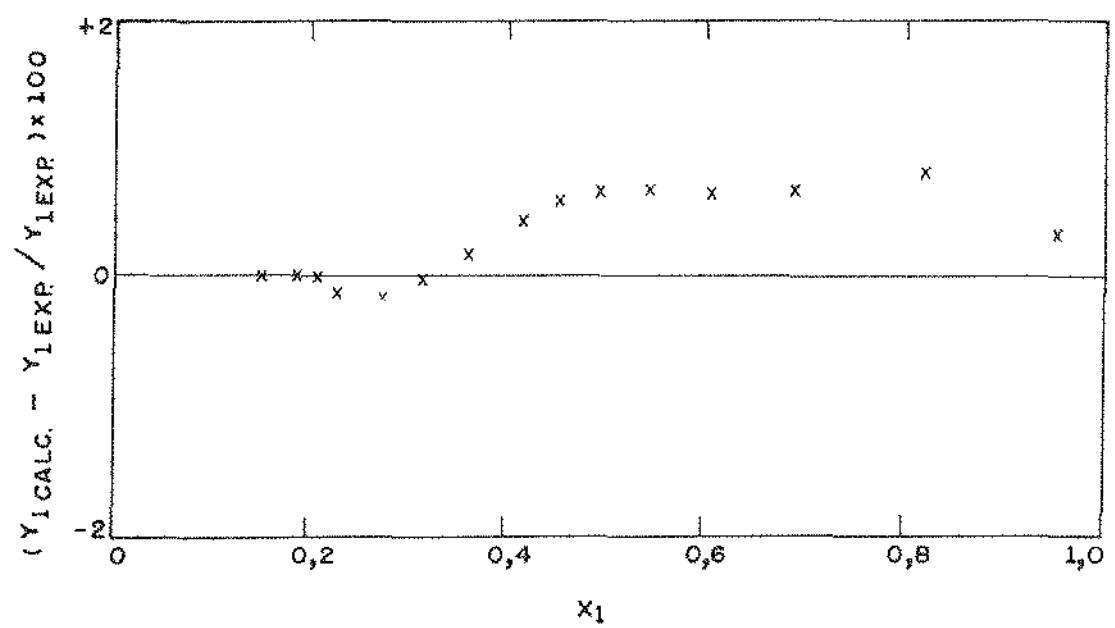


FIGURA V - 59
DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

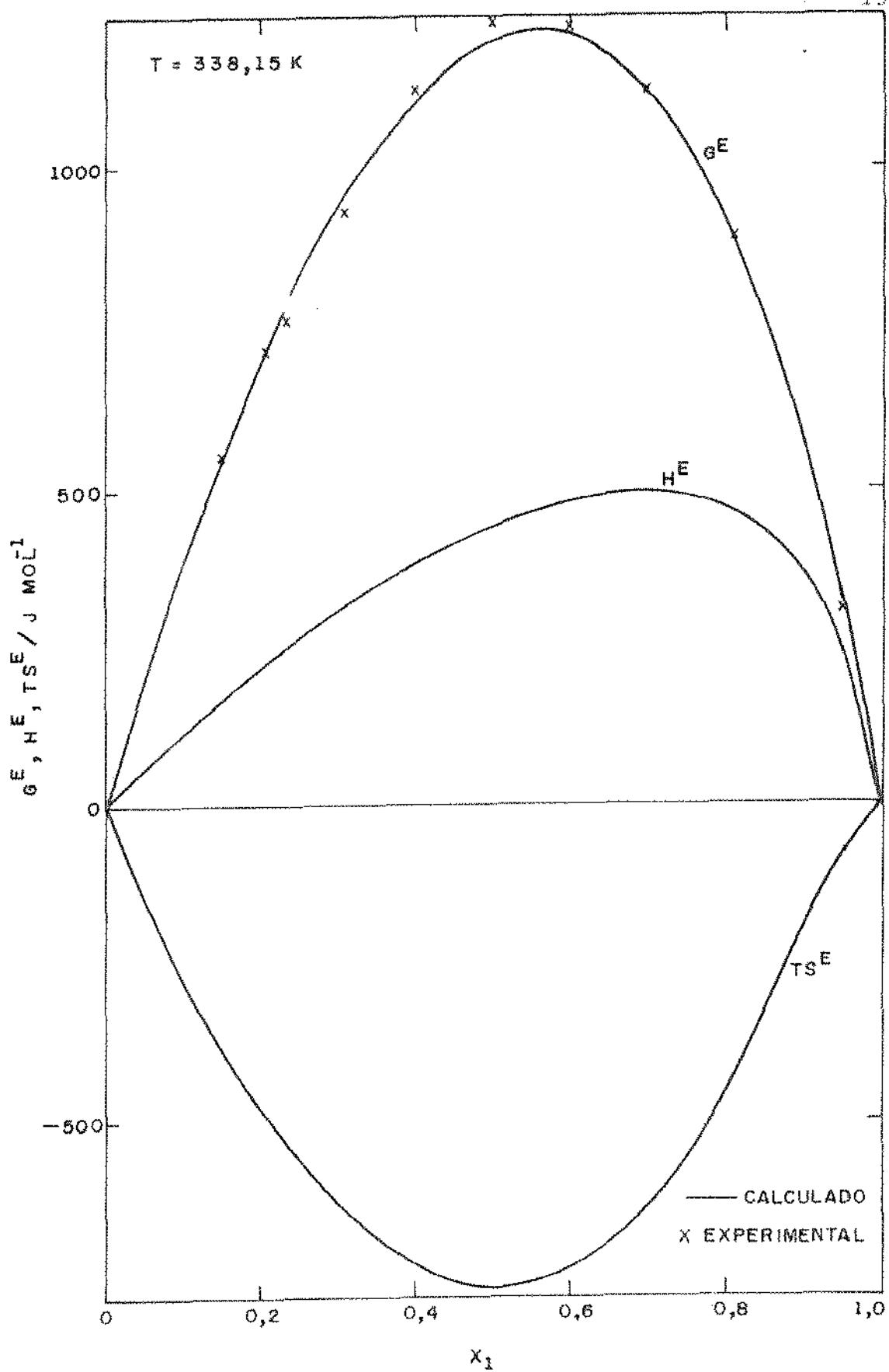


FIGURA V - 60

GRANDEZAS EXCESSO (G^E , H^E , TSE^E) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS x_1

SISTEMA n - HEXANO (1) - BUTANOL (2)

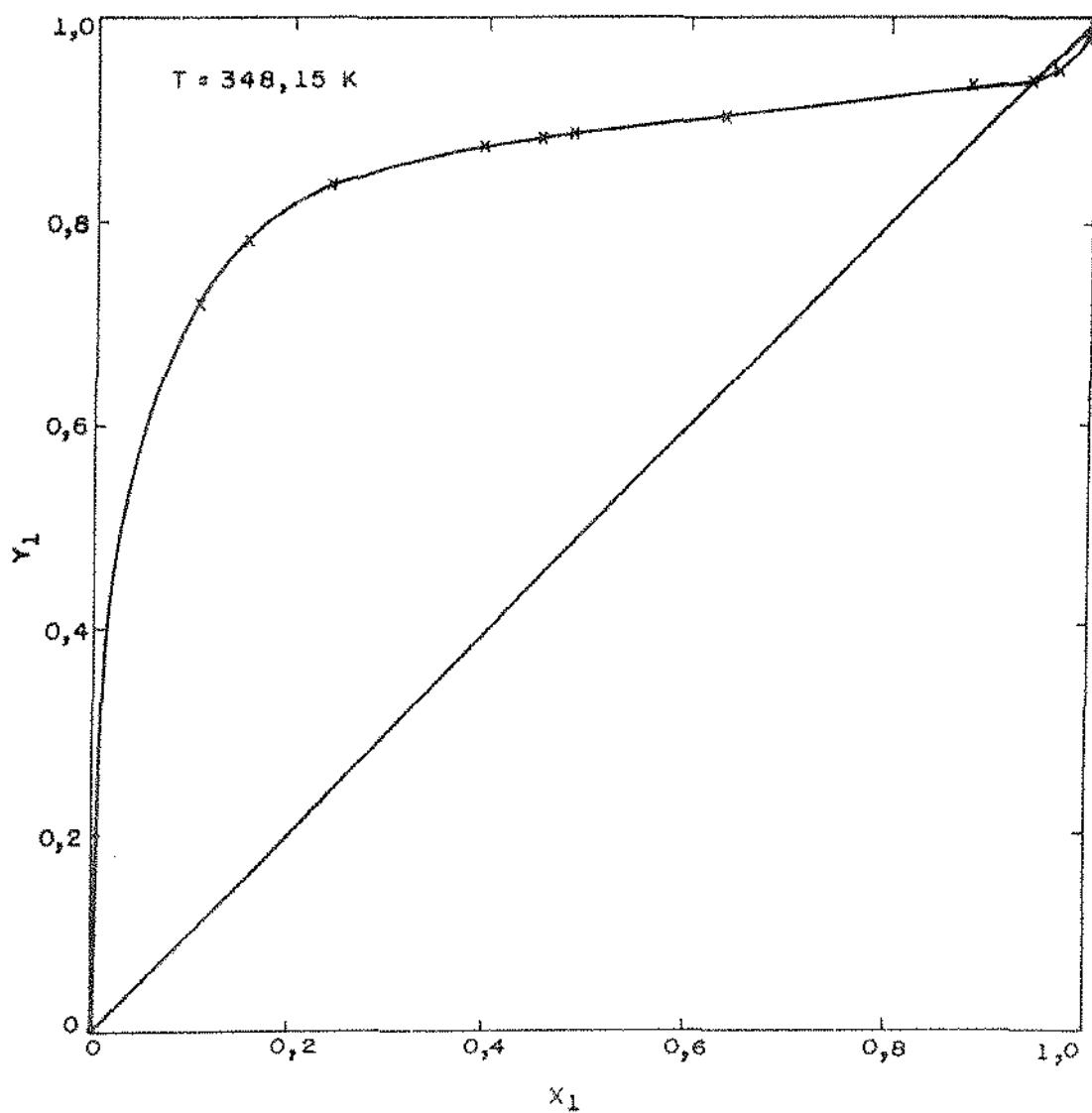


FIGURA V - 61
 y_1 VS x_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

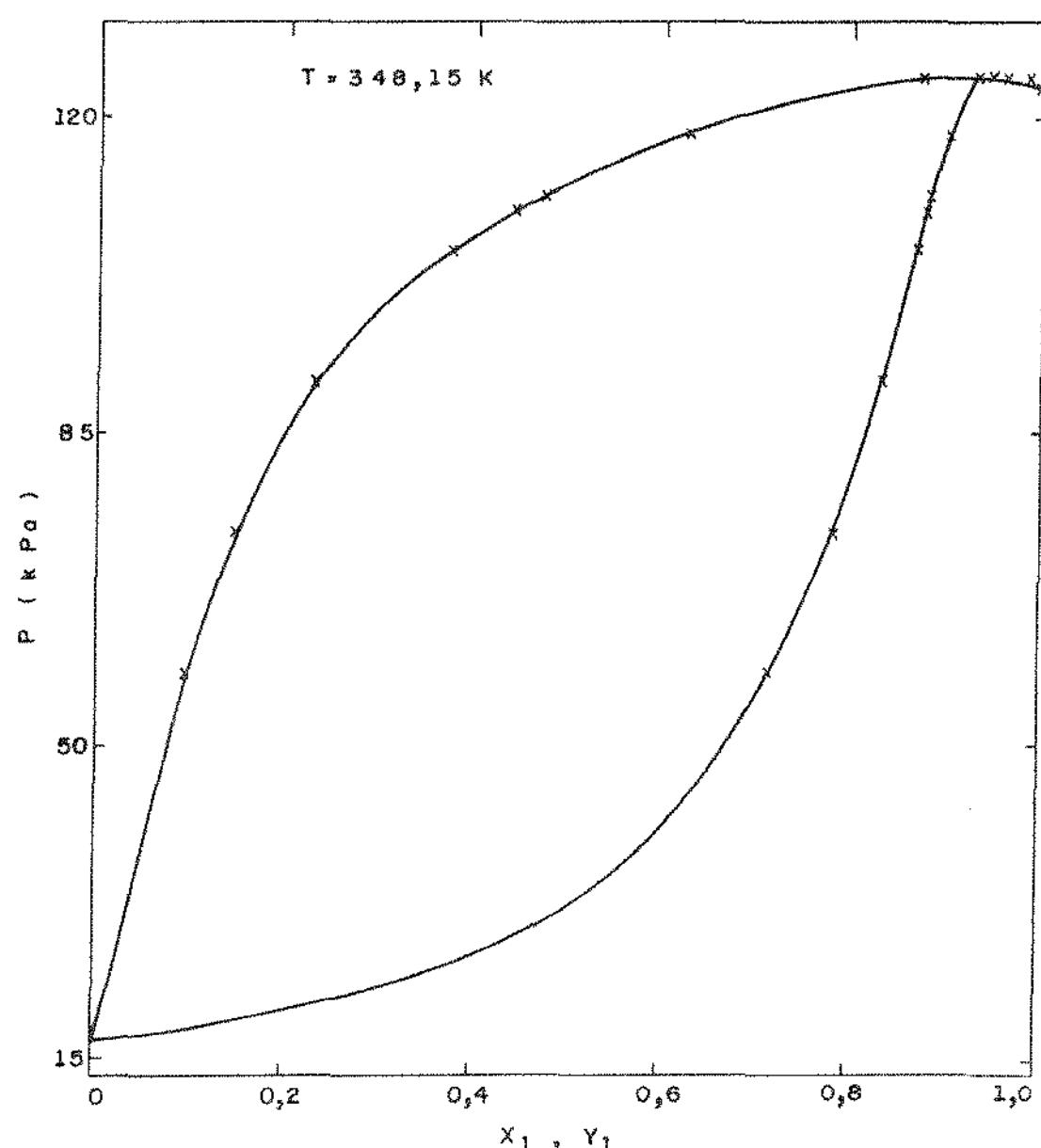


FIGURA V - 62
PRESSÃO VS x_1 e y_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-BUTANOL (2)

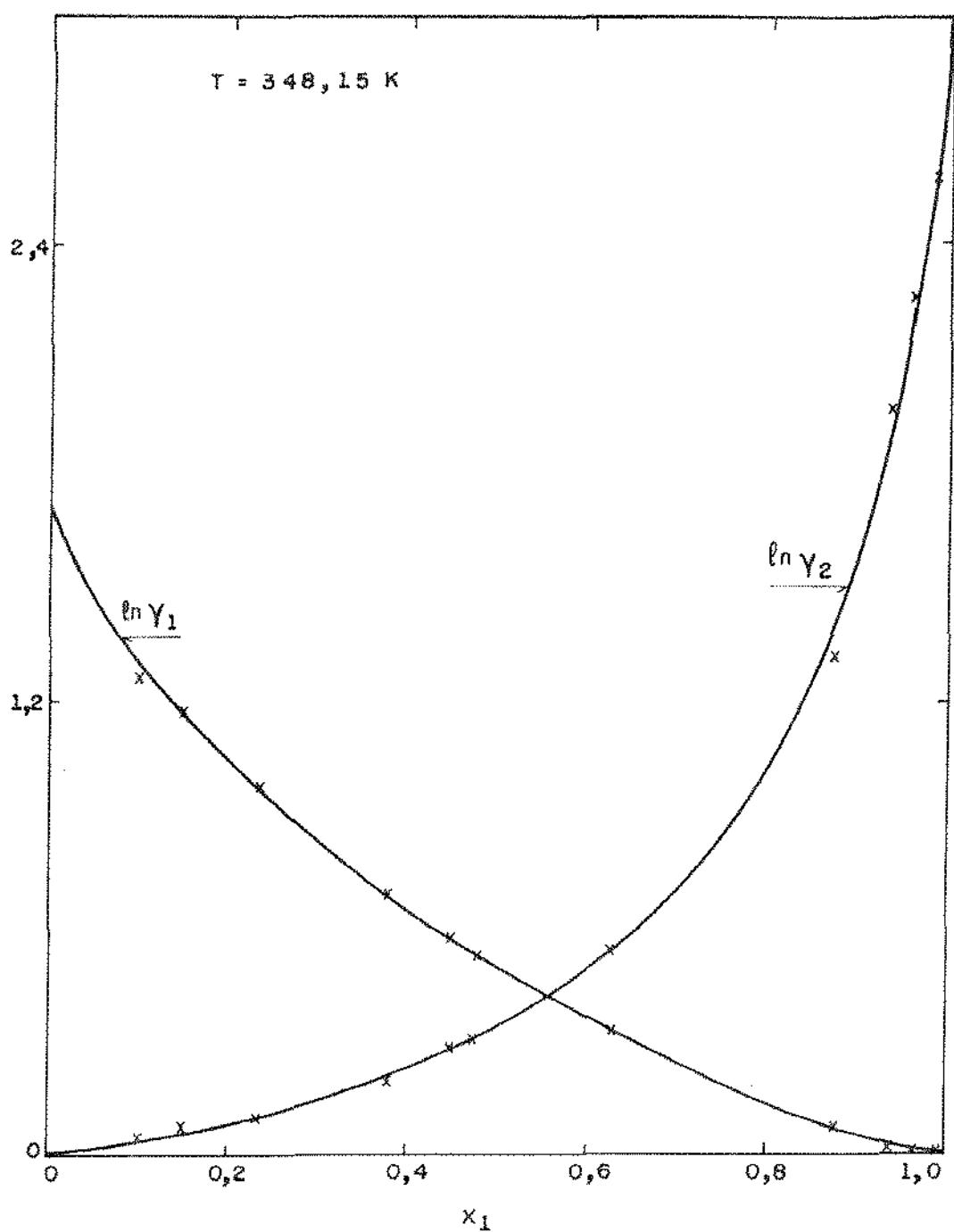


FIGURA V - 63
 $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ VS X_1
SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

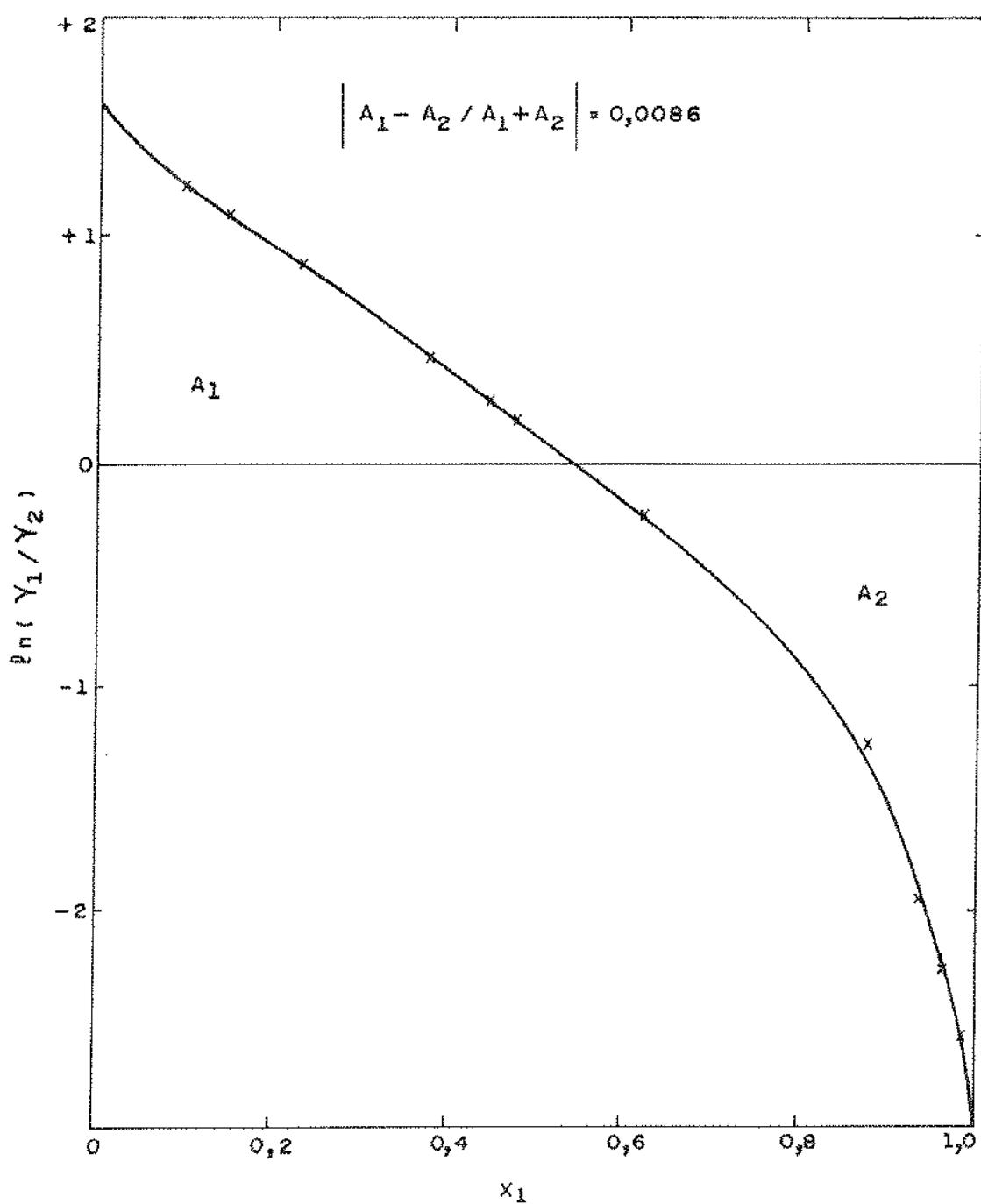


FIGURA V - 64
 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ VS x_1
 SISTEMA n - HEXANO (1) / 1 - BUTANOL (2)

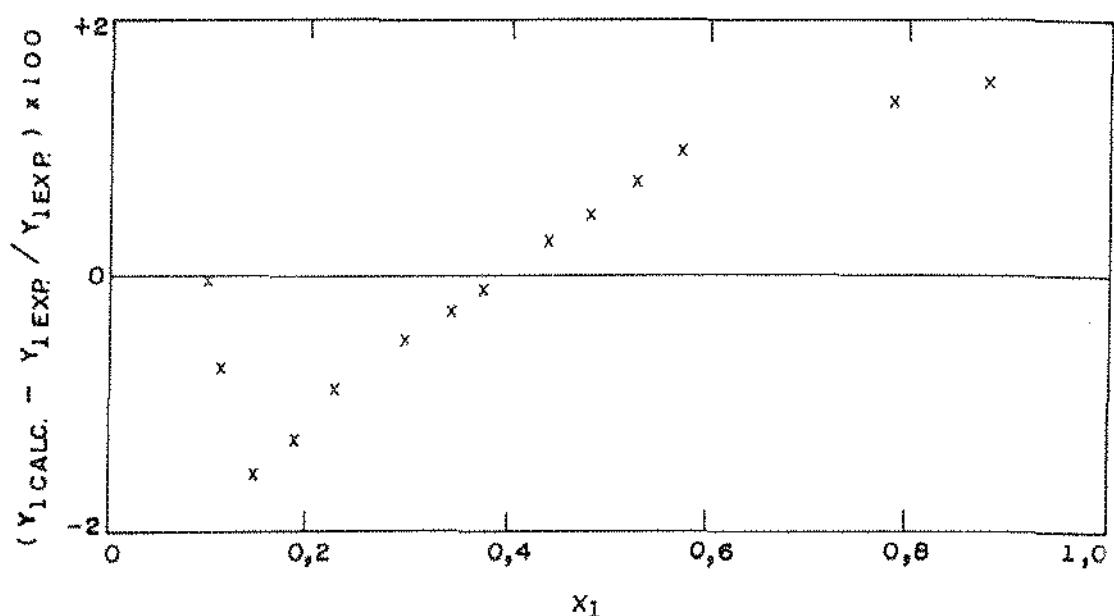


FIGURA V - 65
DESVIO PERCENTUAL EM Y_1 VS X_1
SISTEMA n-HEXANO (1) / 1-BUTANOL (2)

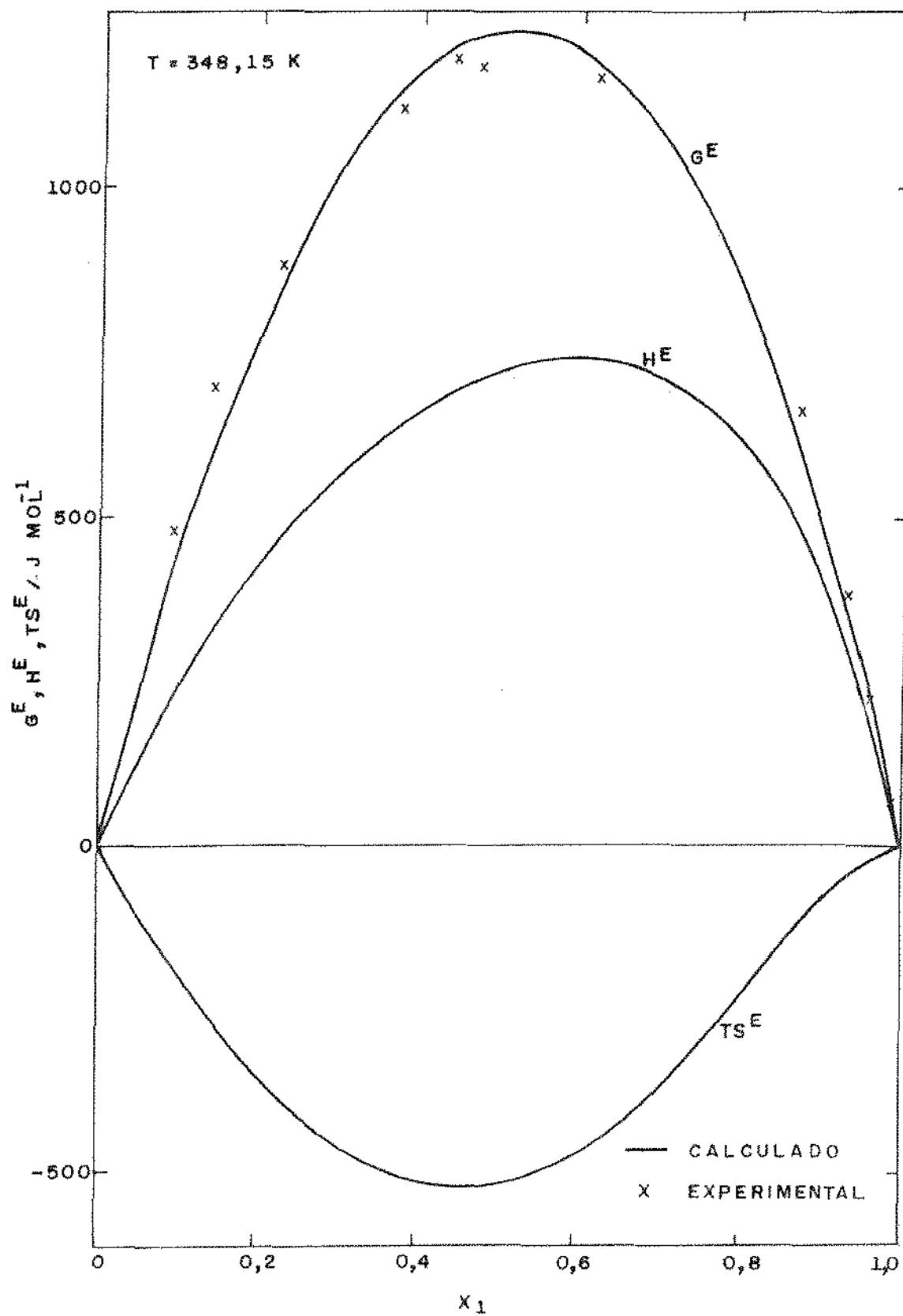


FIGURA V - 66

GRANDEZAS EXCESSO (G^E, H^E, TSE^E) CALCULADAS E
 G^E EXPERIMENTAL VS x_1

SISTEMA n-HEXANO (1) - BUTANOL (2)

V.6 - Discussão dos resultados

Todos os sistemas possuem desvios positivos em relação à lei de Raoult, ou seja $G^E > 0$. Isto significa que os valores dos coeficientes de atividade são maiores que a unidade. As forças intermoleculares são, portanto, menores na solução do que as dos componentes quando puros. Como consequência a volatilidade de cada componente aumenta, de modo que as pressões parciais são maiores que as previstas pela lei de Raoult.

Os valores do excesso de entalpia são todos positivos, enquanto que o excesso de entropia é negativo, em toda a faixa de composição.

Os valores experimentais de G^E , para quantidades equimolares dos dois componentes foram:

T/K	Sistema	$G^E_{\text{exp}} / \text{J mol}^{-1}$
323,15	n-hexano/2-propanol	1242
	n-hexano/1-butanol	1183
338,15	n-hexano/1-propanol	1368
	n-hexano/2-propanol	1254
	n-hexano/1-butanol	1215
348,15	n-hexano/1-propanol	1327
	n-hexano/2-propanol	1173
	n-hexano/1-butanol	1194

Através da equação de Wilson obtém-se os seguintes valores de G^E , H^E e $T\Delta S^E$, para os diversos sistemas, com quantidades equimolares dos dois componentes:

T/K	Sistema	$G^E_{\text{Wilson}}/\text{J mol}^{-1}$
323,15	n-hexano/2-propanol	1252
	n-hexano/1-butanol	1234
338,15	n-hexano/1-propanol	1383
	n-hexano/2-propanol	1268
	n-hexano/1-butanol	1204
348,15	n-hexano/1-propanol	1348
	n-hexano/2-propanol	1195
	n-hexano/1-butanol	1237

T/K	Sistema	$H^E_{\text{Wilson}}/\text{J mol}^{-1}$
323,15	n-hexano/2-propanol	564
	n-hexano/1-butanol	470
338,16	n-hexano/2-propanol	675
	n-hexano/2-propanol	663
	n-hexano/1-butanol	442
348,15	n-hexano/1-propanol	734
	n-hexano/2-propanol	706
	n-hexano/1-butanol	719

T/K	Sistema	$T\Delta S_E^E \text{ Wilson/J mol}^{-1}$
323,15	n-hexano/2-propanol	-689
	n-hexano/1-butanol	-764
338,15	n-hexano/1-propanol	-710
	n-hexano/2-propanol	-605
	n-hexano/1-butanol	-762
348,15	n-hexano/1-propanol	-613
	n-hexano/2-propanol	-489
	n-hexano/1-butanol	-518

Em todos os sistemas e temperaturas estudados, a equação de Wilson representou muito bem o excesso da energia livre de Gibbs calculado através dos dados experimentais. Isto pode ser comprovado pelos desvios médios relativos apresentados nas tabelas que contém os G_E^E .

Para quantidades equimolares dos dois componentes, o comportamento de G_E^E experimental foi análogo ao calculado através da equação de Wilson. Os álcoois primários possuem G_E^E maiores que os secundários em todas as temperaturas estudadas. G_E^E diminui com o aumento do número de átomos de carbono do álcool.

O comportamento de G_E^E com a temperatura, na faixa estudada, já não obedece a um comportamento sistemático em relação aos parâmetros que se está considerando. E ainda, a sua influência no G_E^E é bem pequena quando comparada com a variação causada pela posição do radical OH⁻ e pelo número de átomos de carbono. O excesso da energia livre de Gibbs para o 1-propanol

diminui com o aumento da temperatura. Já para o 2-propanol G^E aumenta quando a temperatura passa de 323,15 para 338,15 K e diminui para a temperatura de 348,15 K. Com o 1-butanol, G^E diminui da temperatura de 323,15 para 338,15 K e aumenta com o aumento da temperatura para 348,15 K.

Pode-se concluir que G^E é pouco sensível nesta faixa de temperatura, sem deixar de considerar, é claro, incertezas experimentais. Um comportamento semelhante foi verificado por Brown⁽⁶⁾ quando ele estudou as variações de G^E de álcoois com benzeno, na faixa de temperatura de 298,15 a 338,15 K e por Schmelzer⁽²²⁾, apresentando os sistemas n-hexano/1-octanol a 313,15 e 353,15 K, n-heptano/1-propanol a 303,15 e 348,15 K e n-heptano/1-butanol a 323,15 e 348,15 K.

Quanto ao comportamento de H^E , relativamente ao aumento do número de átomos de carbono, verifica-se um decréscimo nestes valores. Mudando-se a posição do radical OH⁻ do álcool de primário para secundário, houve também um decréscimo nos valores de H^E . O aumento da temperatura, tende a aumentar o excesso de entalpia. O comportamento do sistema n-hexano/1-butanol a 338,15 K foge desta verificação, provavelmente devido a alguns desvios nos dados experimentais. Vale salientar que para se calcular o valor de G^E a fração molar y_1 , tem grande influência. Esta mudança centesimal, ou mesmo da ordem de milésimos, no valor de y_1 contribui para uma significante mudança de G^E naquele ponto. Consequentemente, haverá uma alteração nos valores calculados dos parâmetros da equação de Wilson e é através deles que se calcula a curva de H^E . Além do mais, convém dizer que o sistema n-hexano/1-butanol, por apresentar alta volatilidade

relativa, pode conter algum desvio nos dados experimentais, devido ao problema da condensação parcial.

Brown⁽⁶⁾ verificou em seu trabalho, envolvendo álcoois e benzeno, um aumento sistemático de H^E com a elevação da temperatura.

Os resultados de TS^E , para quantidades equimolares dos dois componentes, seguiram o seguinte comportamento: relativamente ao número de átomos de carbono do álcool, TS^E diminui a 538,15 K e aumenta a 548,15 K. A posição do radical OH⁻ de primário para secundário, influiu de maneira a aumentar o valor de TS^E . Quanto à temperatura, houve um aumento sistemático de TS^E com o aumento da temperatura.

De um modo geral, as curvas de G^E , H^E e TS^E versus x_1 apresentam um comportamento sistemático em todos os sistemas estudados neste trabalho e concordam plenamente com estudos e conclusões de vários autores^(6,77).

Os álcoois são fortemente associados por ligações do tipo pontes de hidrogênio. Quando ocorre a diluição de um álcool com um solvente não-polar, o rompimento destas ligações e a mistura do álcool homomorfo com o solvente irão influir nas grandezas termodinâmicas da solução.

A análise do excesso da energia livre de Gibbs resulta de uma análise do excesso de entropia e entalpia, já que G^E , H^E = TS^E .

O excesso de entropia é negativo, o que significa um aumento da ordenação do sistema, em relação a dos componentes

quando puros. Isto se deve provavelmente às forças de interação físicas.

Quando o álcool, que é uma substância associada por fortes ligações do tipo pontes de hidrogênio, é dissolvido em um excesso do componente não-polar, n-hexano, as pontes de hidrogênio são quebradas até que à diluição infinita as moléculas de álcool existem como monômeros, influenciando o comportamento de H^E .

Os sinais opostos das duas funções e suas leves assimetrias induzem a um G^E positivo e aproximadamente simétrico e, por conseguinte apresentando uma temperatura de solução crítica superior⁽⁷⁷⁾ (a temperatura na qual uma solução passa de homogênea a apresentar separação de fases é chamada "temperatura de solução crítica").

O comportamento das curvas de G^E , H^E e TSE^E , para sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático é bem diferente daquele para sistemas do tipo benzeno/álcool alifático. Barker⁽⁷⁷⁾ atribui isto às interações de energia mais favoráveis entre um grupo hidroxila e os elétrons π de uma molécula aromática, do que com os elétrons menos polarizáveis de uma molécula saturada. A maior miscibilidade existente entre todos os líquidos altamente polares com solventes aromáticos do que com hidrocarbonetos alifáticos é uma evidência destas interações.

Todos os sistemas estudados apresentaram azeótropo e os valores das frações molares onde eles ocorrem estão sumarizados abaixo:

T/K	Sistema	x_1 (azeótropo)
323,15	n-hexano/2-propanol	0,7600
	n-hexano/1-butanol	0,9500
338,15	n-hexano/1-propanol	0,8240
	n-hexano/2-propanol	0,7150
	n-hexano/1-butanol	0,9490
348,15	n-hexano/1-propanol	0,8010
	n-hexano/2-propanol	0,6810
	n-hexano/1-butanol	0,9380

Estes valores foram obtidos diretamente dos gráficos x_1 versus y_1 .

Verifica-se que o azeótropo se localiza a frações molares do componente 1 menores, quanto maior a temperatura.

Os coeficientes de atividade à diluição infinita de ambos os componentes em todos os sistemas estudados foram calculados através das equações

$$\ln \gamma_1^\infty = - \ln A_{12} - A_{21} + 1 \quad (\text{V. 6})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = - \ln A_{21} - A_{12} + 1 \quad (\text{V. 7})$$

Os valores estão sumarizados abaixo :

T/K	Sistema	$\ln \gamma_1^\infty$	$\ln \gamma_2^\infty$
323,15	n-hexano/2-propanol	6,138	13,613
	n-hexano/1-butanol	5,3153	19,737
338,15	n-hexano/1-propanol	7,975	12,861
	n-hexano/2-propanol	6,104	10,208
	n-hexano/1-butanol	4,470	16,809
348,15	n-hexano/1-propanol	7,158	9,796
	n-hexano/2-propanol	5,216	7,399
	n-hexano/1-butanol	5,506	8,382

A exceção do $\ln \gamma_1^\infty$ para o sistema n-hexano/1-butanol, verifica-se uma diminuição de $\ln \gamma_1^\infty$ e $\ln \gamma_2^\infty$, quanto maior a temperatura.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Segundo a classificação de Rowlinson⁽⁷⁷⁾ os sistemas estudados constituem soluções não complexas, uma vez que o excesso de entalpia e energia livre de Gibbs não ultrapassam 2500 J/mol.

Verificou-se que as características típicas da solução constituída por n-hexano/álcool alifático, na faixa de temperatura estudada são, uma entalpia excesso que é positiva, uma entropia excesso negativa e, consequentemente um excesso de energia livre de Gibbs que é relativamente alto e aproximadamente simétrico em relação à composição. Estes resultados estão inteiramente de acordo com os obtidos por Rowlinson⁽⁷⁷⁾, para o sistema etanol/i-octano a 25°C.

É provável que não ocorram efeitos específicos de solvatação, pois caso contrário, ter-se-ia um desvio negativo em relação à lei de Raoult, uma vez que eles necessariamente diminuiriam a volatilidade dos componentes originais.

Ele diminui com o aumento do número de átomos de carbono do álcool. Este comportamento pode ser devido à diminuição do número de ligações pontes de hidrogênio formadas e às forças de van der Waals mais fracas quanto maior o número de átomos de carbono. Há ainda, uma contribuição das cadeias alquilas as quais se separam quando as pontes de hidrogênio são rompidas; este efeito é maior quanto menor o álcool envolvido.

Em relação à posição do radical OH⁻, o fato de que G^E para 1-propanol é maior que para o 2-propanol é compreendido uma vez que os pontos de ebulação normal são, respectivamente, 97°C e 82,5 °C, o que indica que as ligações pontes de hidrogênio são mais facilmente rompidas no segundo álcool (1-propanol exibe um grau de associação maior que o 2-propanol). Paralelamente as forças de van der Waals ocorrem mais facilmente com álcoois secundários⁽⁷⁸⁾.

Como sugestões para trabalhos futuros poder-se-iam propor novos estudos, alterando-se o solvente, a estrutura dos álcoois, ou seja álcoois ramificados, e ampliar a faixa de temperatura relativamente às utilizadas neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - BROWN, I., SMITH, F., Liquid-vapour equilibria. IV. The system ethanol + benzene at 45°C, Aust. J. Chem., 7, 264, 1954.
- 2 - BROWN, I., SMITH, F., Liquid-vapour equilibria. IX. The systems n-propanol + benzene and n-butanol + benzene and n-butanol + benzene at 45°C, Aust. J. Chem., 12, 407, 1959.
- 3 - BROWN, I., FOCK, W., SMITH, F., Thermodynamic properties of alcohol solutions. II. Ethanol and isopropanol systems, Aust. J. Chem., 9, 364, 1956.
- 4 - BROWN, I., FOCK, W., Heats of mixing. III. Acetone and alcohol solutions, Aust. J. Chem., 10, 417, 1957.
- 5 - BROWN, I., FOCK, W., Heats of mixing. IV. Systems of n-alcohols with benzene at 25, 35 and 45°C, Aust. J. Chem., 14, 387, 1961.
- 6 - BROWN, I., FOCK, W., SMITH, F., The thermodynamic properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and n-hexane, J. Chem. Thermodyn., 1, 273, 1969.
- 7 - SCATCHARD, G., RAYMOND, C.L., Vapor-liquid equilibrium. II. Chloroform-ethanol mixtures at 35, 45 and 55°C, J. Chem. Soc., 6, 1278, 1958.
- 8 - NAGATA, I. et al., Excess Gibbs free energies and heats of mixing for binary systems ethyl acetate with methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol, J. Chem. Eng. Data, 20, 3, 271, 1975.

- 9 - PANDO,C. et al., Thermodynamics of alcohol-alcohol mixtures. 1. A continuous linear association model for alcohol-alcohol solutions, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23, 1, 67, 1984.
- 10 - FRIED,V. et al., Excess Gibbs functions of 2,3-dimethyl-2-butene + carbon tetrachloride and 2,3-dimethyl-2-butene + tetrachloroethylene , J. Chem. Thermody., 7, 895, 1975.
- 11 - NIGAM,R.K. et al., Excess Gibbs free energies, excess volumes and excess enthalpies of chlorobenzene + , and bromobenzene + O-xylene, + m-xylene and + p-xylene, J. Chem. Thermody., 8 , 159, 1956.
- 12 - JAIN,D.V.S, WADI,R.K., Vapour pressures and excess Gibbs energies of O-xylene +, m-xylene +, p-xylene +, and isopropylbenzene + carbon tetrachloride at 303. 15K, J. Chem. Thermody., 8 , 493, 1976.
- 13 - STECKI,J., JACKOWSKI,A.W., Thermodynamics of liquid mixtures of benzene + cyclohexane at temperatures below the triple-point temperatures of the constituents, J. Chem. Thermody., 8 , 1095, 1976.
- 14 - WAGNER,M. et al., Excess Gibbs free energy in methanol + acetic acid and ethanol + acetic acid, J. Chem. Thermody., 12, 181, 1980.
- 15 - BLAGOI,Y.P. et al., Acad. Sci. Ukrainian SSR, Phys. - Tech. Inst. Low Temps., UDK 534.22, 538.54, 1975.

- 16 - PONTE,M.N., STREETT,W.B., STAVELEY,A.K., An experiment study of the equation of state of liquid mixtures of nitrogen and methane, and the effect of pressure on their excess thermodynamic functions, J. Chem. Thermody., 10, 151, 1978.
- 17 - VAN NESS, H.C. et al., Thermodynamic excess properties of three alcohol-hydrocarbon systems, J. Chem. Eng. Data, 12, 2, 217, 1967.
- 18 - BROWN,G.N. Jr., WALDEMAR,T.Z., Temperature dependence of excess thermodynamic properties of ethanol + n-heptane and 2-propanol + n-heptane solutions, J. Chem. Eng. Data, 24, 4, 319, 1979.
- 19 - BERRO,C., ROGALSKI,M., PÉNELOUX,A., Excess Gibbs energies and excess volumes of 1-Butanol + n-Hexane and 2-Methyl - 1-propanol + n-Hexane binary systems, J. Chem. Eng. Data, 27, 552, 1982.
- 20 - JANASZEWSKI,B. et al., Vapour-liquid equilibria. I. An apparatus for isothermal total vapour pressure measurements: binary mixtures of ethanol and t-Butanol with n-Hexane, n-Heptane and n-octane at 313.15 K., Fluid Phase Equilibria, 9, 29S, 1982.
- 21 - SAYEGH,S.G., RATCLIFF,G.A., Excess Gibbs energies of binary systems of isopentanol and n-pentanol with hexane isomers at 25°C: measurement and prediction by analytical group solution model, J.Chem. Eng. Data, 21, 1, 71, 1976.

- 22 - SCHMELZER,J., LIEBERWIRTH,I., Prediction of vapour-liquid equilibria for systems containing longer-chain alcohols and alkanes by various group-contribution methods,Fluid Phase Equilibria, 9, 67, 1982.
- 23 - GOMES,N.R., Energia livre de Gibbs de sistemas álcool - éter, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1978.
- 24 - OLIVEIRA,W.A., MARCONSI,A.F., CHAGAS,A.P. and VOLPE,P.L.O., Molar excess Gibbs free energies of mixtures of ethanolamines and water, Thermochimica Acta, 42, 387, 1980.
- 25 - d'Ávila,S.G., SILVA,R.S.F., Isothermal vapor-liquid equilibrium data by total pressure method. Systems acetaldehyde-ethanol, acetaldehyde-water and ethanol-water , J. Chem. Eng.Data, 15, 3, 421 , 1970.
- 26 - HWANG,S.C. and ROBINSON,R.L.J., Vapor-Liquid equilibria at 25°C for nine alcohol-hydrocarbon binary systems, J. Chem. Eng. Data, 22, 3, 319, 1977.
- 27 - BERRO,C. and NEAU,E., Vapour-Liquid equilibrium of the systems 1-propanol + 2,2,4 - trimethyl pentane and 2-propanol + n-hexane, Fluid Phase Equilibria, 7, 41, 1981.
- 28 - SMIRNOVA,N.A. et al, Zh. Fiz. Khim., 43, 1983, 1969.
- 29 - SMITH,J.M., VAN NESS, H.C., Introdução à termodinâmica da engenharia química, Guanabara Dois, 1980.
- 30 - PRAUSNITZ,J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, Inc. 1969.
- 31 - TSOUKLOUOS, C., An empirical correlation of second virial coefficients, AIChE Journal, 20, 2 , 263, 1974.

- 32 - TARAKAD,R.R., DANNER,R.P., An improved corresponding states method for polar fluids: correlation of second virial coefficients, AIChE Journal, 23, 5, 685, 1977.
- 33 - REID,R.C., PRAUSNITZ,J.M. and SHERWOOD, T.K., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, 1977.
- 34 - PRAUSNITZ,J.M. et al, Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, Prentice-Hall, INC, 1980.
- 35 - ULRICHSON, D.L., STEVENSON,F.D., Effects of experimental errors on thermodynamic consistency and on representation of vapor-liquid equilibrium data, Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 5, 287, 1972.
- 36 - LIEBERMANN,E., FRIED,V., Thermodynamic consistency test methods, Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 2, 280, 1972.
- 37 - GIORDANO,R.C., d'Ávila, S.G., Consistência termodinâmica usando a equação da coexistência, VI Congresso Brasileiro de Eng. Química, 1984.
- 38 - GIORDANO,R.C., Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação etanol-água, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UNICAMP, 1985.
- 39 - ORYE,R.V., PRAUSNITZ, J.M., Multicomponent equilibria with the Wilson equation, I.E.C., 57, 5, 19, 1965.
- 40 - HANKS,R.W. et al, Calculation of isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary mixtures from heats of mixing, I.E.C. Fund., 10, 3, 504, 1971.

- 41 - LADURELLI, A.J. et al, Fallibilities inherent in the Wilson equation applied to systems having a negative excess Gibbs energy, I.E.C. Fundam., 14, 3, 191, 1975.
- 42 - CARNahan, B., LUTHER, H.A., WILKES, J.O., Applied Numerical Methods, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- 43 - HALA, E., PICK, J., FRIEND, V., VILIM, O., Vapour-liquid equilibrium. Pergamon Oxford, 1967.
- 44 - INGLIS, J.K.H., The isothermal distillation of nitrogen and oxygen and of argon and oxygen, Philos. Mag., 11, 640, 1906.
- 45 - TSIKLIS, D.S., Handbook of Techniques in high-pressure research and engineering, Plenum Press, New York, 1968.
- 46 - YOUNG, C.L., Experimental methods for studying phase behavior of mixtures at high temperatures and pressures. In: M.L. McGlashan ed., Chemical Thermodynamics. The Chemical Society, London, 2,3, 71, 1978.
- 47 - EUBANK, P.T., HALL, K.R. and HOLSTE, J.C., A review of experimental techniques for vapour-liquid equilibria. In: U. Knapp and S.I. Sandler, 2nd Int. Conf. on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry DECHEMA, Frankfurt, 678, 1980.
48. MALANOWSKI, S., Experimental methods for vapour-liquid equilibria. Part I Circulation methods. Fluid Phase Equilibria, 8, 197, 1982.
- 49 - BERRO, C., ROGALSKI, M., PÉNELOUX, A., A new ebulliometric technique. Vapour-liquid equilibria in the binary

- ethanol/n-nonane, Fluid Phase Equilibria, 8, 55, 1982.
- 50 - HALA, E., PICK, J., FRIEND, V., VILIM, O., Vapour-Liquid equilibrium. Pergamon, Oxford, 1967.
- 51 - ABBOTT, M.M., Measurement of vapour-liquid equilibrium. In: T.S. Storvick and S.I. Sandler (eds), Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 60.
- 52 - MARSH, K.N., The measurement of thermodynamic excess functions of binary liquid mixtures. In: M.L. McGlashan (ed.), Chemical Thermodynamics (Specialist periodical report), vol. II, Chap. I, The Chemical Society, London, 1, 1978.
- 53 - WILLIAMSON, A.G., Phase equilibria of two component systems and multicomponent systems. Part I. In: B. Le Neindre and B. Vodar (eds), Experimental Thermodynamics Butter worth, London, vol. II, Chap. 16, 749, 1975.
- 54 - TOMLINS, R.P., MARSH, K.N., A new apparatus for measuring the vapour pressure of liquid mixtures. Excess Gibbs free energy of octamethylcyclotetrasiloxane + cyclohexane at 308.17 K, J. Chem. Thermodynamics, 8, 1185, 1976.
- 55 - RUSSEL, T.G. and WILLIAMSON, A.G., Vapour pressures and excess Gibbs energies of n-hexane and of n-heptane + carbon tetrachloride and + chloroform at 298.15 K, J. Chem. Thermody., 7, 151, 1975.
- 56 - JANASZEWSKI, B. et al., Vapour-liquid equilibria. I. An apparatus for isothermal total vapour pressure

- measurements, Fluid Phase Equilibria, 9, 295, 1982.
- 57 - TAMIR, A. et al., A new device for measuring isothermal vapour-liquid equilibria, Fluid Phase Equilibria, 6, 237, 1981.
- 58 - SAGE B.H., LACEY, W.N., Phase equilibria in hydrocarbon systems I. Methods and apparatus, I.E.C., 26, 103, 1934.
- 59 - FELLER, M., McDONALD, H.J., Determination of liquid-vapour equilibria: new dew point-bubble point apparatus. Anal. Chem., 22, 538, 1950.
- 60 - SCHNEIDER, G.M., Phase Equilibria of liquid and gaseous mixtures at high pressures. Part 2. In: B. Le Neidre and B. Vodar, Experimental thermodynamics, vol. II, Butterworths, London, Chap. 16, 1975.
- 61 - EUBANK, P.T., HALL, K.R., HOLSTE, J.C., A review of experimental techniques for vapour-liquid equilibria. In: H. Knapp and S.I. Sandler, 2nd Int. Conf. on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, DECHEMA, Frankfurt, Part II, 675, 1980.
- 62 - MALANOWSKI, S., Experimental methods for vapour-liquid equilibria. II Dew and bubble point method, Fluid Phase Equilibria, 9, 511, 1982.
63. EVERETT, D.H., STODDART, C.T.H., Trans. Faraday Soc., 57, 746, 1961.
- 64 - MYERS, R.S., CLEVER, H.L., Excess Gibbs free energy of mixing in some hydrocarbon alcohol solutions by Rayleigh light scattering, J. Chem. Thermodyn., 2, 53, 1970.

- 65 - STAGE, H., MÜLLER, E., GRIMMELER, L., Neue Umlaufapparatur zur Vermessung von Dampf - Flüssigkeits-Phasen-Gleichgewichten, Chemiker-Ztg. Chem. Apparatur/85. Jahrgang/Nr.11/1961.
- 66 - BENEDICT, R.P., Fundamentals of temperature, pressure and flow measurements, Wiley, New York, 1969.
- 67 - International Critical Tables I, 401, 1928.
- 68 - AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S., Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols, J. Chem. Thermodyn., 2, 631, 1970.
- 69 - GMEHLING, J. et al., Vapour-Liquid equilibrium data collection. Aliphatic Hydrocarbons, vol. I, Part 6a, DECHEMA, 1980.
- 70 - PEMBERTON, R.C., MASH, C.J., Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303,15 K to 363,15 K determined by an accurate static method, J. Chem. Thermodyn., 10, 867, 1978.
- 71 - MERTL, L., Liquid-vapour equilibrium. II. Phase equilibria in the ternary system ethyl acetate-ethanol-water, Collection Czechoslov.Chem Commun., vol. 37, 1972.
- 72 - TIMMERMANS, J., Physico-Chemical constants of pure organic compounds, vol. II, 1965.
- 75 - BOUBLÍK, T., FRIED, V., HÁLA, B., The vapour pressures of pure substances, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.

- 74 - LENOIR, J.M., SAKATA, M., The correlation of vapour-liquid equilibria used to determine tray efficiencies, I.E.C. Fundamentals, 17, 2, 1978.
- 75 - Handbbok of Chemistry and Physics, 58th edition, 1977-1978, CRC Press.
- 76 - CANO, V.J., Desenvolvimento de um ebuliômetro com recirculação das fases líquida e vapor condensada, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1985.
- 77 - ROWLINSON, J.S., Liquids and Liquid Mixtures, Second edition, Butterworths, 1969.
- 78 - MORRISON, R.T., BOYD, R.N., Organic Chemistry, 3RD Edition, 1973, Allyn and Bacon, Ind.