



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

TERMODINÂMICA APLICADA

EQUILÍBRIO DE FASES

Prof Antonio Carlos da Silva

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÕES COM MAIS DE UM COMPONENTE VOLÁTIL

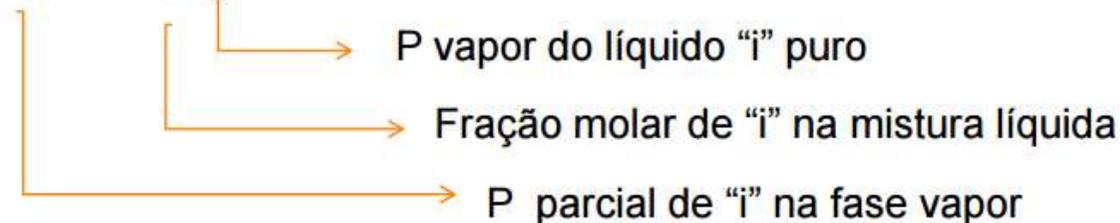
- Para mais de uma substância volátil a pressão total do sistema será dada pela soma das pressões parciais dos diversos componentes na solução

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

P1,P2,P3,... Pressões parciais

- A Lei de Raoult estabelece que:

$$P_i = x_i P_i^0$$



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

PROPRIEDADES IMPORTANTES DA SOLUÇÃO IDEAL

- O calor do processo de mistura dos componentes puros para formar a solução é zero;
- A variação de volume no processo de mistura também é zero;
- Lei de Raoult.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

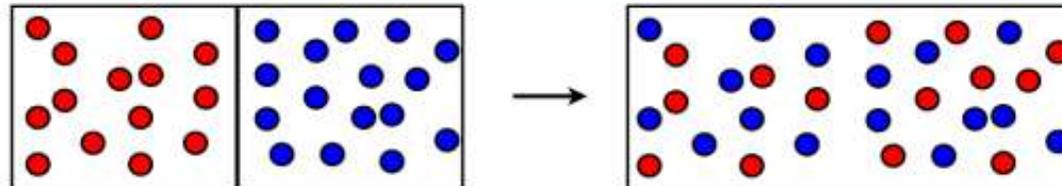
SOLUÇÕES IDEAIS E NÃO IDEAIS – DEFINIÇÕES E EQUACIONAMENTO

Solução Ideal: Uma solução de dois componentes A e B é ideal sob o ponto de vista termodinâmico se a **Entalpia de mistura é nula** e a **Entropia de mistura** é função exclusiva da fração molar de cada componente: Assim:

$$Q_p = \Delta H_{mis} = 0$$

$$\Delta S_{mis} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Decorrencia: A mistura de dois gases ideais forma uma solução gasosa ideal



LEI DE HENRY

Em **soluções diluídas** reais a pressão de vapor também é proporcional à fração molar do componente, entretanto a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância pura e sim uma constante empírica. Essa relação é conhecida como Lei de Henry e estabelece que:

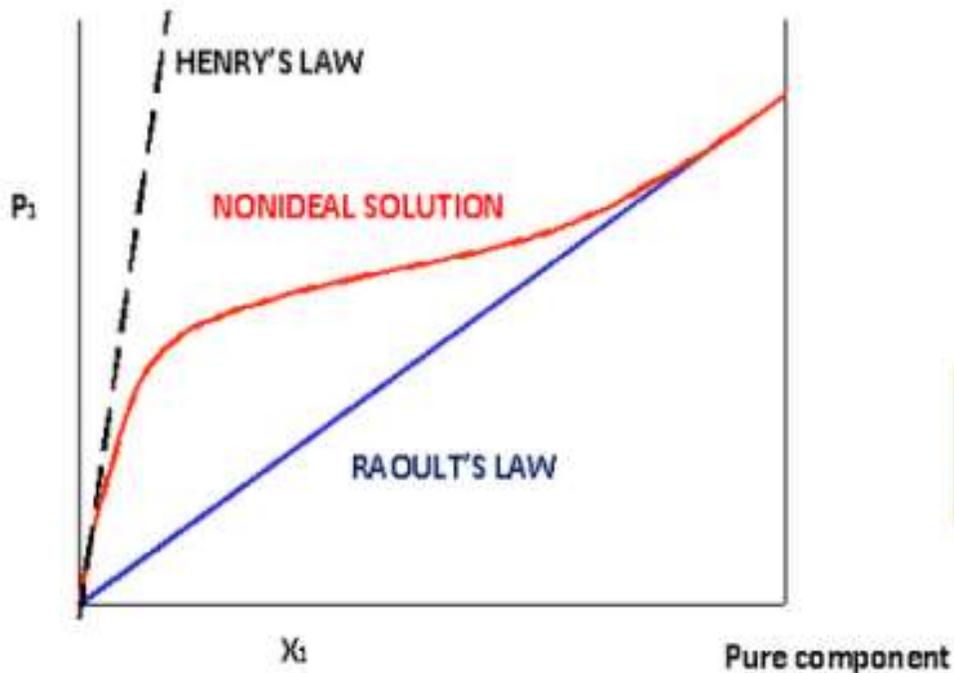
$$p_A = x_A \cdot K_A$$

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO IDEAL EM FASE CONDENSADA (SOLUÇÃO LÍQUIDA)

Seja o **solvente** o componente (1) com fração molar x_1 e o **soluto** o componente (2) com fração molar x_2 .

Uma solução é definida como ideal no regime de baixa concentração de soluto (fração molar $x_2 \rightarrow 0$) na qual o solvente segue a Lei de Raoult e sua pressão de vapor é proporcional à fração molar x_1 .



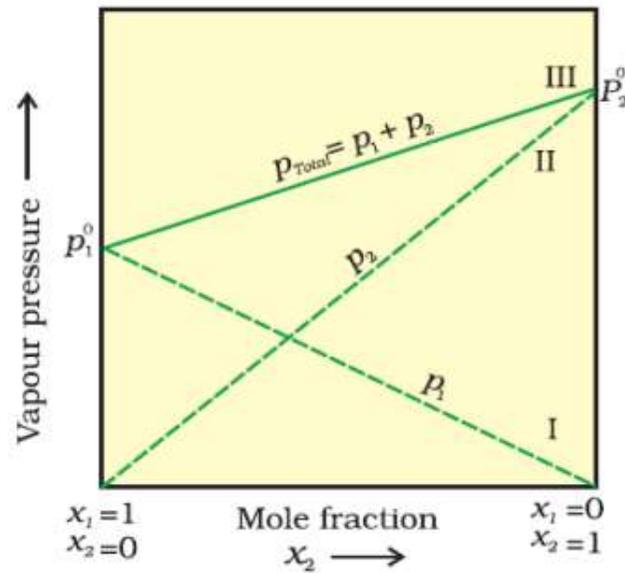
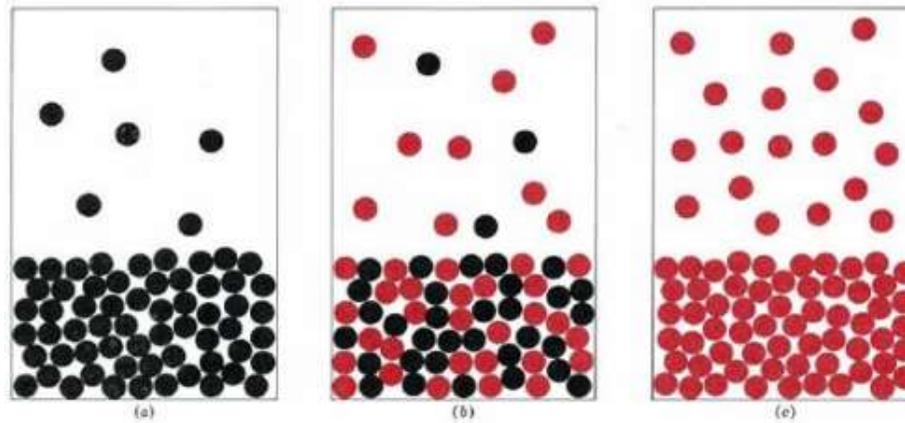
$$P_1 = x_1 P_1^0$$

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^0$$

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO IDEAL DE DOIS LÍQUIDOS VOLÁTEIS

Exemplo Benzeno e Tolueno



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

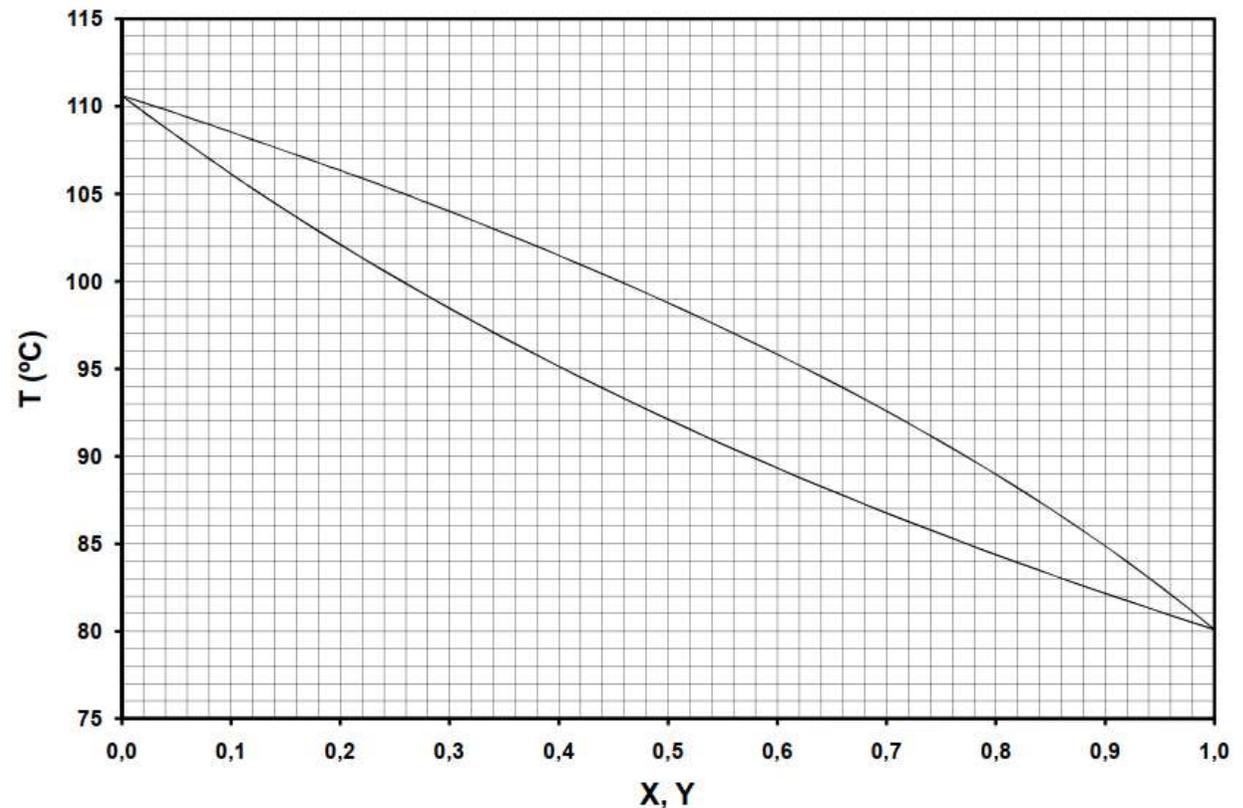
SOLUÇÃO IDEAL DE DOIS LÍQUIDOS VOLÁTEIS

Exemplo Benzeno e Tolueno

A 760 mm Hg:

- Temperatura de ebulição do Benzeno: 80,1°C
- Temperatura de ebulição do Tolueno: 110,6°C

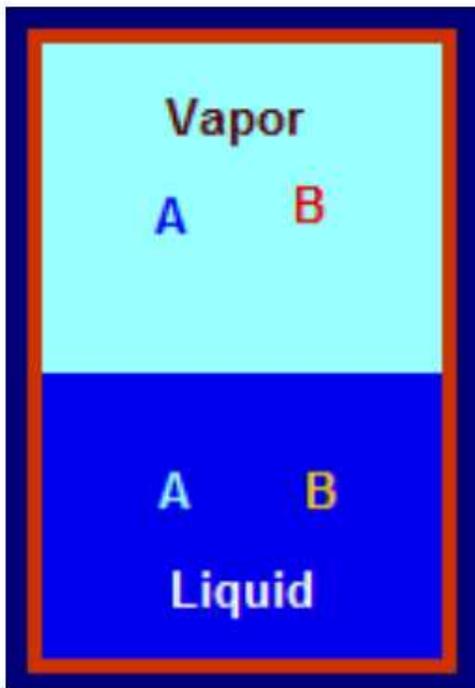
Diagrama das temperaturas de ebulição
Benzeno-Tolueno - 760 mmHg



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

(T constante)



- Frações na fase líquida:

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$P = P_1 + P_2$$

$$P = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 = x_1 P_1^0 + (1 - x_1) P_2^0$$

$$P = x_1 P_1^0 + P_2^0 - x_1 P_2^0$$

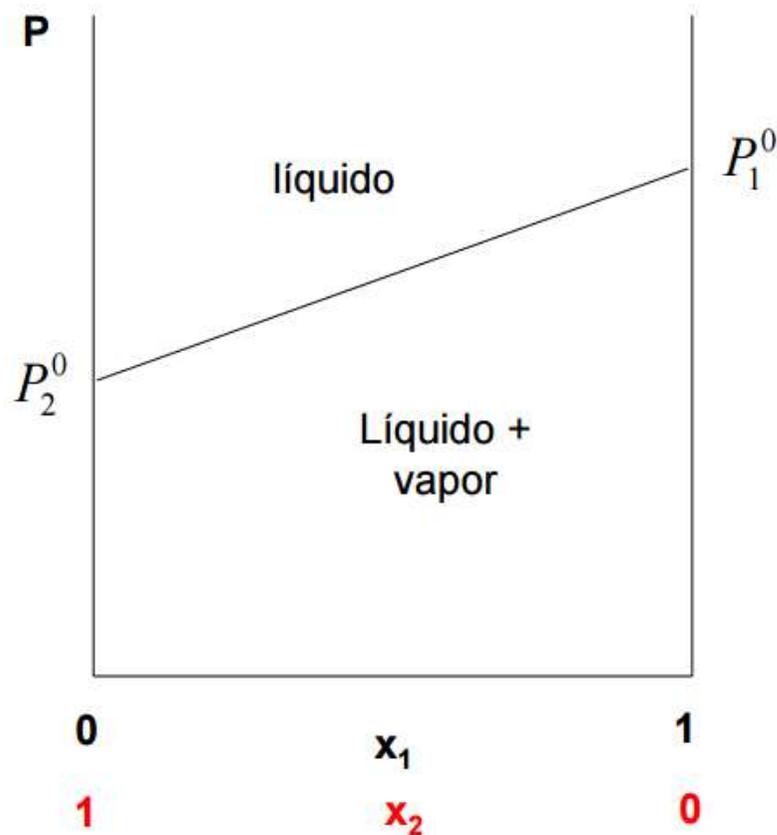
$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$$

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

(T constante)

➔
$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$$



Considerando o componente 1 mais volátil

Mais volátil tem maior pressão de vapor numa dada temperatura

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

(T constante)

- Frações na fase vapor:

$$y_1 + y_2 = 1$$

- Lei de Dalton: $P_1 = y_1 P$ e $P_2 = y_2 P$

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + x_1 (P_1^0 - P_2^0)}$$

- Fração molar do componente 1 na fase vapor:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + x_1 (P_1^0 - P_2^0)}$$

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

(T constante)

- Substituindo o valor de x_1 :
$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + y_1 (P_2^0 - P_1^0)}$$

em , $P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$ tem-se:

$$P = P_2^0 + \left[\frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + y_1 (P_2^0 - P_1^0)} \right] (P_1^0 - P_2^0)$$



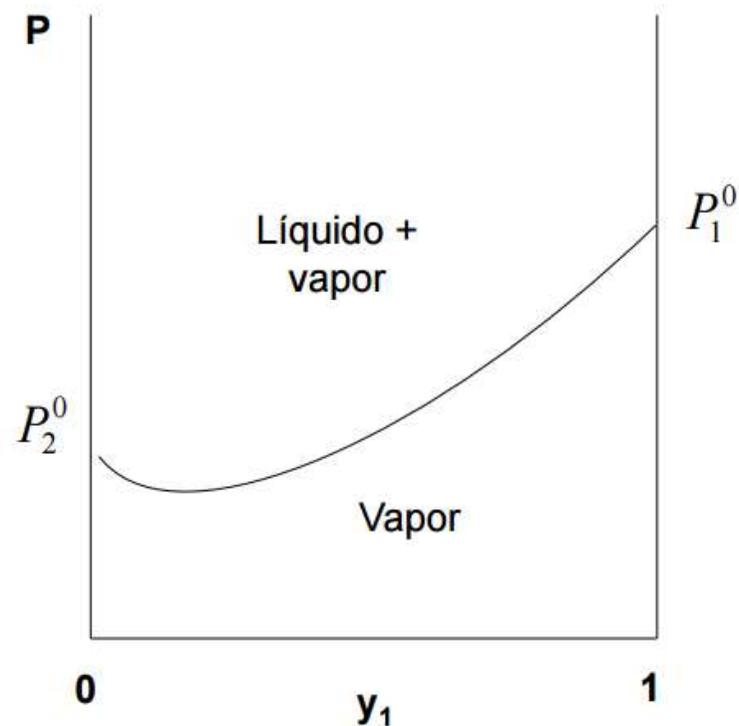
$$P = \frac{P_2^0 P_1^0}{P_1^0 + y_1 (P_2^0 - P_1^0)}$$

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

(T constante)

→
$$P = \frac{P_2^0 P_1^0}{P_1^0 + y_1 (P_2^0 - P_1^0)}$$

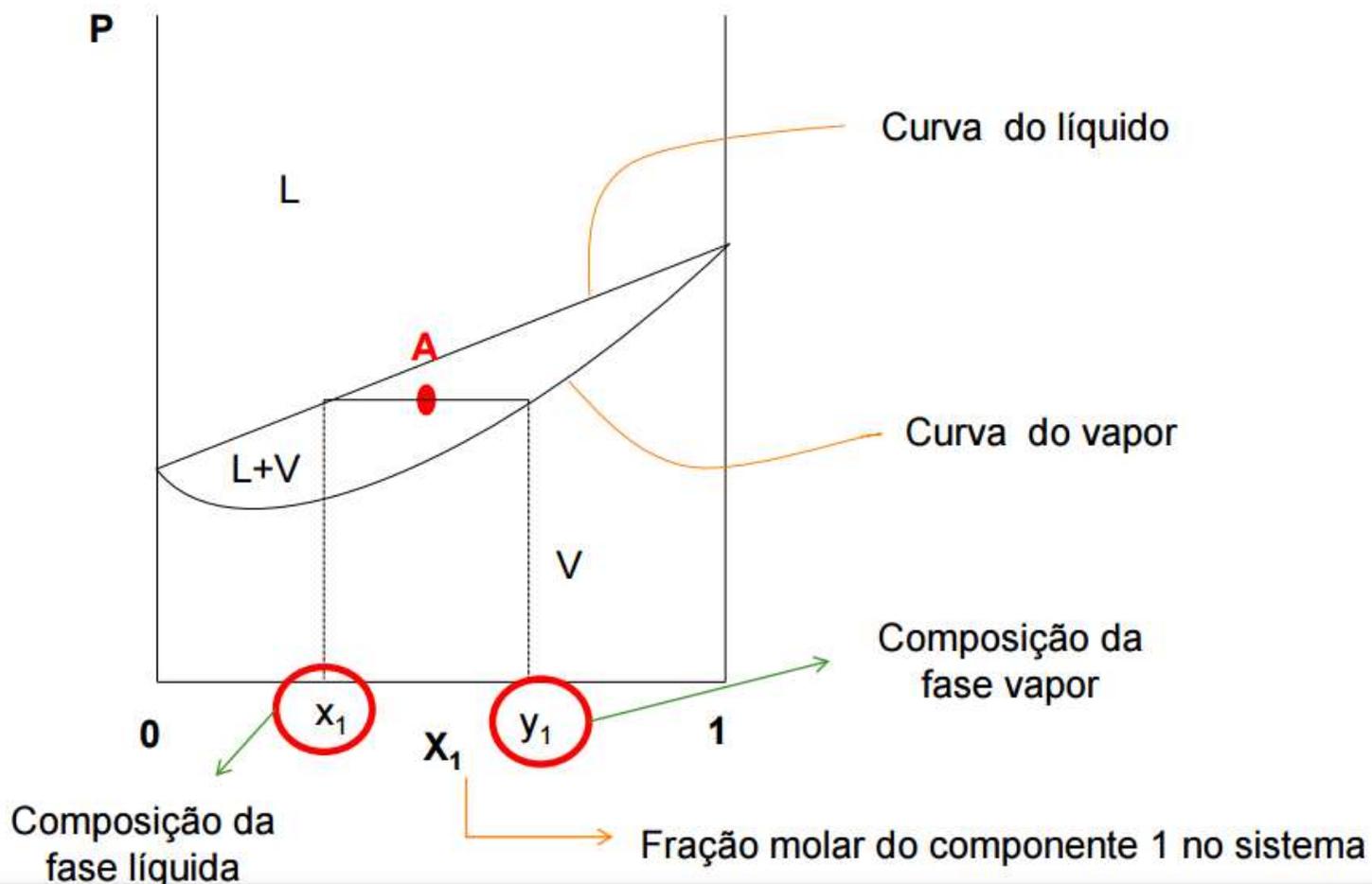


EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

(T constante)

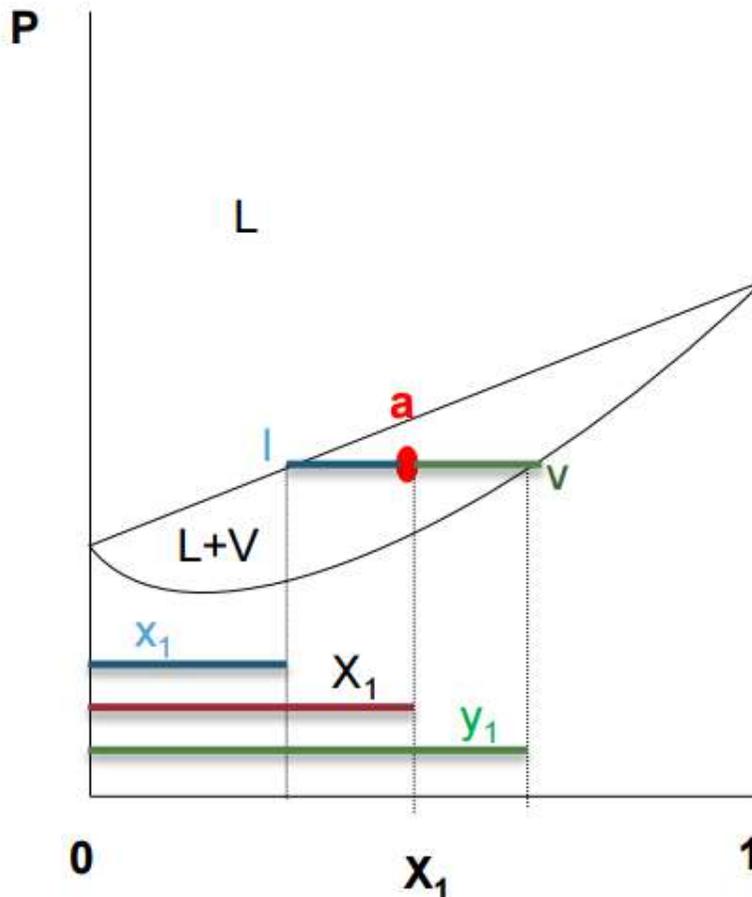
- Somando os dois gráficos tem-se:



EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

A REGRA DA ALAVANCA



Sendo:

$n_{1 \text{ liq}} = n^\circ$ mol componente 1 na fase líquida;

$n_{1 \text{ vap}} = n^\circ$ mol componente 1 na fase vapor;

$n_{\text{ liq}} = n^\circ$ mol total na fase líquida;

$n_{\text{ vap}} = n^\circ$ mol total na fase vapor;

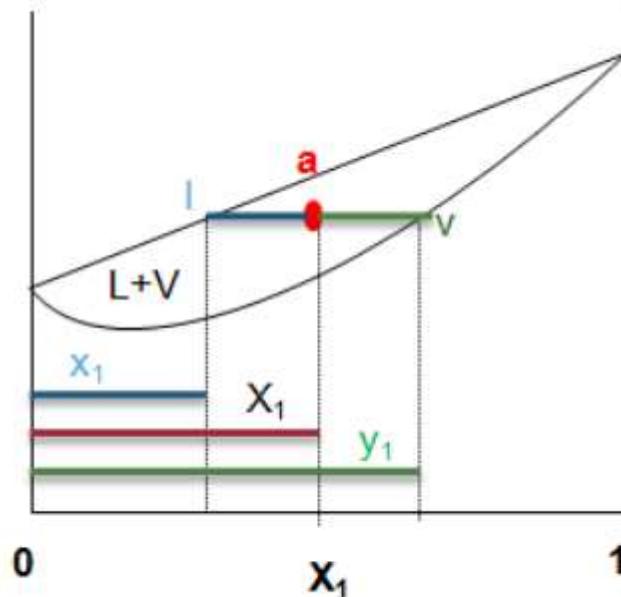
$n_1 = n^\circ$ mol total do componente 1;

$N = n^\circ$ mol total.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

SOLUÇÃO BINÁRIAS DE COMPONENTES VOLÁTEIS

A REGRA DA ALAVANCA



$$\overline{al} = X_1 - x_1 = \frac{n_1}{N} - \frac{n_{1liq}}{n_{liq}}$$

$$\overline{av} = y_1 - X_1 = \frac{n_{1vap}}{n_{vap}} - \frac{n_1}{N}$$

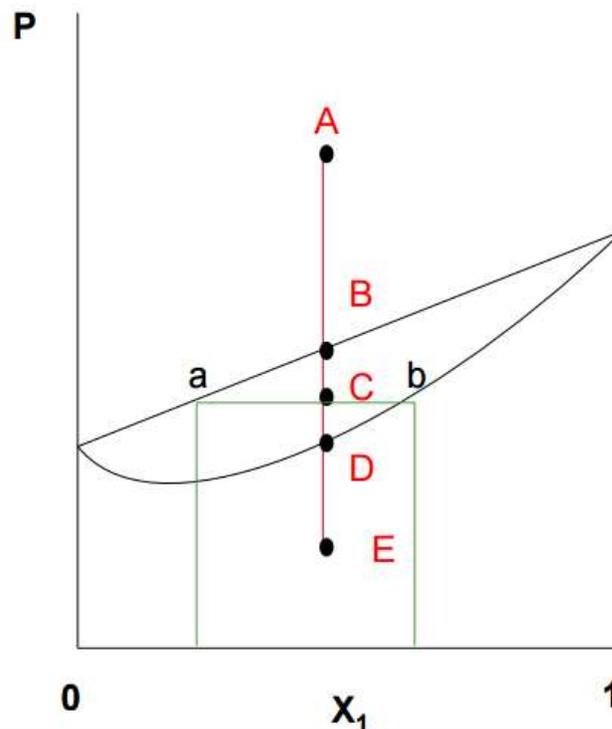
Multiplicando "al" por n_{liq} e "av" por n_{vap} tem-se:

$$\overline{al} \cdot n_{liq} = \overline{av} \cdot n_{vap}$$

$$\frac{n_{liq}}{n_{vap}} = \frac{\overline{av}}{\overline{al}}$$

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

MUDANÇA DE ESTADO QUANDO SE REDUZ P ISOTERMICAMENTE



Ponto A: somente fase L presente;

Ponto B: aparece os primeiros traços de V;

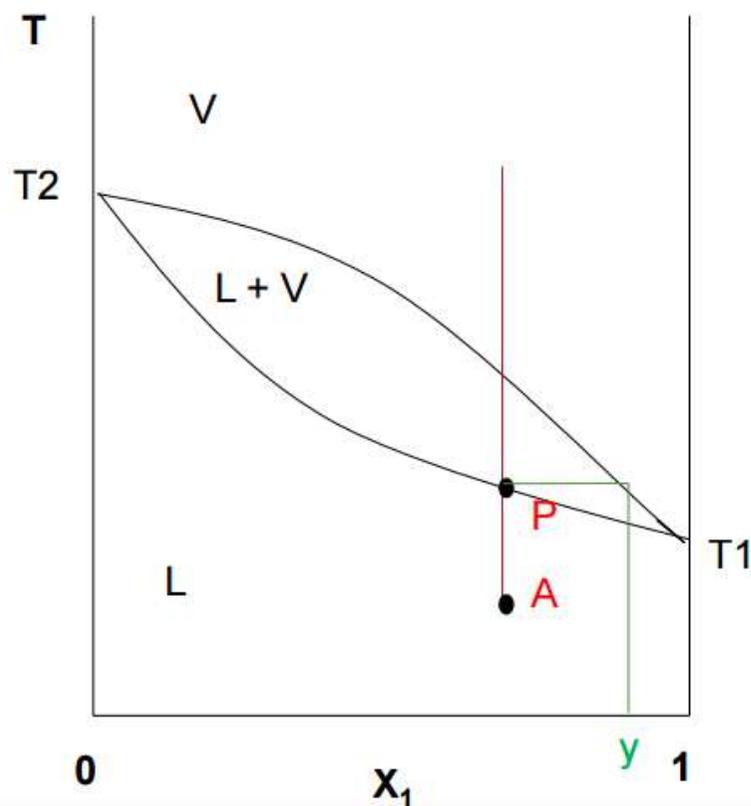
Ponto C: 2 fases presentes (L + V);
Composição: L = a e V = b
Quantidade das fases = regra da alavanca: L = cv/ab e V = ac/ab

Ponto D: restam apenas traços de L ;

Ponto E: somente V presente, cuja composição é a mesma do L inicial.

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

MUDANÇA DE ESTADO COM O AUMENTO DE T



Ponto P: aparecem os primeiros traços de V, cuja composição é y ;

V é muito mais rico do que L em componente 1, que é o componente mais volátil.

RESUMO

$$P = P_2^0 + x_1(P_1^0 - P_2^0)$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + x_1(P_1^0 - P_2^0)} \quad P = \frac{P_2^0 P_1^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)}$$

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 - y_1(P_1^0 - P_2^0)}$$

A NATUREZA EM EQUILÍBRIO

- Equilíbrio mecânico: $P_{\text{sistema}} = P_{\text{vizinhanças}}$
- Equilíbrio térmico: $T_{\text{sistema}} = T_{\text{vizinhanças}}$
- Equilíbrio químico: $x_{l,i} = x_{v,i} = G = \text{constante}$
- Equilíbrio de Fases: $S \rightleftharpoons L,$
 $L \rightleftharpoons V$

Ocorre numa determinada T e P constantes

**REGRA DAS FASES
TEOREMA DE DUHEM**

$$F = C - P + 2$$

**F ... VARIÂNCIA
C ... COMPONENTES
P ... Nº DE FASES**

VARIÂNCIA - F

- É o número de variáveis intensivas que podem ser independentemente alteradas sem perturbar o número de fases em equilíbrio.
- Sistema monofásico ($C=1, P=1$)
 - Pressão e temperatura podem ser alteradas independentemente uma da outra, sem que modifique o número de fases. $F=2$
 - $F=2$ bivalente ou 2 graus de liberdade
- Duas fases em equilíbrio (liq-vap) $F=1$
 - $C=1$
 - $P=2$
 - A temperatura ou a pressão pode ser alterada arbitrariamente, mas esta alteração é acompanhada por uma modificação definida da pressão (ou da T) para que as duas fases continuem em eq. A variância cai para 1.

TEOREMA DE DUHEM

Para um sistema com **um componente**, como a água pura, fixa-se $C = 1$ e a regra das fases se reduz a $F = 3 - P$. Quando só uma fase está presente, $F = 2$, o que implica que p e T podem variar independentemente.

Em outras palavras, um sistema com uma **única fase** é representado por uma **região** em um diagrama de fase.

Quando **duas fases** estão em equilíbrio, $F = 1$, indicando que a pressão não pode variar livremente se for fixada a temperatura. Isso quer dizer que o equilíbrio de duas fases é representado por uma **curva** num diagrama de fase: uma curva num gráfico mostra como o valor de uma variável muda quando o valor da outra variável é alterado.

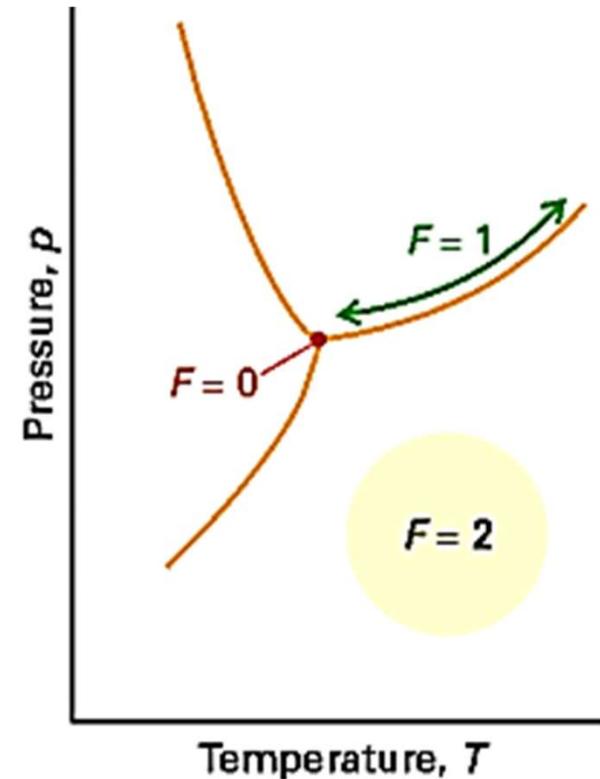


Figura – As características típicas de um diagrama de fase apresentam graus de liberdade diferentes.

TEOREMA DE DUHEM

Em vez da temperatura, pode-se fixar a pressão, mas, tendo feito isso, duas fases entram em equilíbrio numa única temperatura definida.

Portanto, o congelamento (ou qualquer outra transição de fase) ocorre em uma temperatura definida a uma determinada pressão.

Quando três fases estão em equilíbrio, $F = 0$.

Essa “condição **invariante**” especial pode ser estabelecida somente numa temperatura e pressão definidas.

O **equilíbrio das três fases** é representado então por um **ponto**, o **ponto triplo** no diagrama de fase.

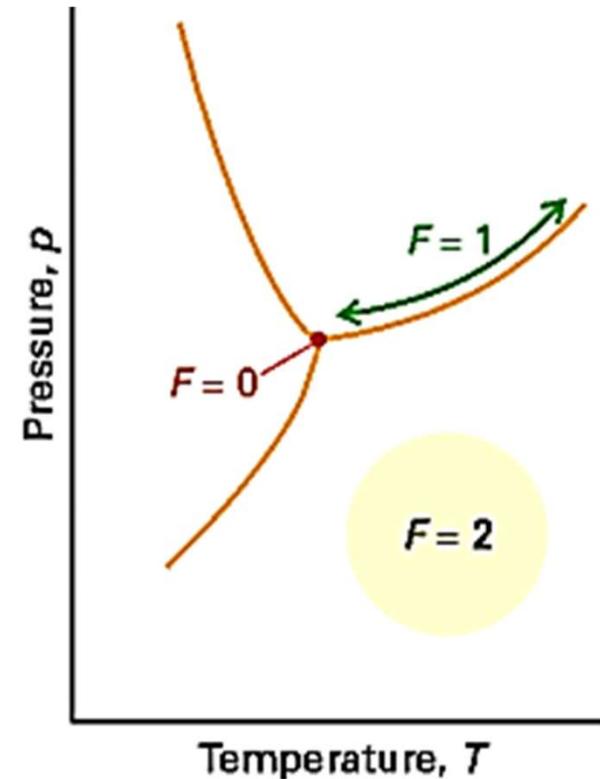


Figura – As características típicas de um diagrama de fase apresentam graus de liberdade diferentes.

PONTOS DE BOLHA E ORVALHO

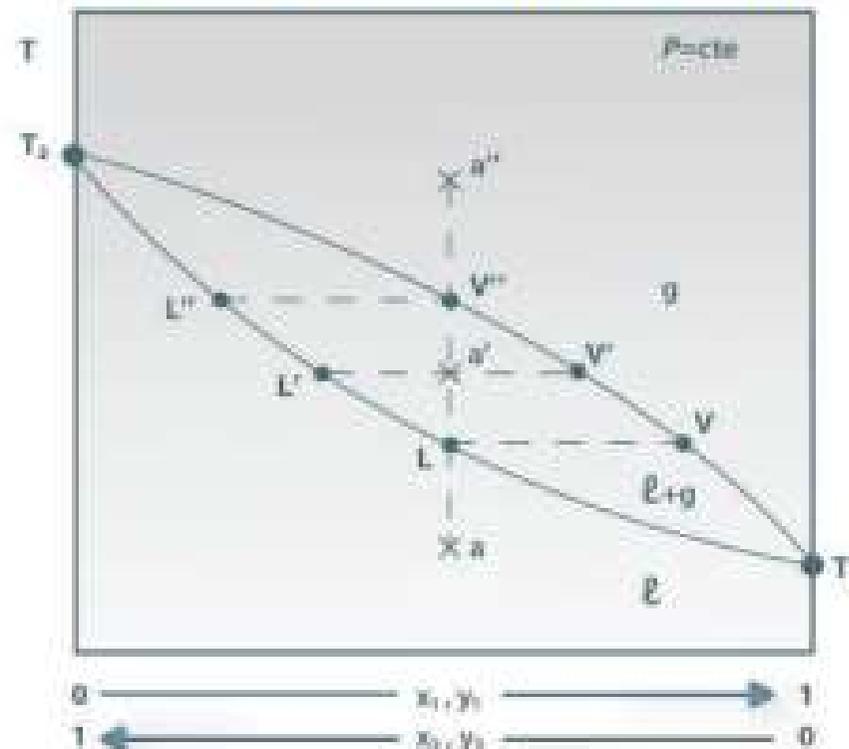
Termos utilizados:

- Ponto de **bolha**: **líquido** está na iminência de se **vaporizar** (última gota de líquido ou **PRIMEIRA BOLHA DE VAPOR**)
- Ponto de **orvalho**: **gás** está na iminência de **condensar** (**PRIMEIRA GOTA DE LÍQUIDO**)
- Mistura líquida: equilíbrio líquido-vapor desconhecido
- Importante levantamento do diagrama
- Para conhecer as composições de cada composto

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO+VAPOR

- A representação geométrica: 2 tipos de diagramas
- Pressão-composição (P, x, y) e temperatura-composição (T, x, y)
- x e y frações molares das **fases líquida** e **gasosa** em equilíbrio, respectivamente

Exemplo de diagrama (T, x, y) esquemático de uma mistura binária



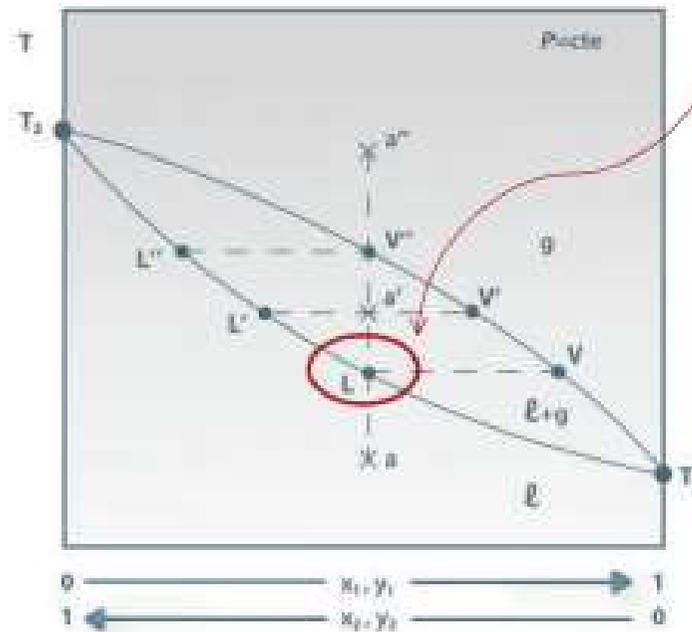
T_1 e T_2 : temperaturas de vaporização das substâncias puras 1 e 2 à pressão P

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO+VAPOR

mistura permanecerá no estado líquido até

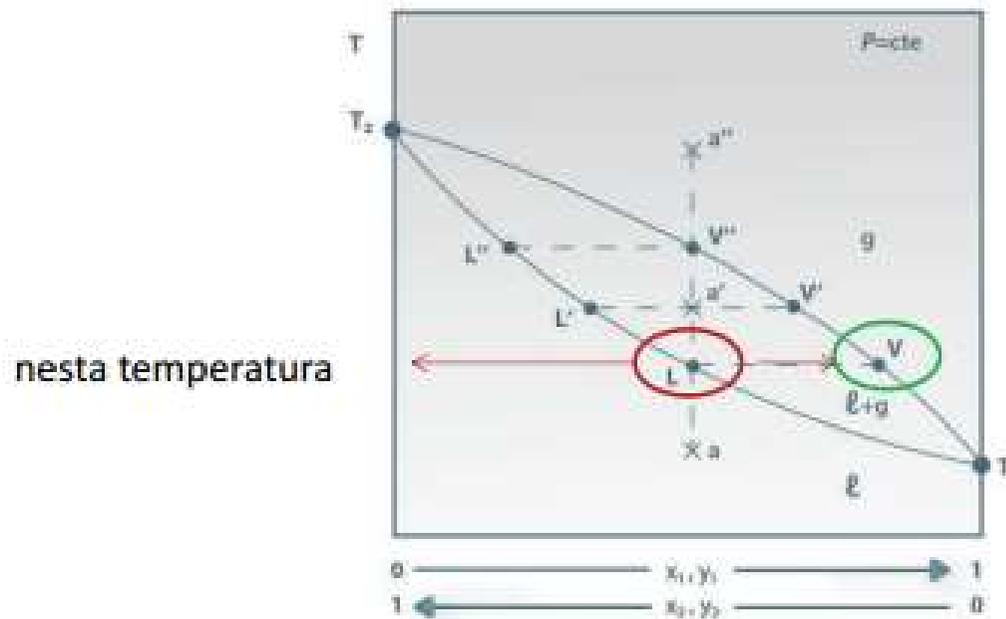
atingir o ponto L

Aparece
Primeira bolha de vapor
Ponto de bolha



DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO+VAPOR

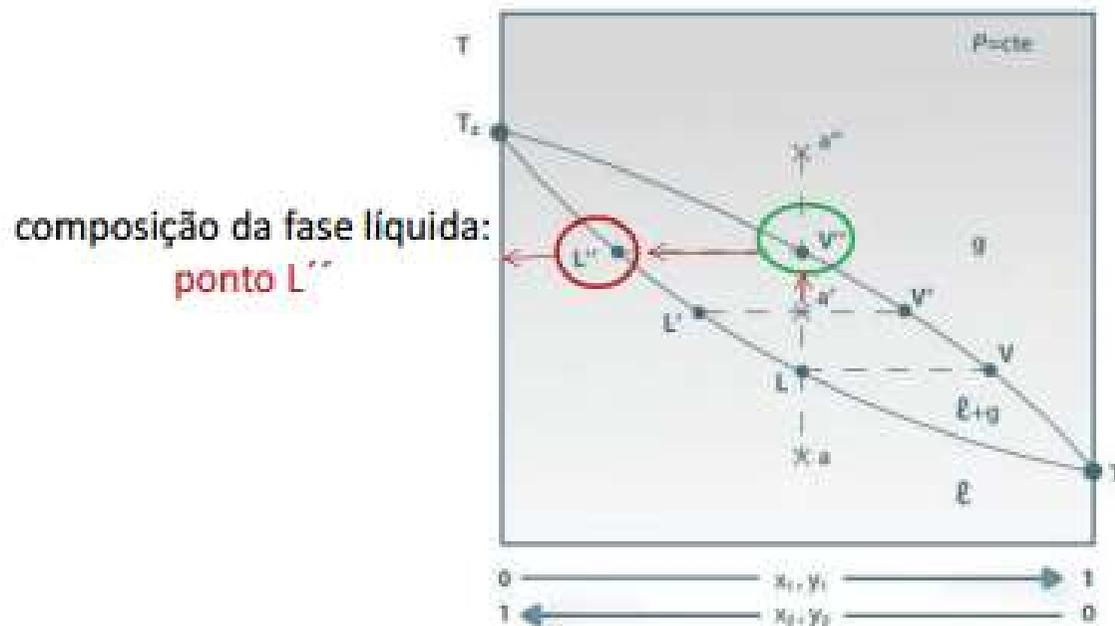
A linha L-V : pontos que correspondem as fases em equilíbrio.



fase gasosa V: mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L.

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO+VAPOR

Aumentando a temperatura
ainda mais



Atinge o ponto V''

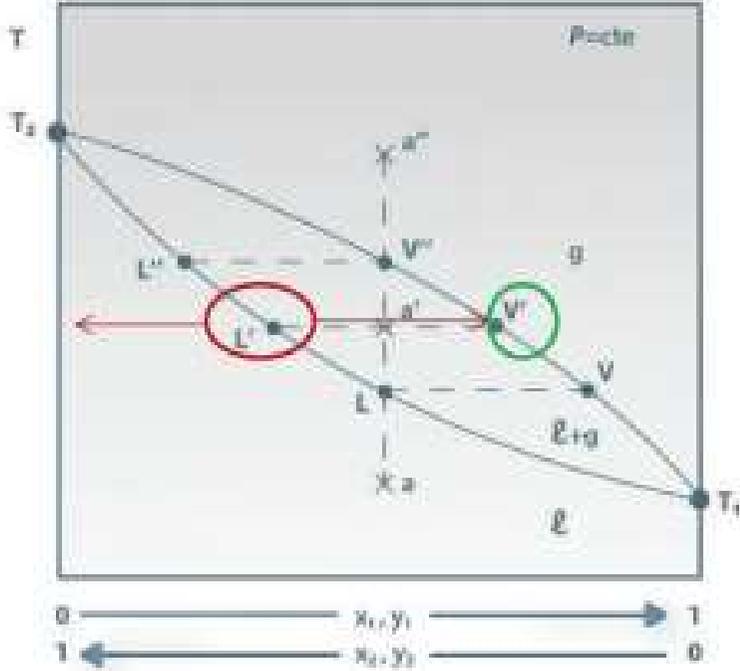
Desaparecerá a
Última gota de líquido
Ponto de Orvalho

PRINCÍPIO DA DESTILAÇÃO

ponto a' equilíbrio

fase gasosa V' : mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L' .

temperatura de saturação T_{final}



possível separar os componentes mais voláteis para a fase vapor

menos voláteis ficam, preferencialmente na fase líquida

DESTILAÇÃO COM RETIFICAÇÃO

Topo da coluna:

- **condensador** que condensa o vapor proveniente da coluna
- parte do condensado: **Refluxo** → reenviado para o prato superior
- Deixa a coluna → **Destilado (rica no mais volátil)**

Base da coluna (Fundo)

- **Revaporizador**: vaporiza parte da corrente de líquido para o prato inferior
- Entra sob a forma de vapor
- Corrente retirada na base da coluna → **Resíduo (pobre no mais volátil)**

DESTILAÇÃO COM RETIFICAÇÃO

- Mistura com **pontos de ebulição próximos.**
- Separação de uma mistura mediante a **vaporização e condensação sucessivas.**
- Interior da coluna de destilação fracionada
- **Série de pratos** perfurados
- Circulam o **líquido** e o **vapor em contracorrente**
- Correntes de líquido e vapor que deixam o **prato no interior** da torre de destilação estão em **equilíbrio**

DESTILAÇÃO COM RETIFICAÇÃO

