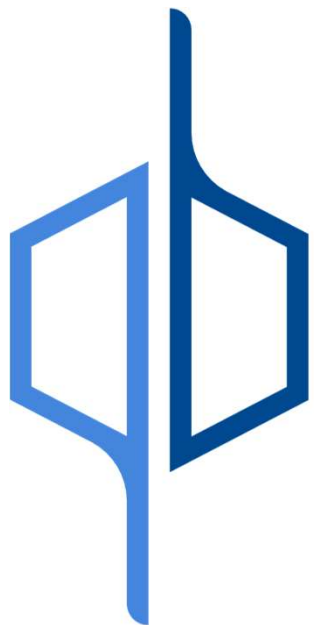




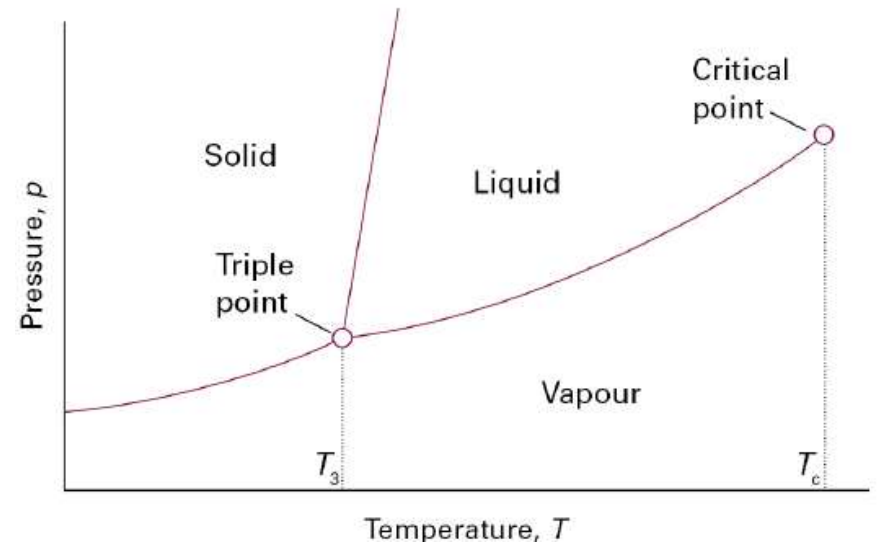
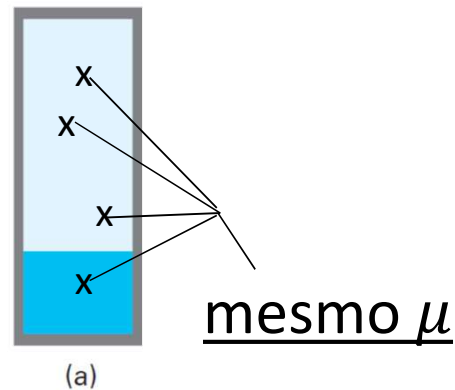
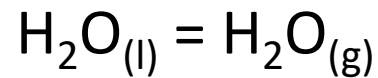
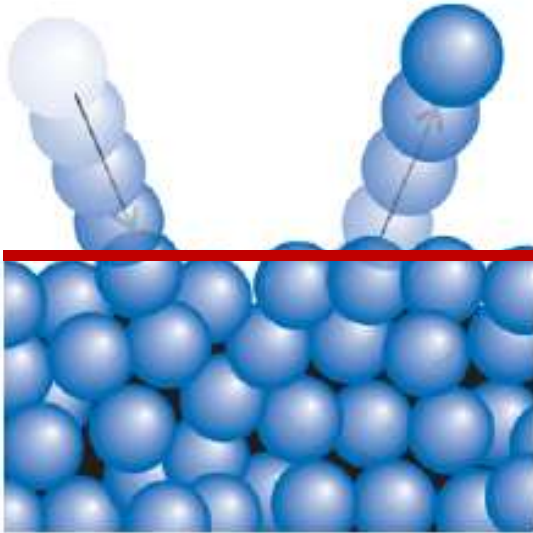
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Equilíbrio de fases I – Líquido/Vapor

Equilíbrio de fases

Pressão de vapor:



Regras das Fases: $F = C - P + 2$

F= Graus de liberdade

C= componentes

P= fases

Regra das fases



Para cada componente C

$$F = (C - 1)$$



Cada componente terá P fases

$$F = (C - 1)P$$



Mas cada fase de um determinado componente pode existir em um certo intervalo de P e T distintos
(mais 2 graus de liberdade)

$$F = (C - 1)P + 2$$



Mas P e T não são totalmente livres para variar em uma fase P. Na verdade, os potenciais químicos relacionam P e T

$$\mu_{(a,P,T)} = \mu_{(b,P,T)}$$



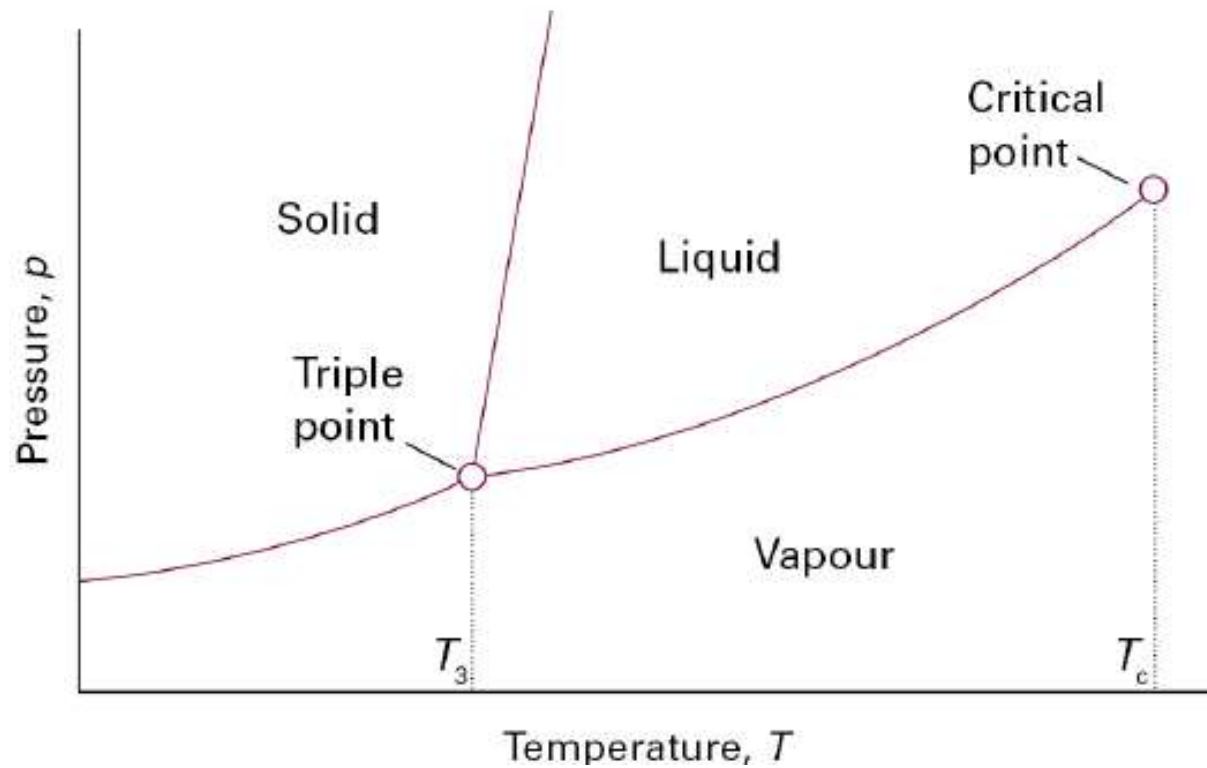
Cada fase perde 1 grau de liberdade (P define T e vice versa) para cada componente:

$$F = (C - 1)P + 2 - C(P - 1)$$



$$F = C - P + 2$$

Diagrama de fase típico



Quantas variáveis podemos mudar e ainda continuar na mesma condição (mesmo número de fases?)

$$F = C - P + 2$$

Diagrama de fases CO_2

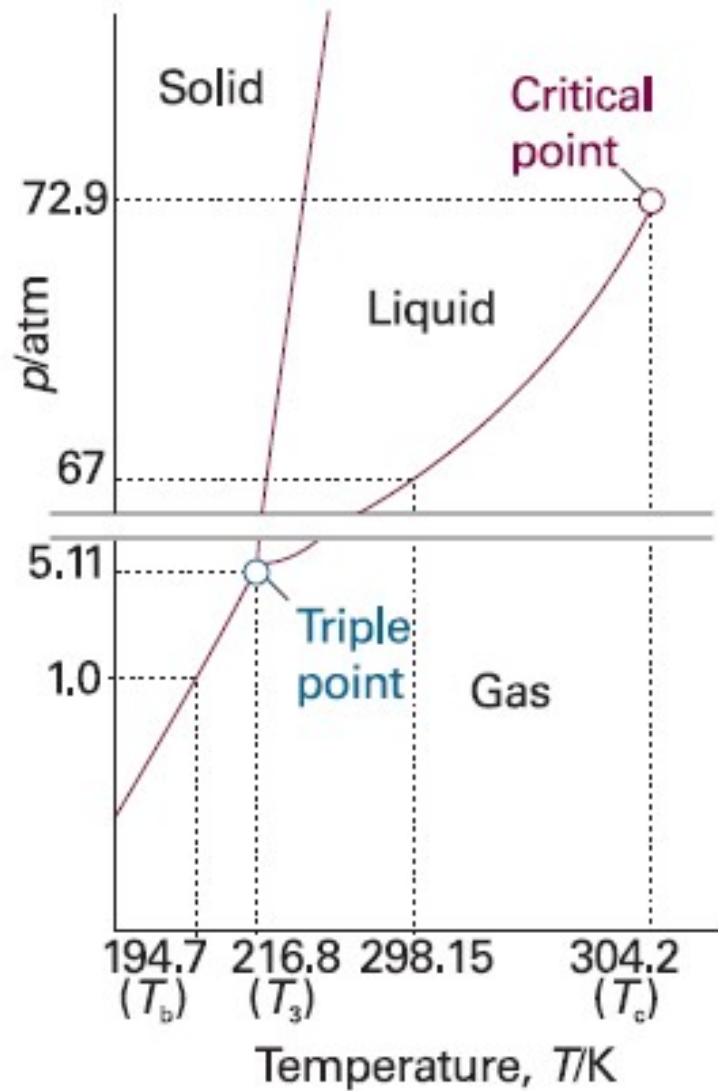
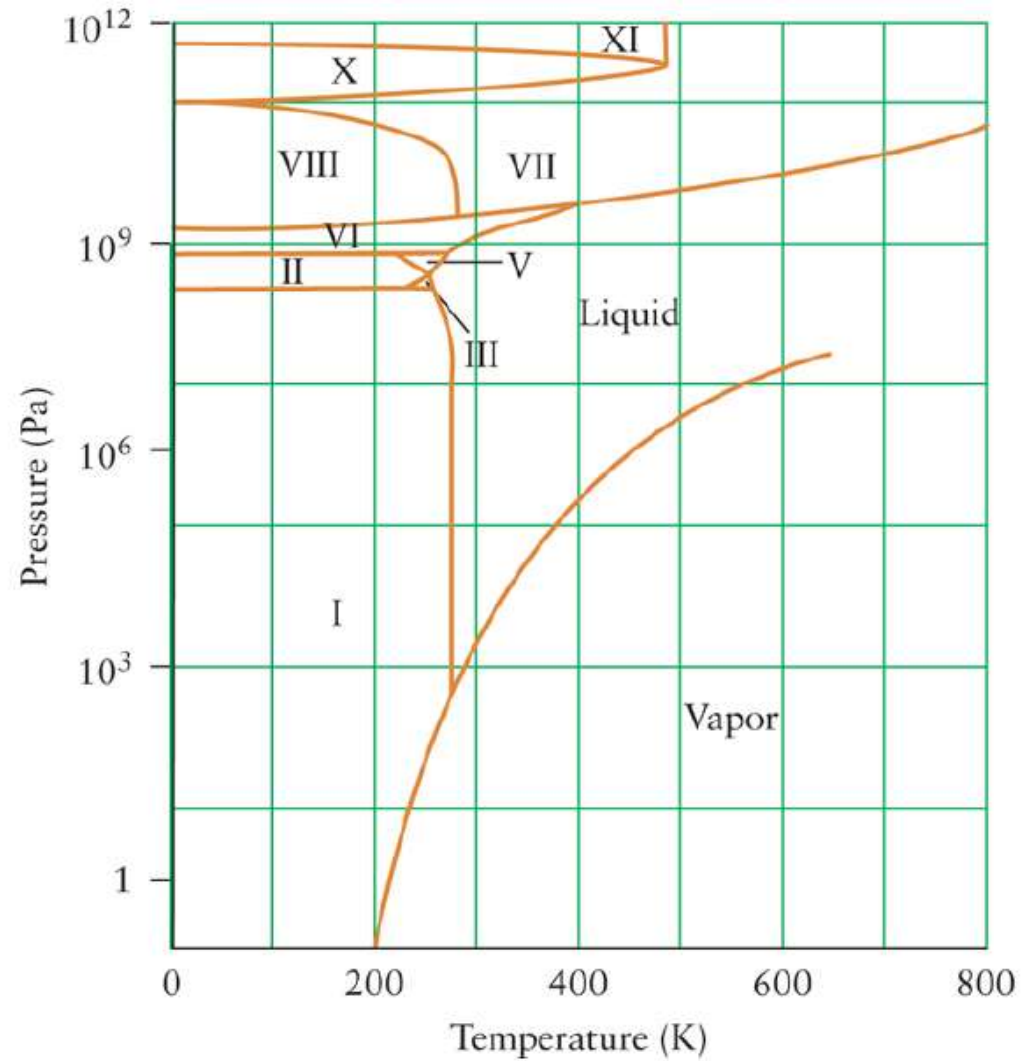
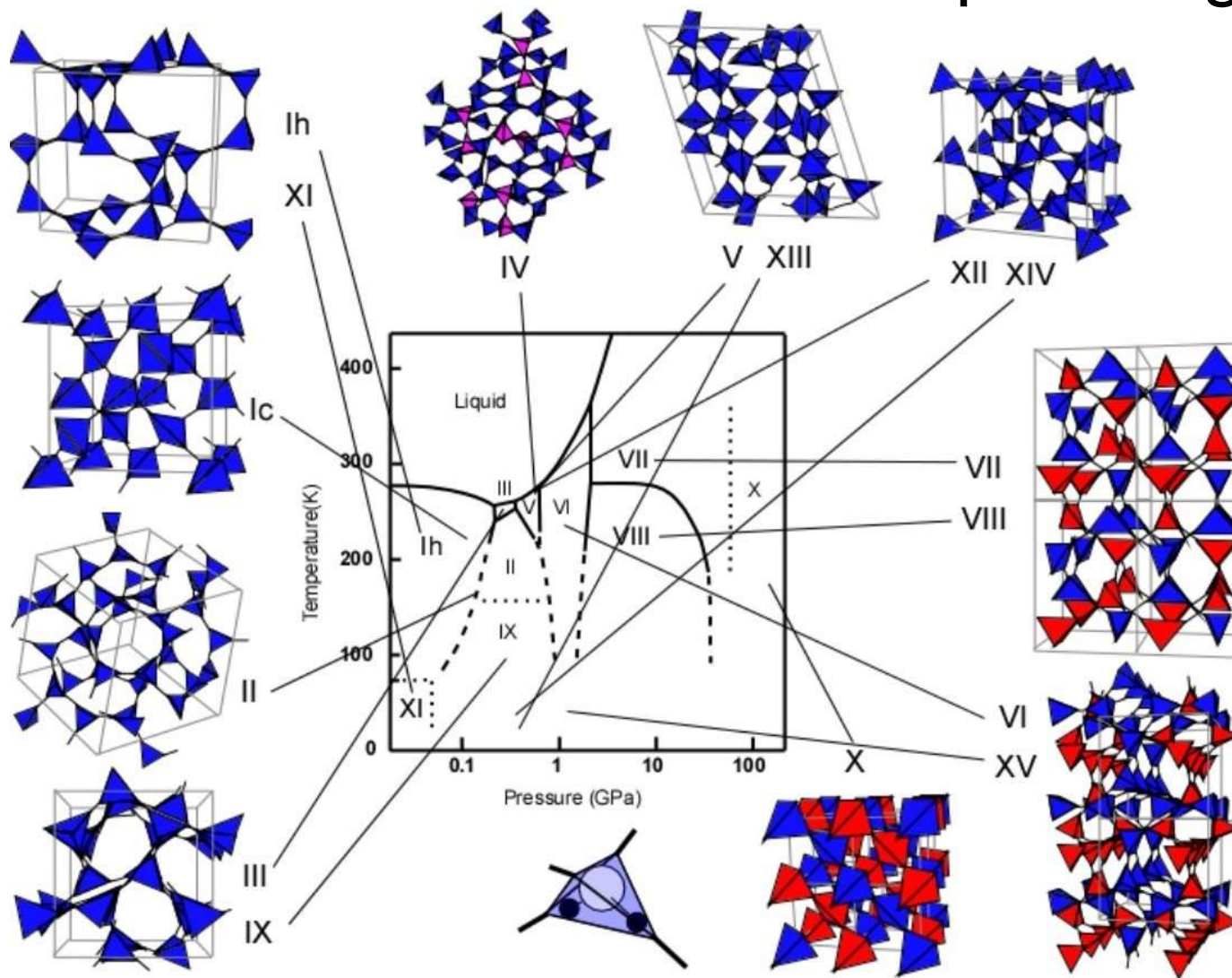


Diagrama de fases H_2O



Diferentes tipos de gelo



<https://phys.org/news/2015-11-explanation-volume-ice.html>

Sistemas de dois componentes

Regras das Fases:

$$F = C - P + 2 \Rightarrow F = 2 - P + 2 = 4 - P$$

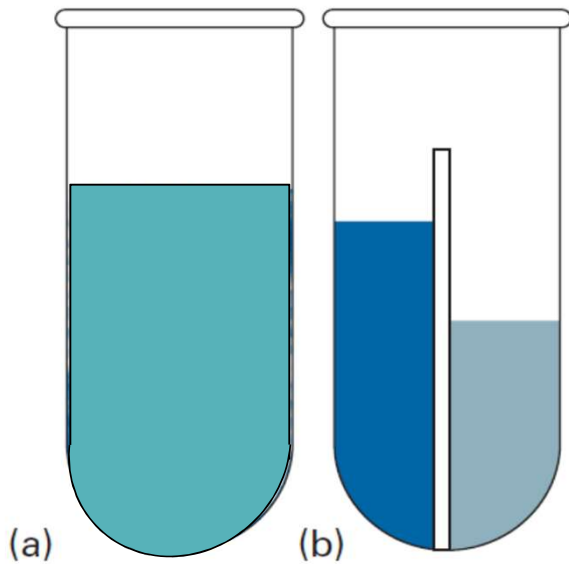
Como $P \geq 1$, $F \leq 3 \Rightarrow$ Grau de liberdade máximo

Se considerarmos T constante:

$$F' \leq 2 \Rightarrow \text{Pressão e composição do sistema}$$

Se considerarmos P constante:

$$F' \leq 2 \Rightarrow \text{Temperatura e composição do sistema}$$



Lei de Raoult

Se A e B não interagem: (Sistema ideal)

$$P_i = x_i P_i^* \quad \text{Lei de Raoult}$$



$$P = x_A P_A^* + x_B P_B^*, \quad x_A + x_B = 1$$



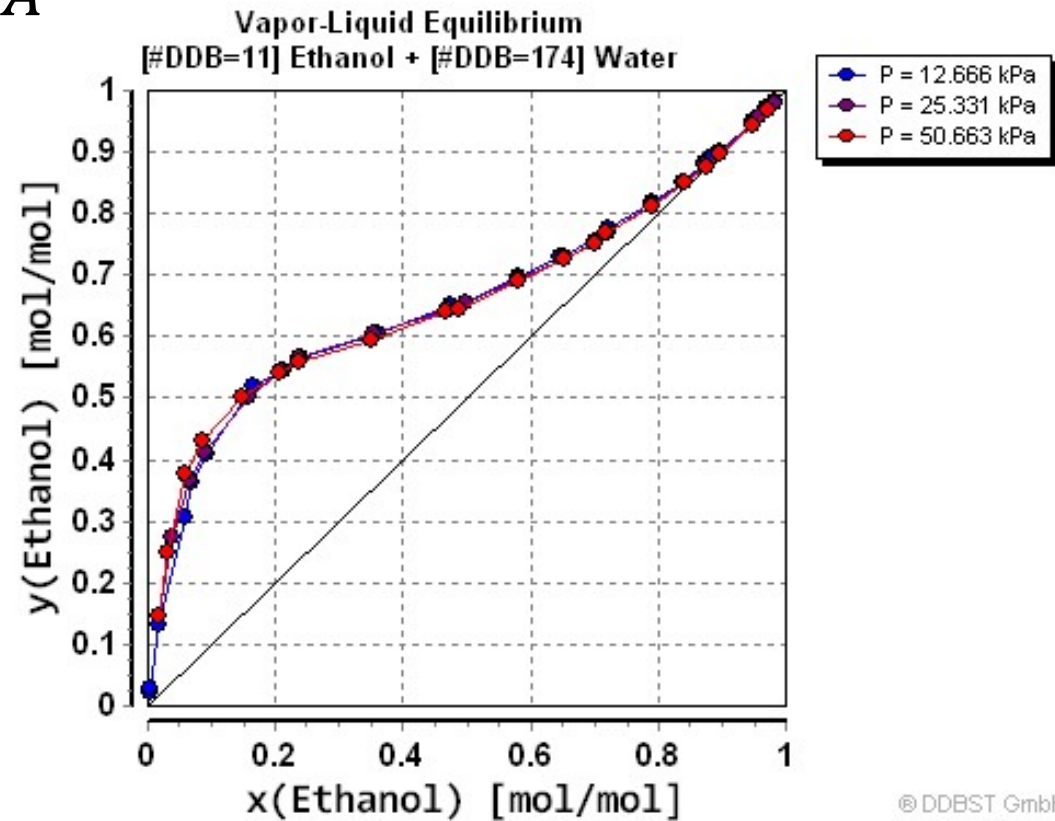
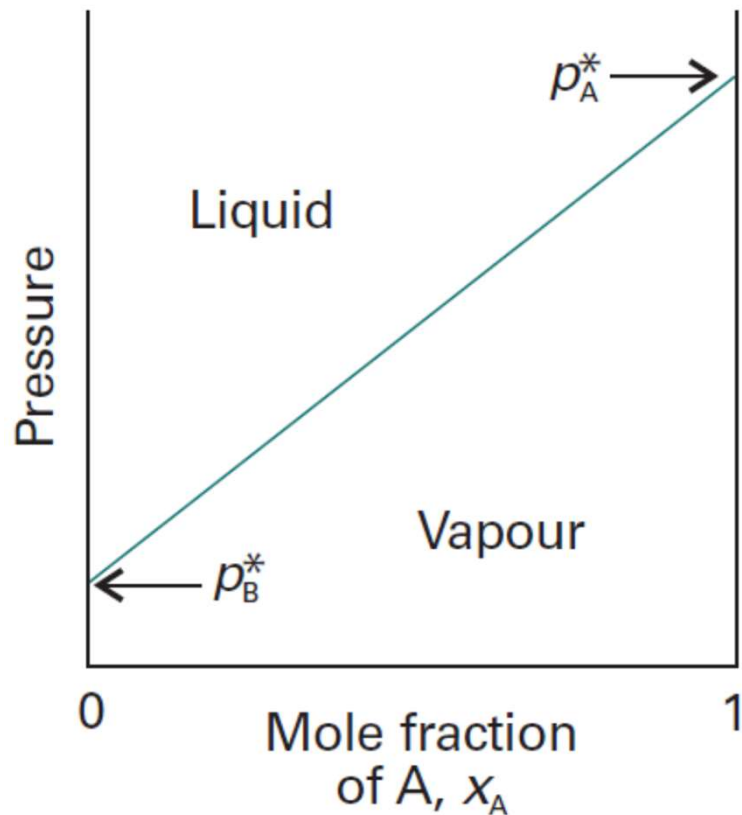
$$P = \sum_{i=1}^n P_i$$

Lei de Dalton

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A$$

Sistema binário ideal vs. real

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A$$



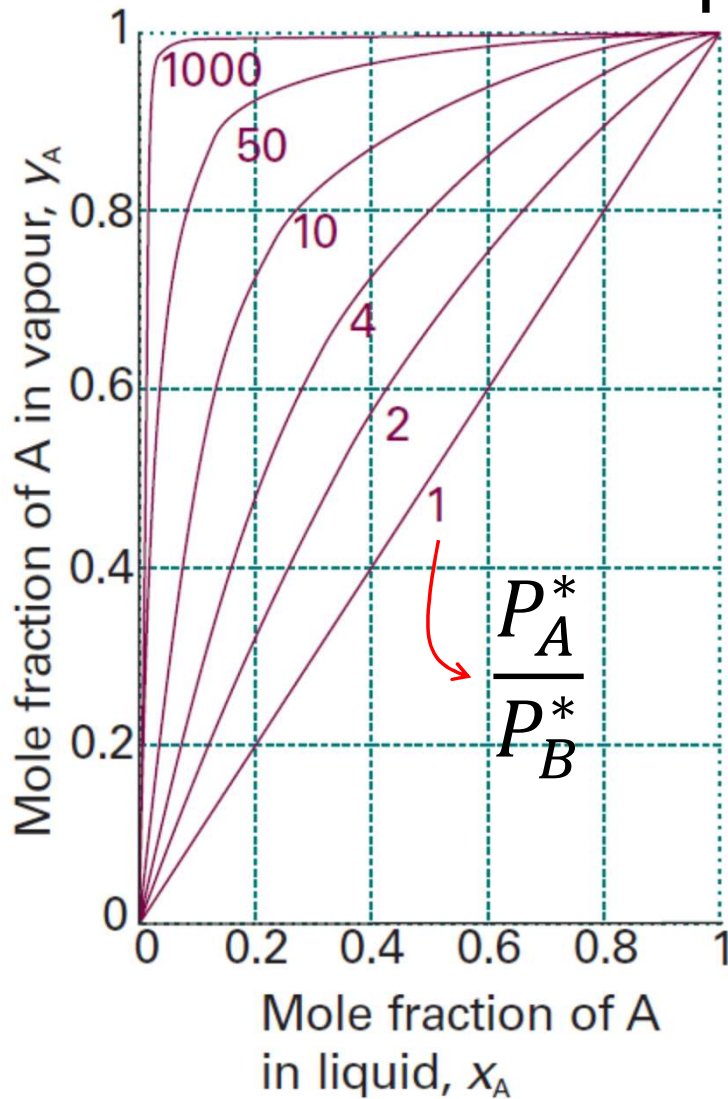
Composição entre as fases

Fração molar na fase gasosa - y

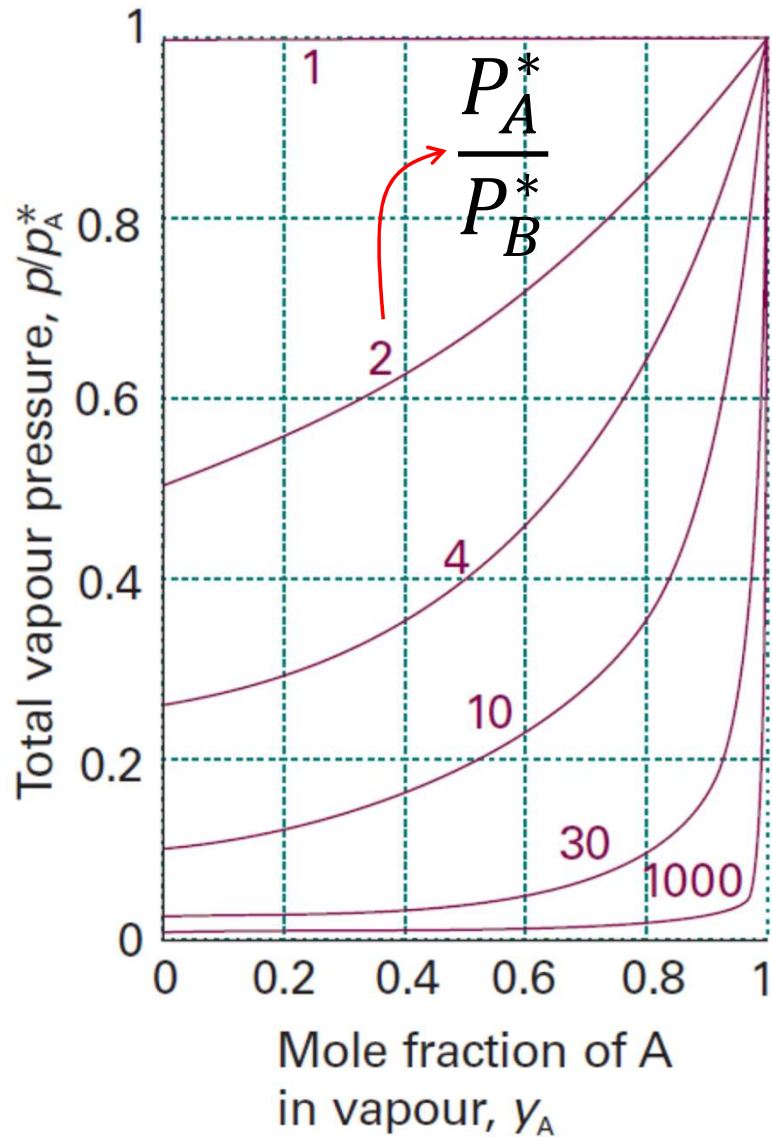
$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad y_B = \frac{P_B}{P}$$

$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A}$$

$$y_B = 1 - y_A$$



Pressão de vapor



$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A}$$

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A$$

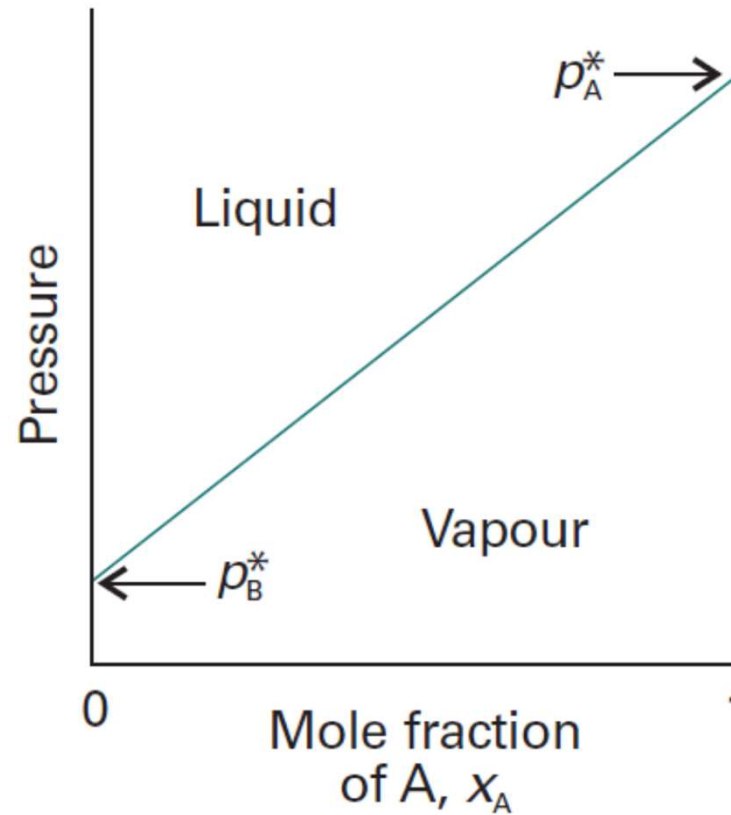
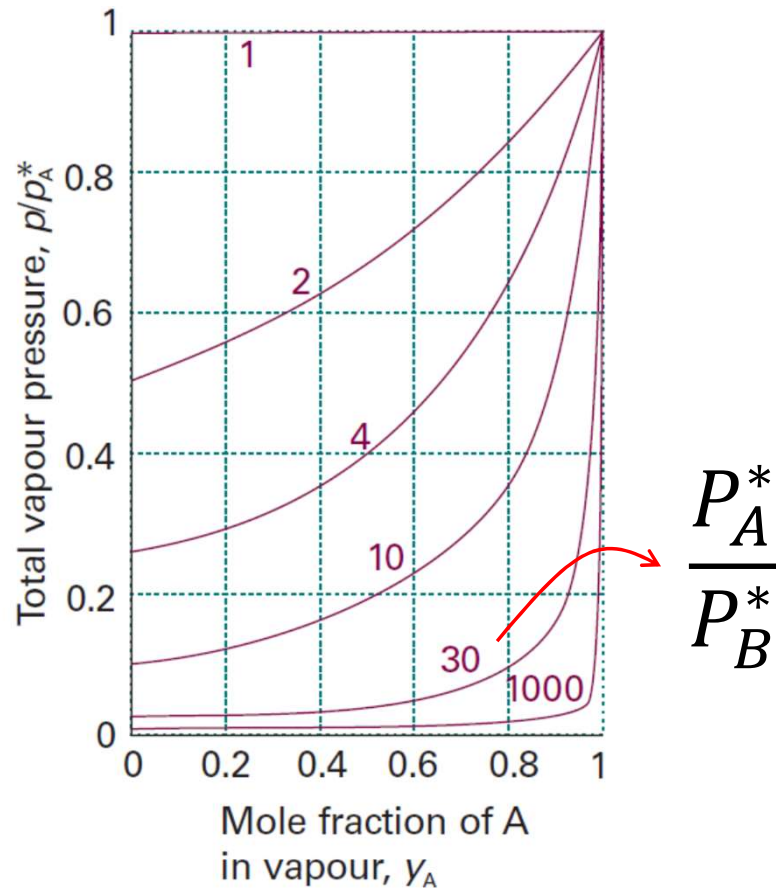


$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)y_A}$$

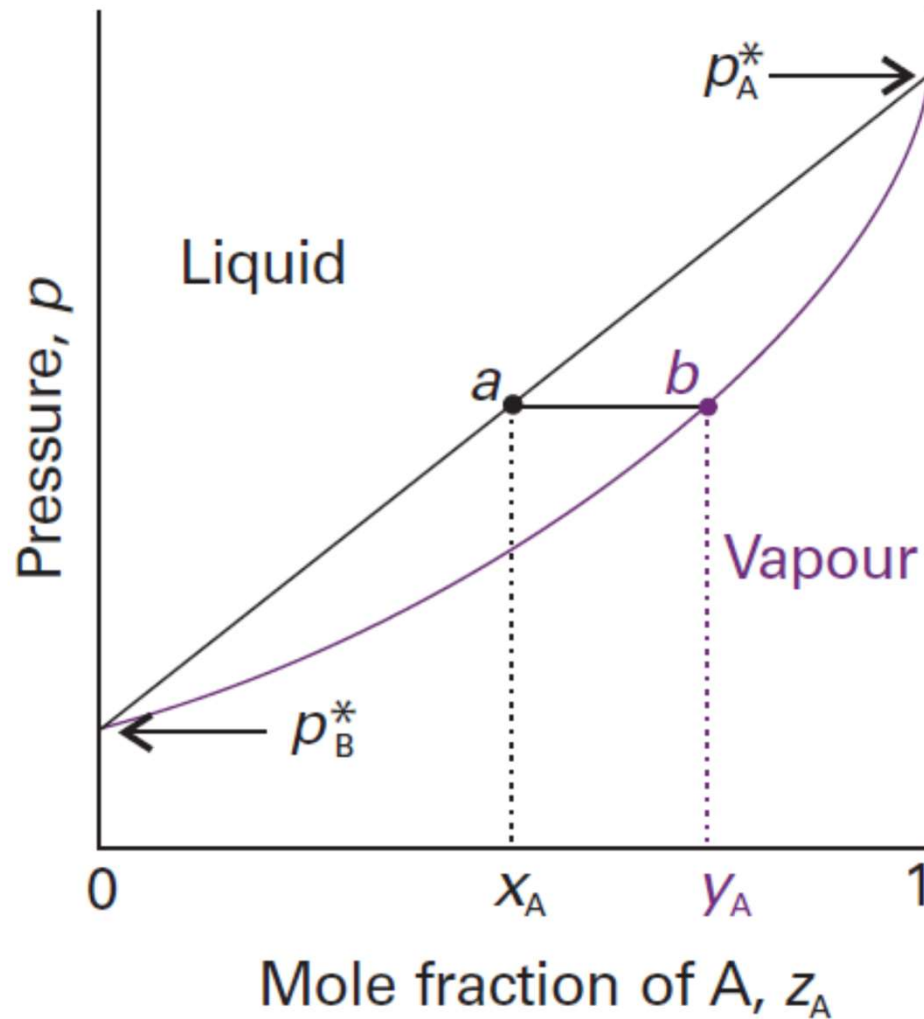
Pressão de vapor

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A}$$

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$



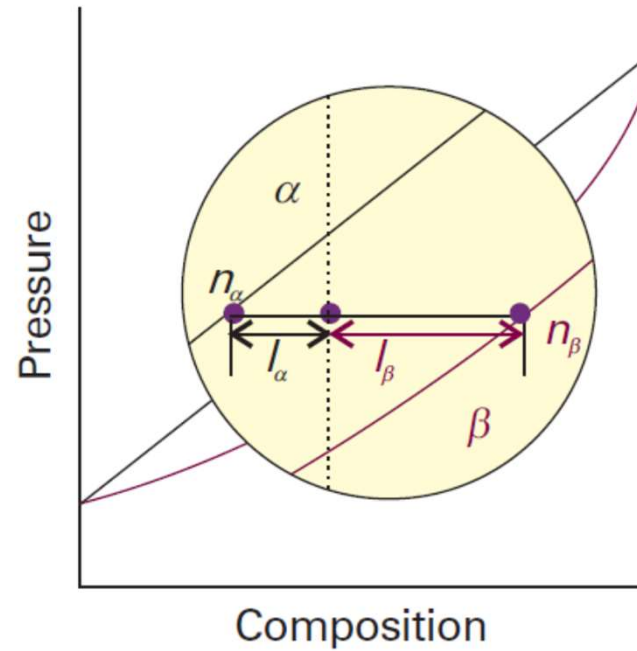
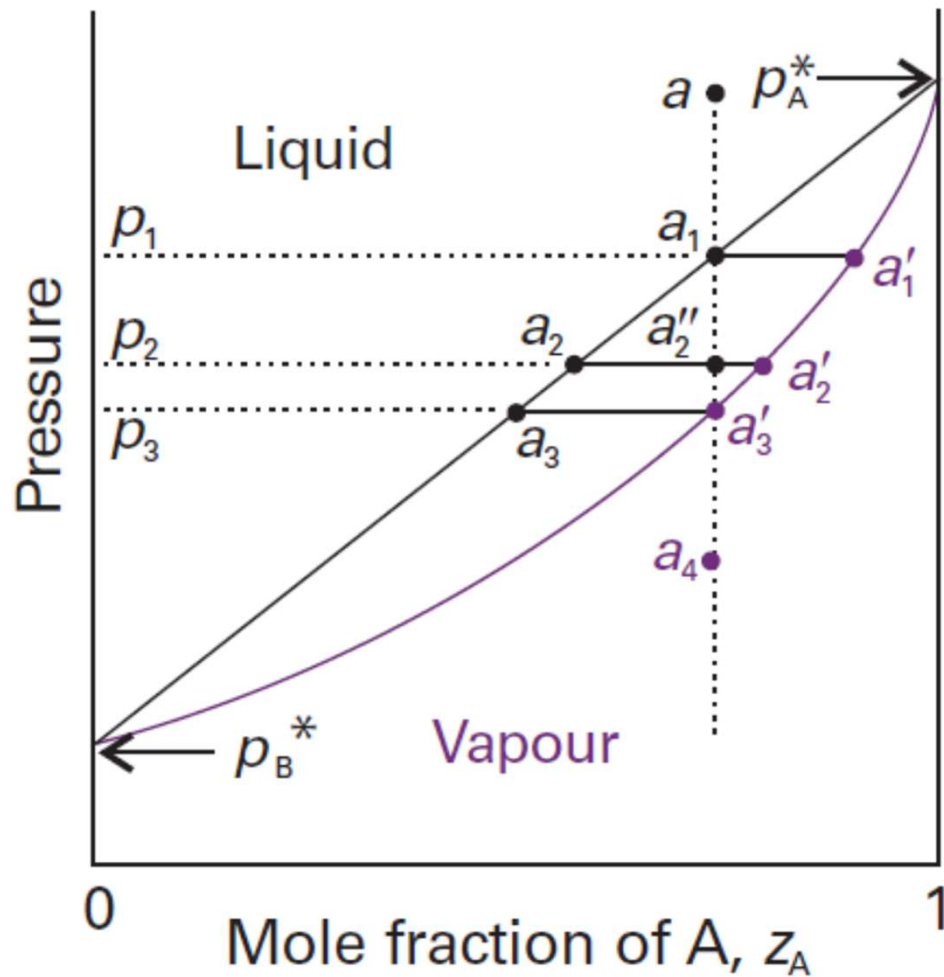
Avaliação dos diagramas em conjunto



Permite avaliar:

- pressão de vapor para dada composição do líquido
- Composição do líquido e valor quando determinada pressão de valor se estabelece
- Composição de cada uma das fases

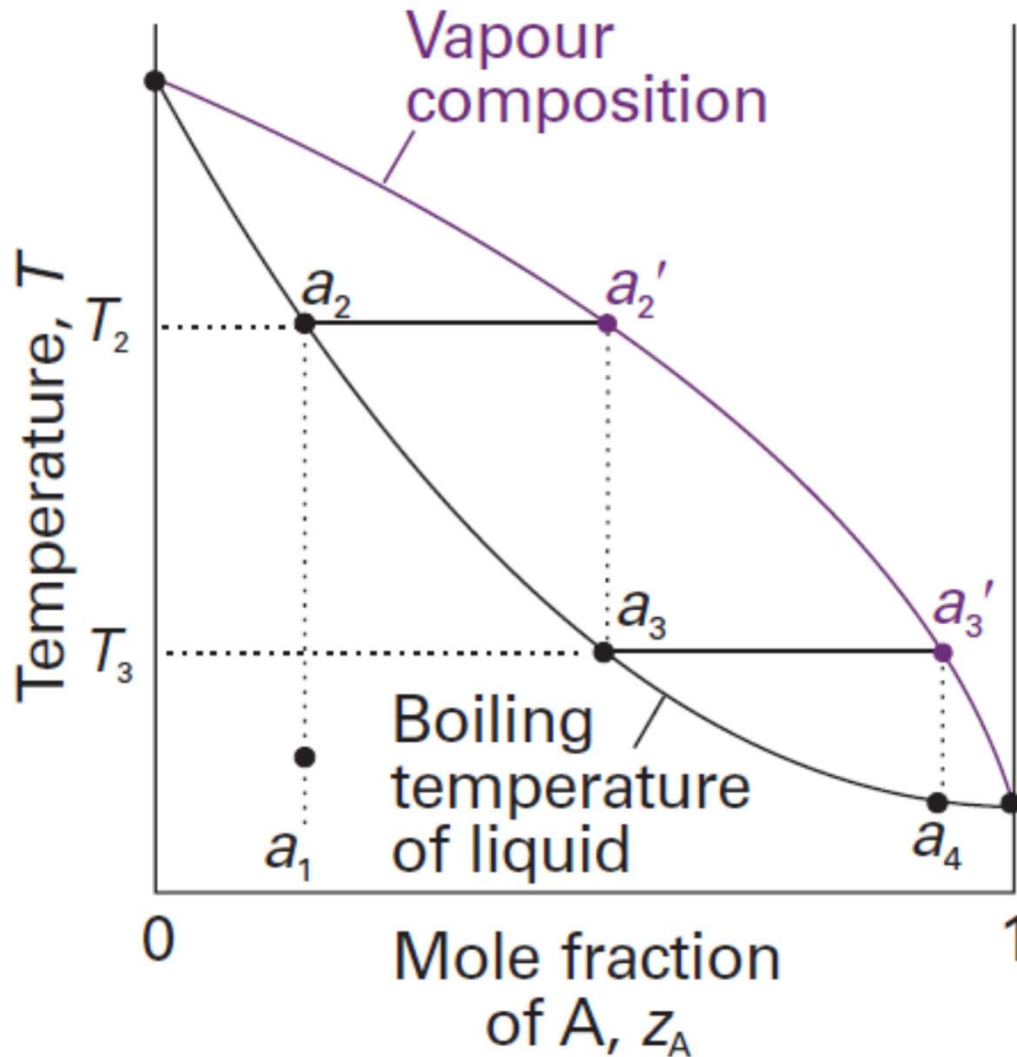
Regra da alavanca



$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha}$$

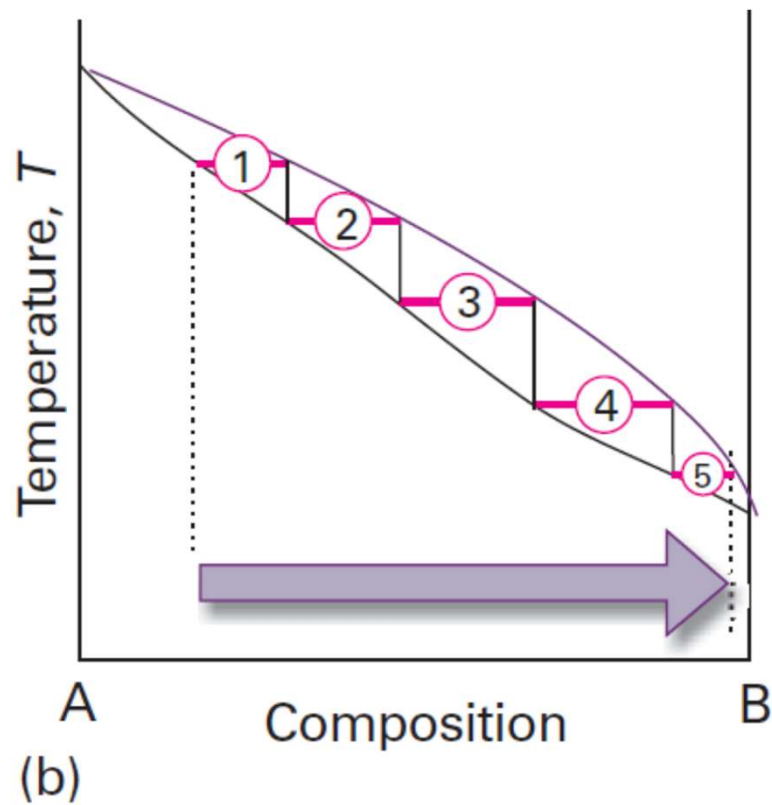
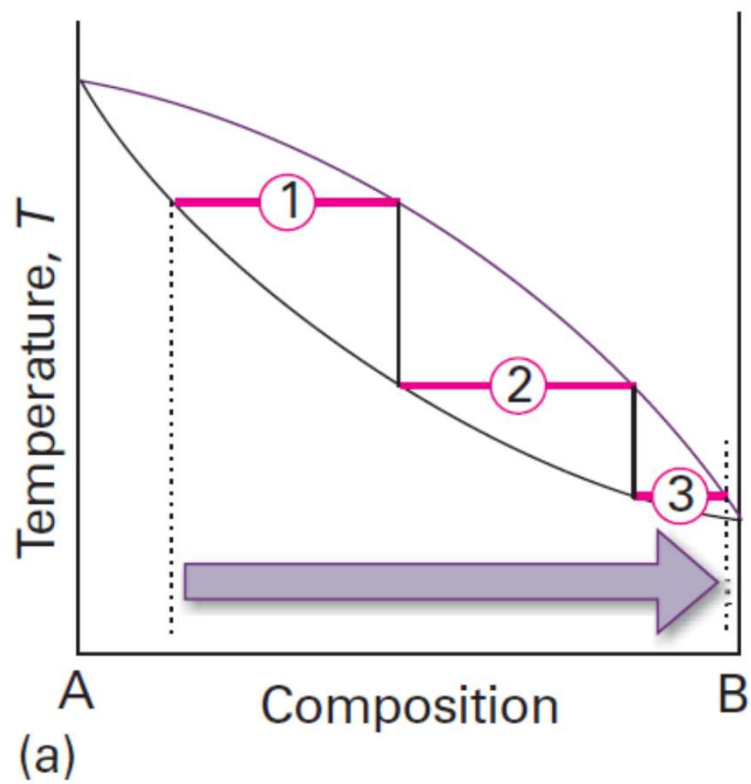
Para pressão constante:



Permite avaliar:

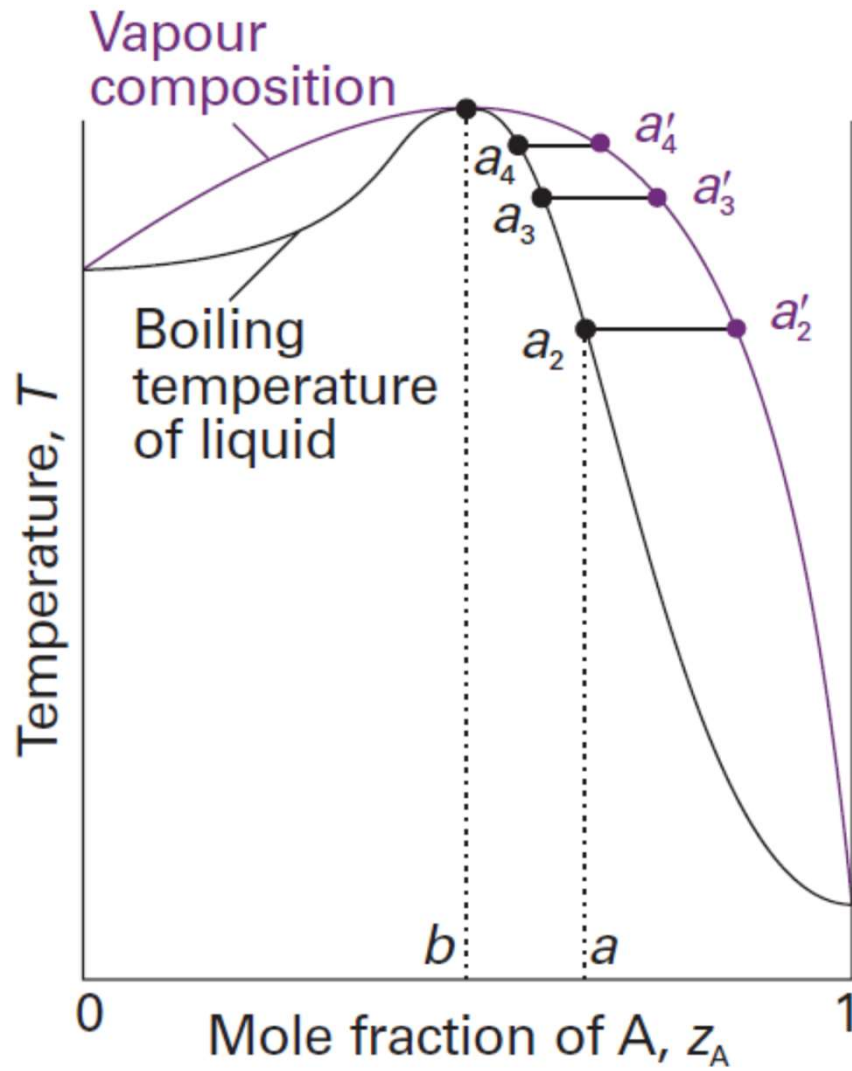
- Temperatura de ebulição para dada composição do líquido
- Composição do líquido e valor quando determinada temperatura se estabelece
- Composição de cada uma das fases

Destilação

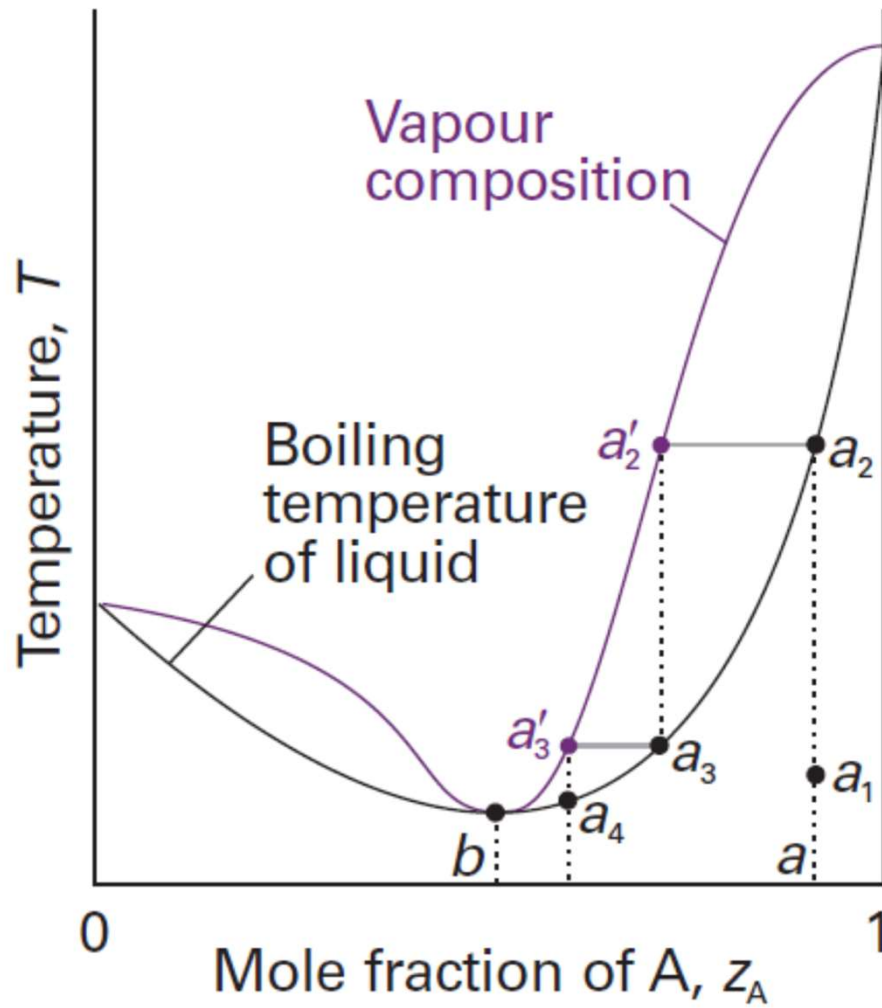


Número de pratos teóricos

Azeótropo de máximo

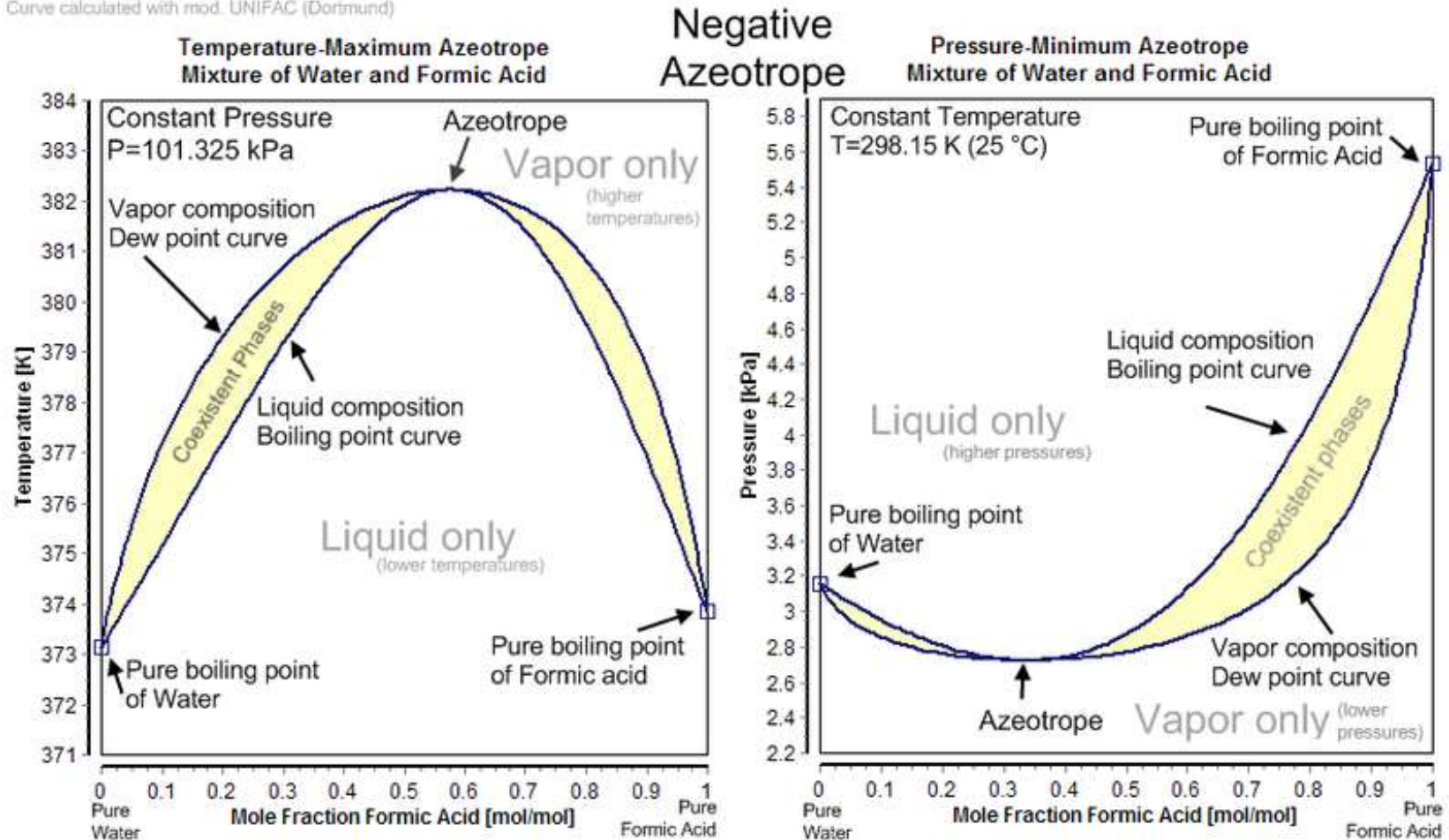


Azeótropo de mínimo



Ácido fórmico-água

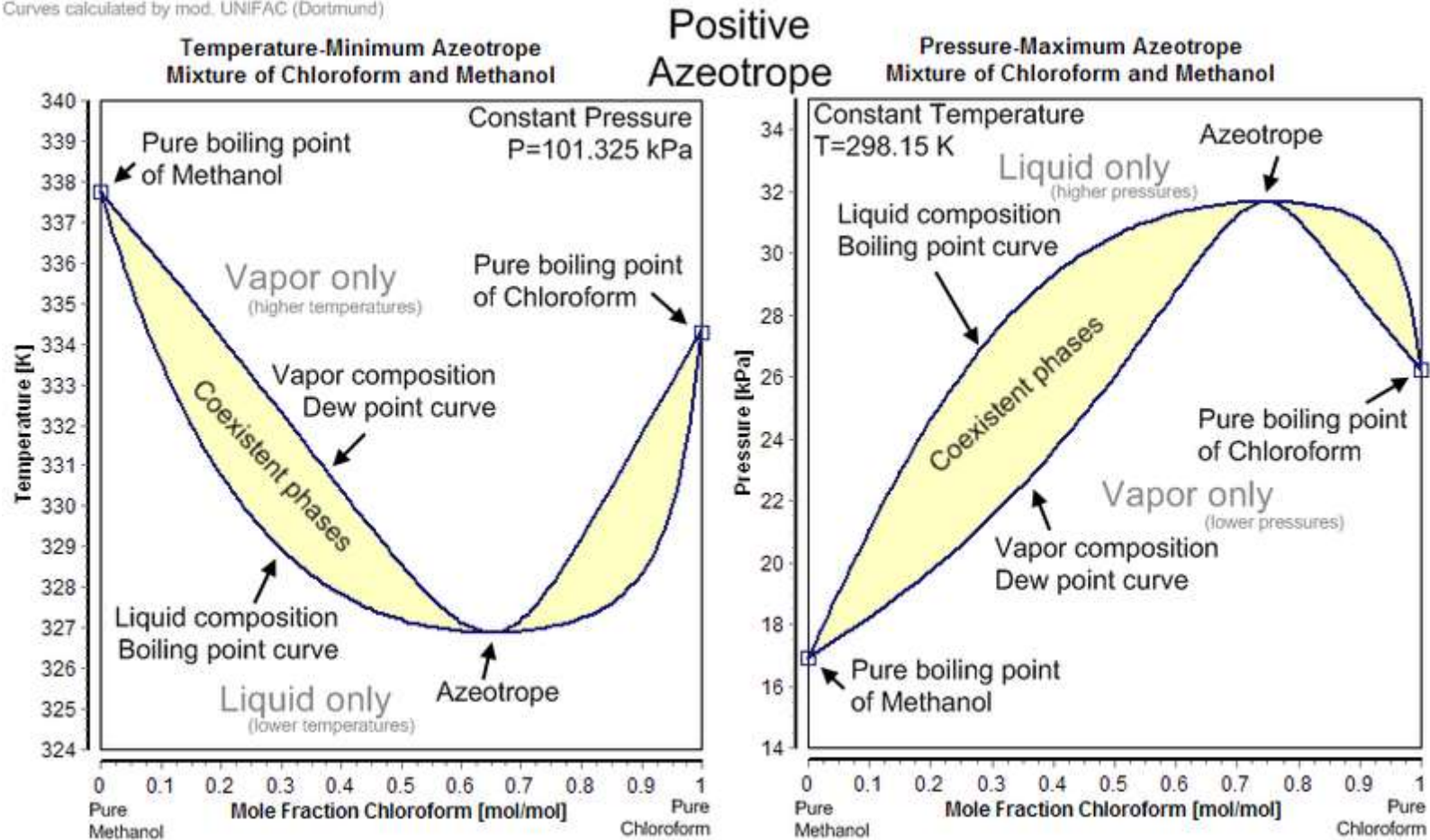
Curve calculated with mod. UNIFAC (Dortmund)



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/37/Negative_Azeotrope.png

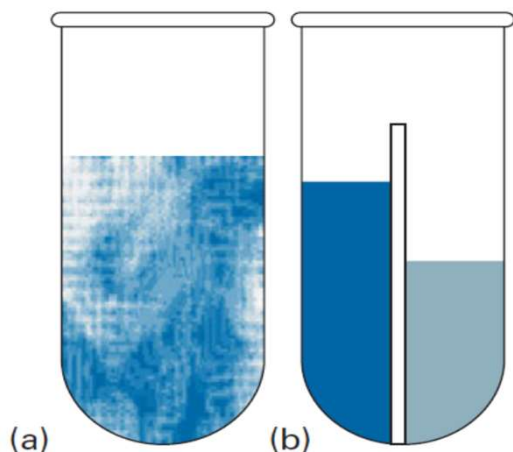
Clorofórmio-metanol

Curves calculated by mod. UNIFAC (Dortmund)



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/76/Positive_Azeotrope.png

Líquidos imiscíveis



$$P_t = P = \sum_{i=1}^n P_i$$

Lei de Dalton

$$P = P_A^* + P_B^*$$

Destilação se inicia a uma temperatura mais baixa se comparada a destilação da substância pura

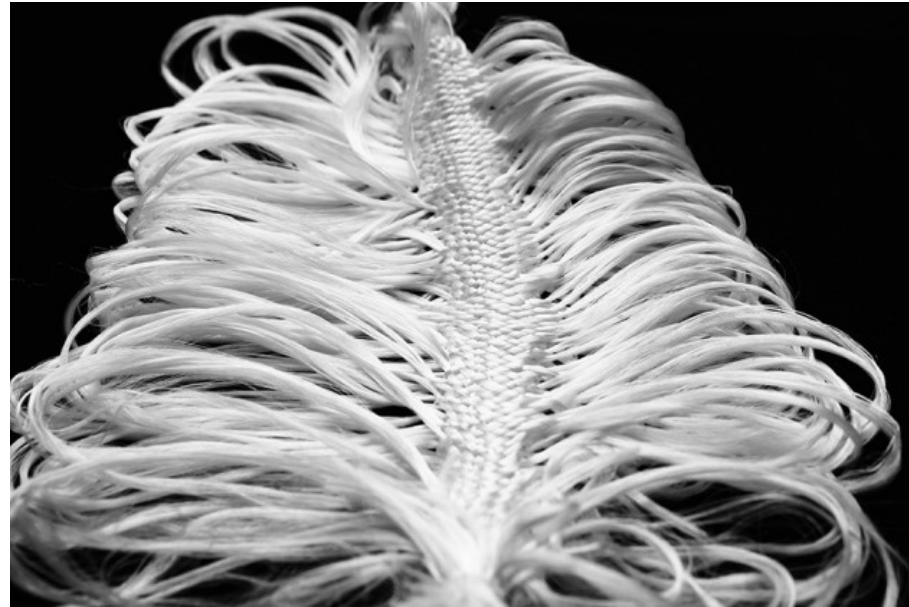
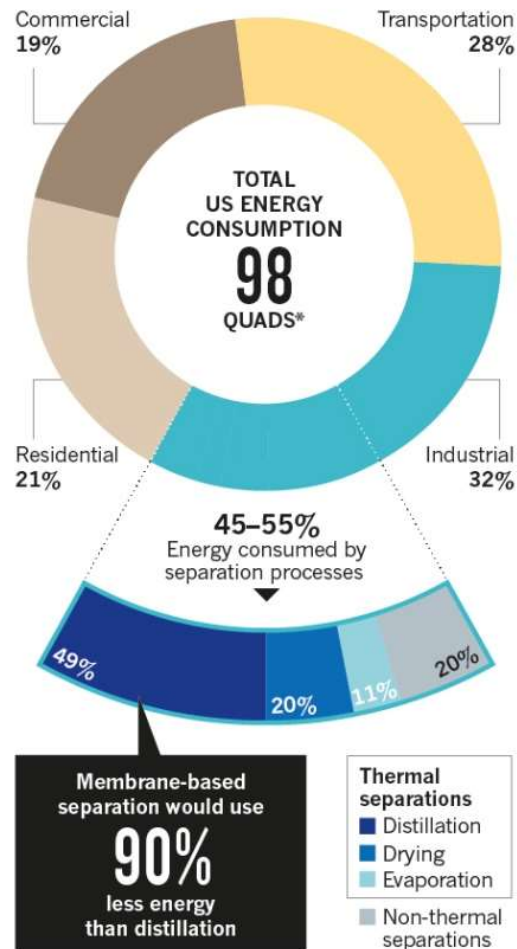
Útil para produtos sensíveis (produtos naturais)

Ver vídeo na descrição!

CUTTING COSTS

Chemical separations account for about half of US industrial energy use and 10–15% of the nation's total energy consumption. Developing alternatives that don't use heat could make 80% of these separations 10 times more energy efficient.

Destilação nem sempre é a melhor opção!



*A quad is a unit of energy equal to 10^{15} British Thermal Units (1 BTU is about 0.0003 kilowatt-hours).