



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”
Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição

LAN 2662 – OPERAÇÕES UNITÁRIAS NO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS II

Equilíbrio de fases

Misturas

Profa. Gabriela Feltre



Roteiro da Aula:

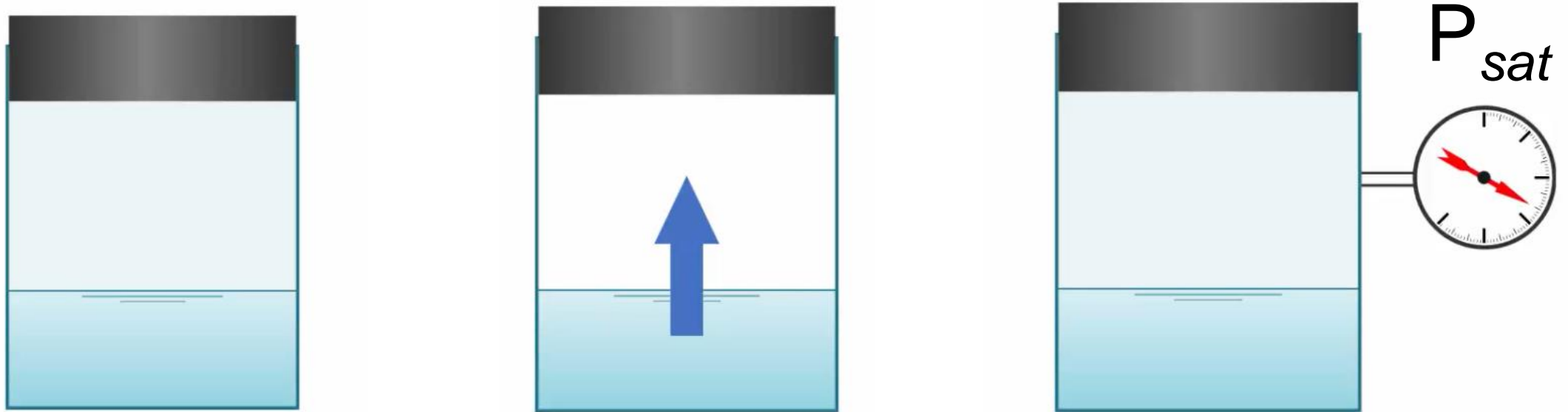
- ✓ Conceitos básicos;
- ✓ Mudanças de fases em misturas;
- ✓ Equilíbrio de fases em misturas;
- ✓ Diagrama de fases de misturas.



Conceitos básicos

Pressão de vapor *ou* Pressão de saturação

Temperatura constante



$$\uparrow T \rightarrow \uparrow P_{sat}$$

Lei de Dalton

Válida para gases ideais → Baixas Pressões

$$P_i = y_i \cdot P$$

Lei de Dalton: A pressão parcial referente ao componente i é igual à fração molar de i multiplicada pela pressão total do sistema.

y_i = fração do componente i no vapor

P = pressão total do sistema

P_i = pressão parcial (correspondente ao componente i)

Lei de Raoult

Válida para soluções ideais → Componentes com mesma natureza química e mesmo tamanho

$$P_i = x_i \cdot P_i^{\text{sat}}$$

Lei de Raoult: A pressão parcial referente ao componente i é igual à fração molar de i na solução multiplicado pela pressão de saturação do componente i puro.

x_i = fração do componente i no líquido

P_i^{sat} = pressão de saturação do componente i puro

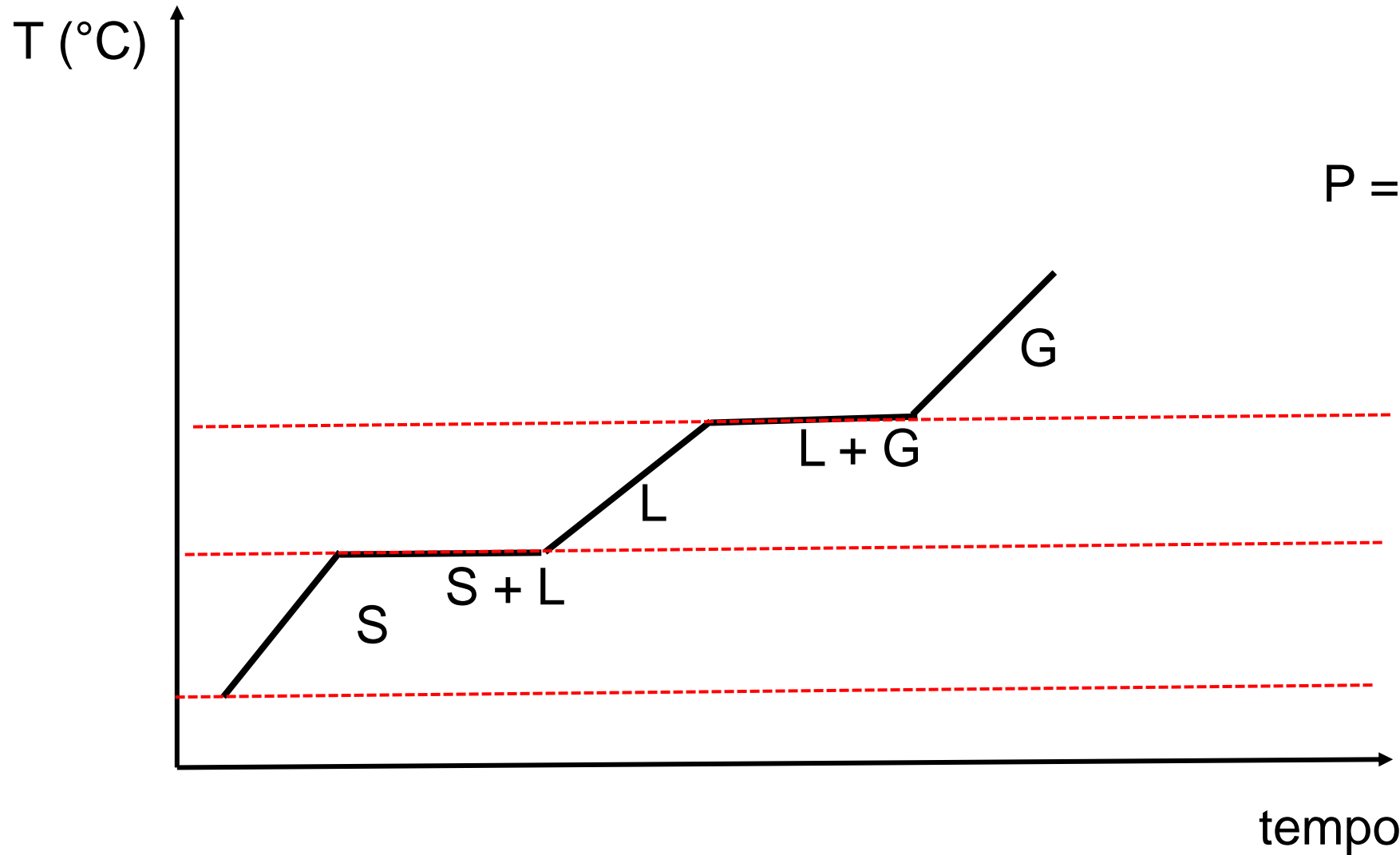
P_i = pressão parcial (correspondente ao componente i)

Mudanças de fases

Misturas



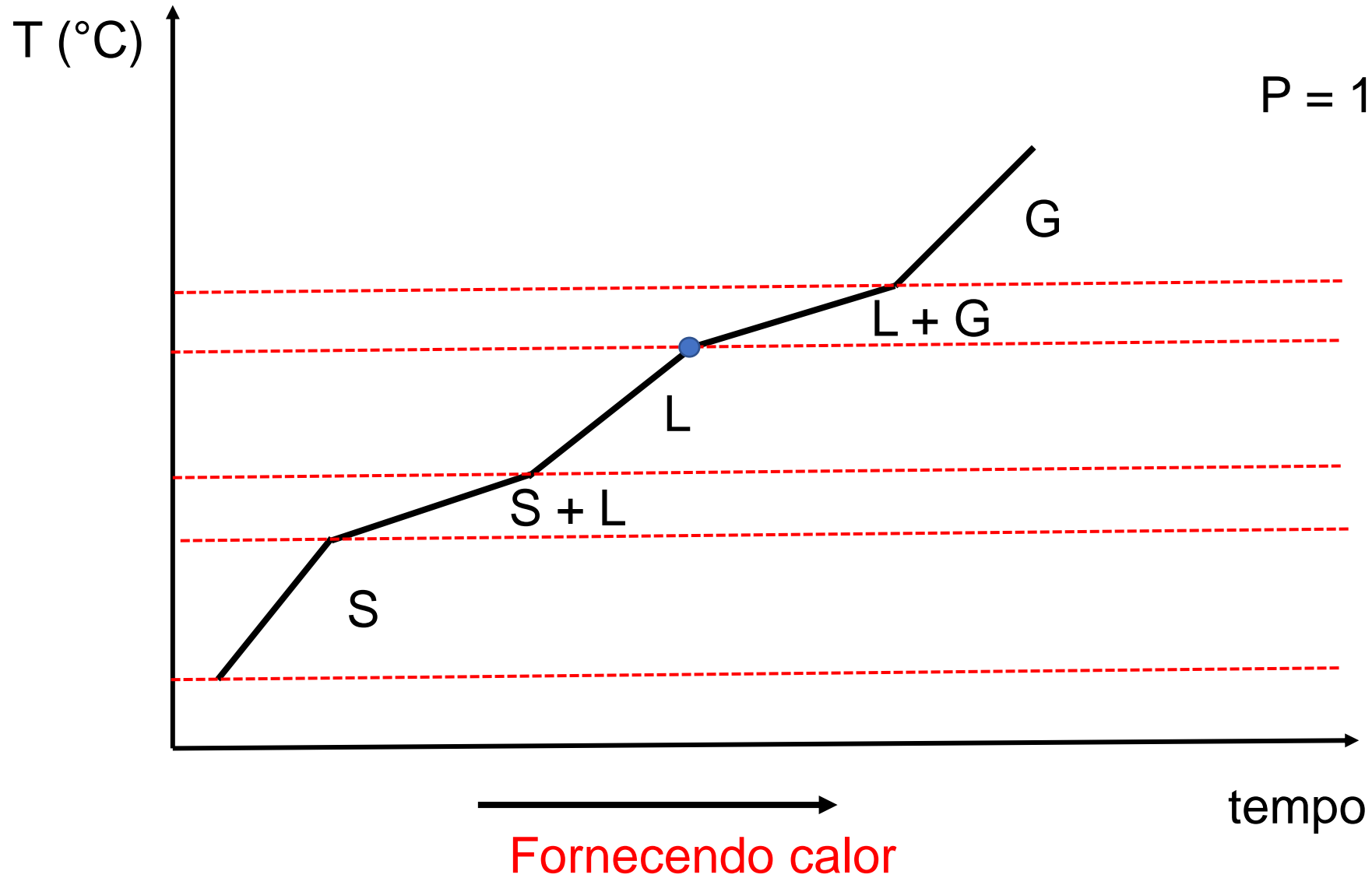
Componente puro





Mudanças de fases de misturas

*Mudança de fases
Misturas*

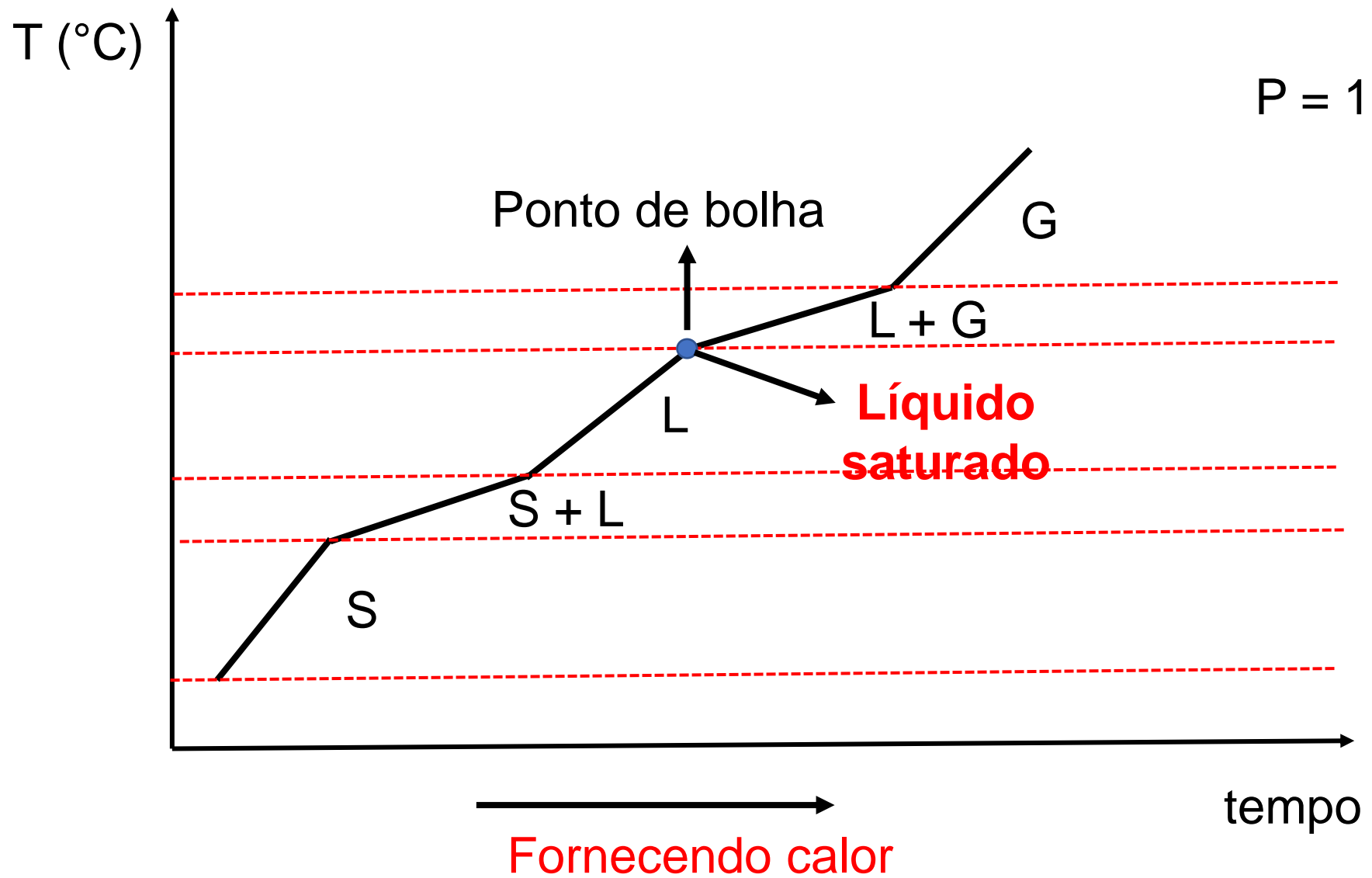


*Equilíbrio de
fases*



Mudança de fases
Misturas

Mudanças de fases de misturas

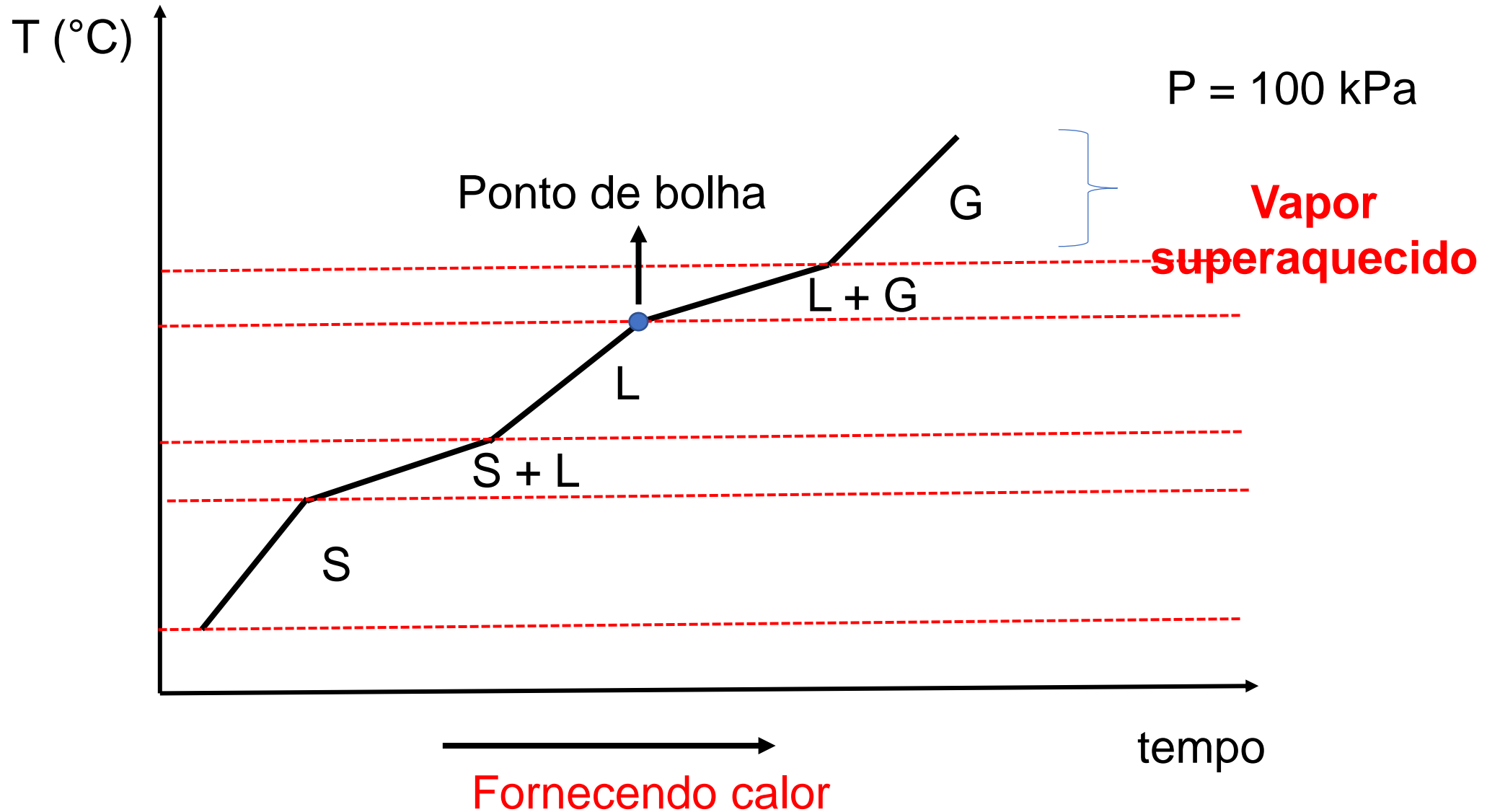


Equilíbrio de
fases



Mudanças de fases de misturas

*Mudança de fases
Misturas*



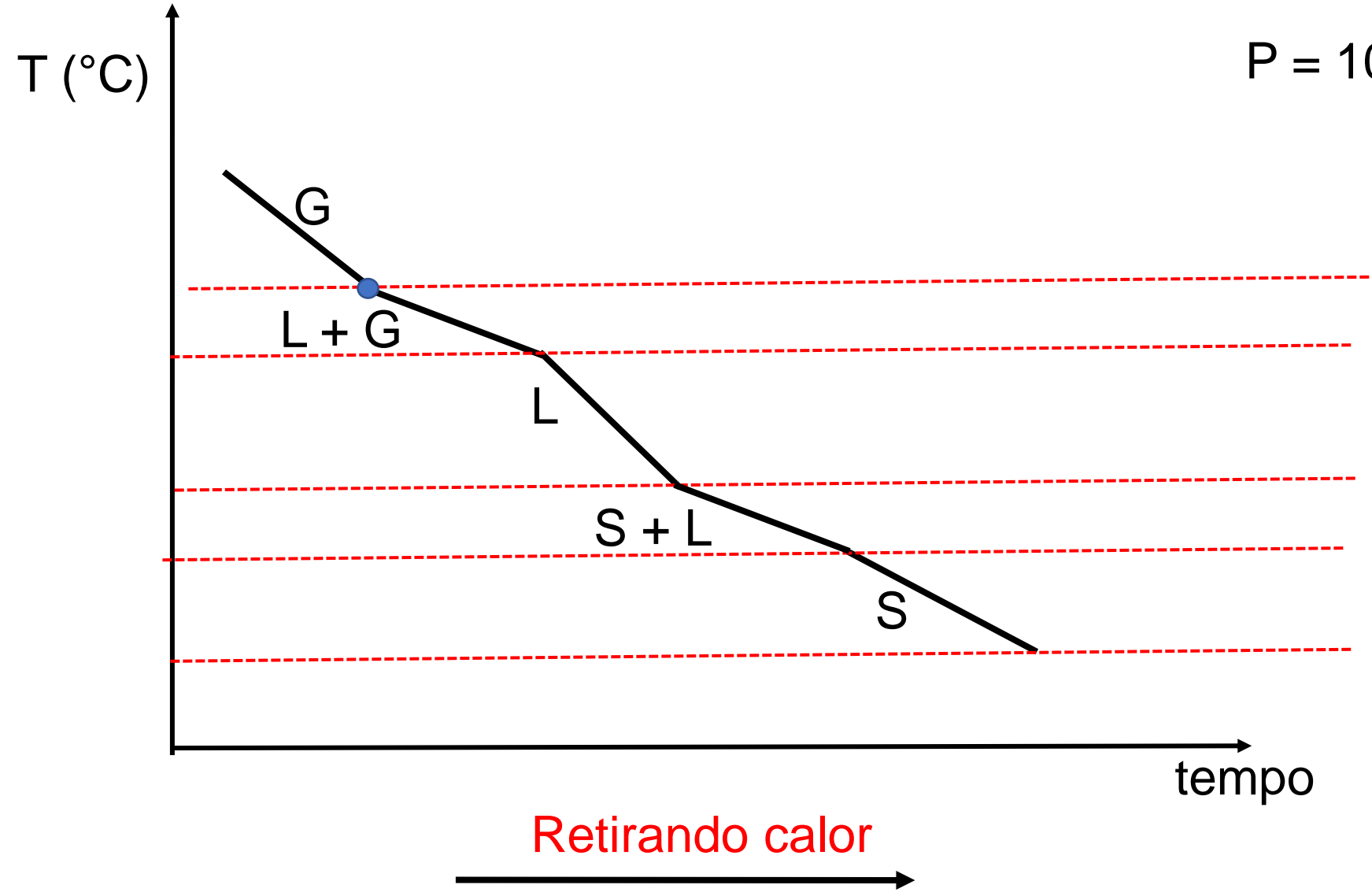
*Equilíbrio de
fases*



*Mudança de fases
Misturas*

Mudanças de fases de misturas

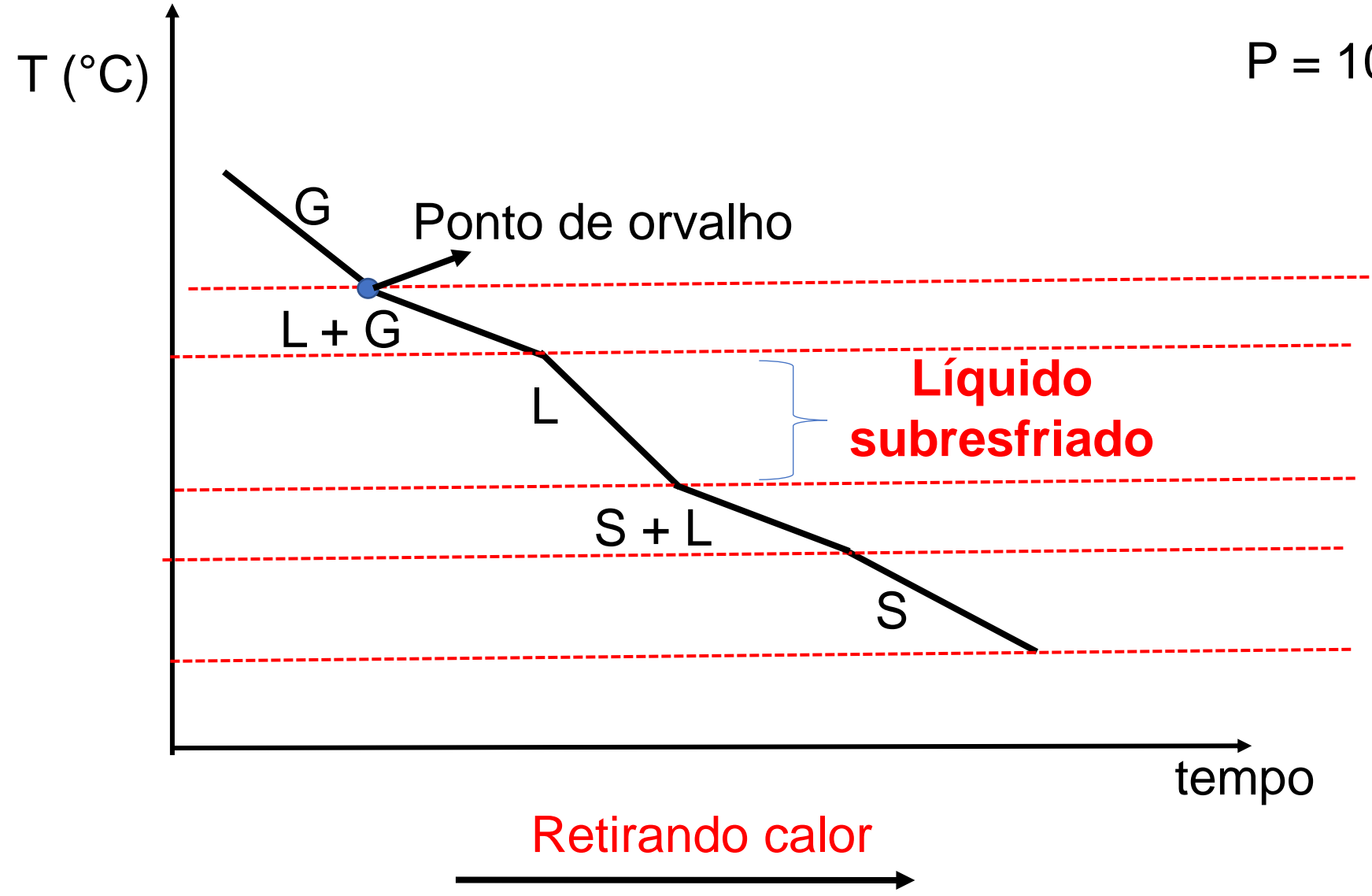
P = 100 kPa



*Equilíbrio de
fases*

Mudanças de fases de misturas

P = 100 kPa



Mudanças de fases de misturas

Ponto de bolha – Temperatura em que se inicia a ebulição da mistura

Mistura em Ponto de bolha – Líquido saturado

Ponto de orvalho – Temperatura em que se inicia a condensação da mistura

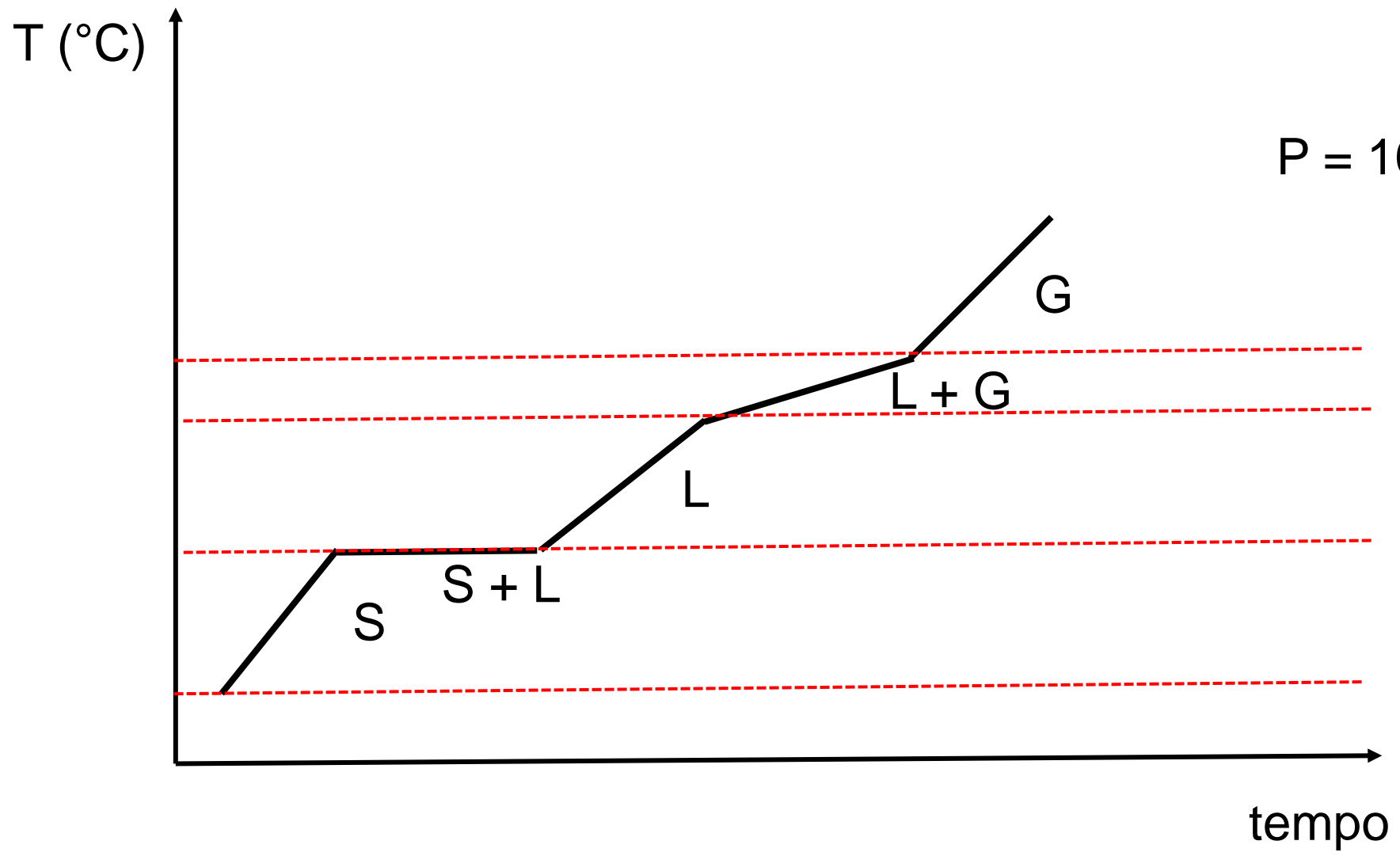
Mistura em Ponto de orvalho – Vapor saturado

Mudanças de fases
Misturas - exceções



Misturas eutéticas

*Mudança de fases
Misturas*

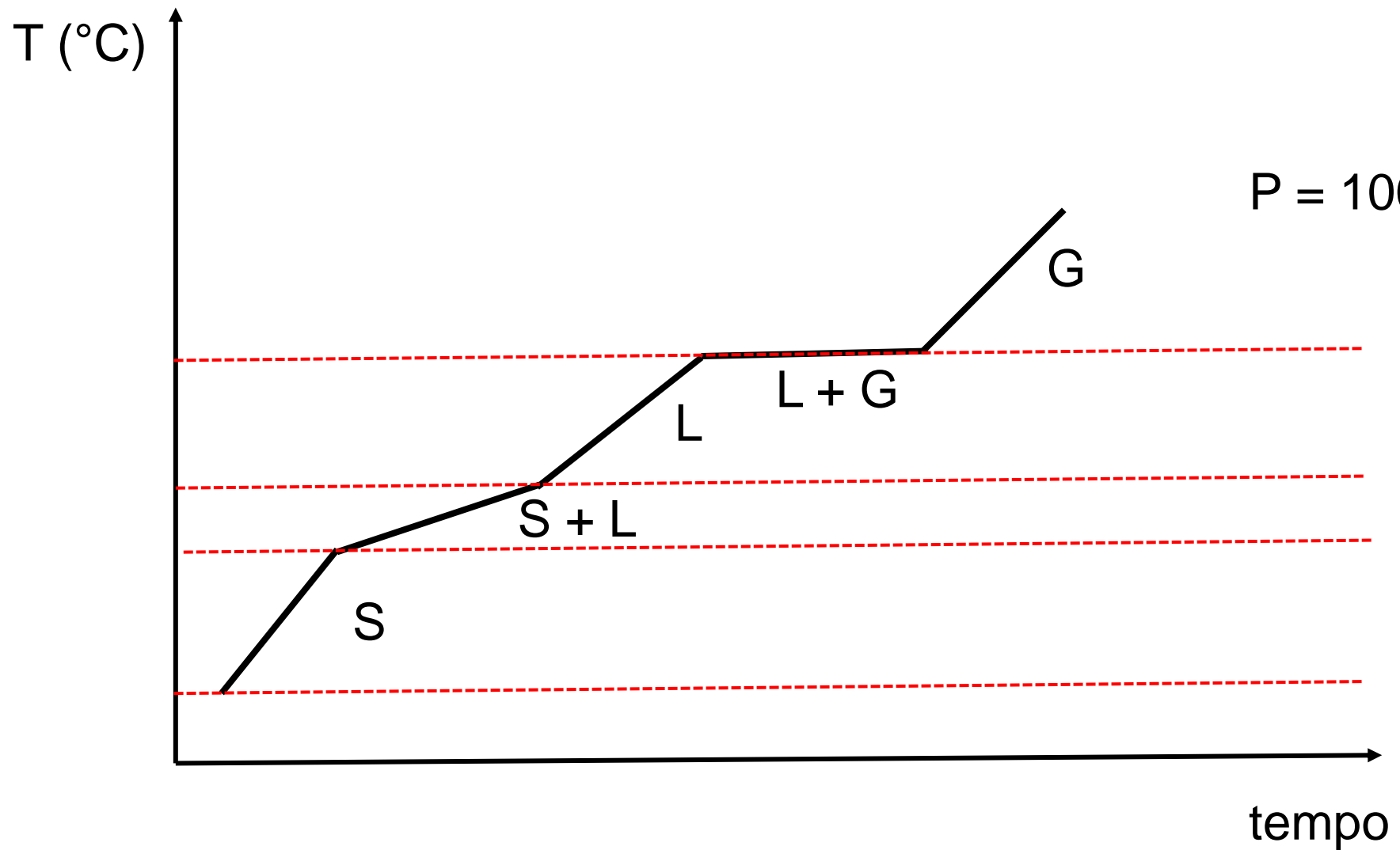


*Equilíbrio de
fases*

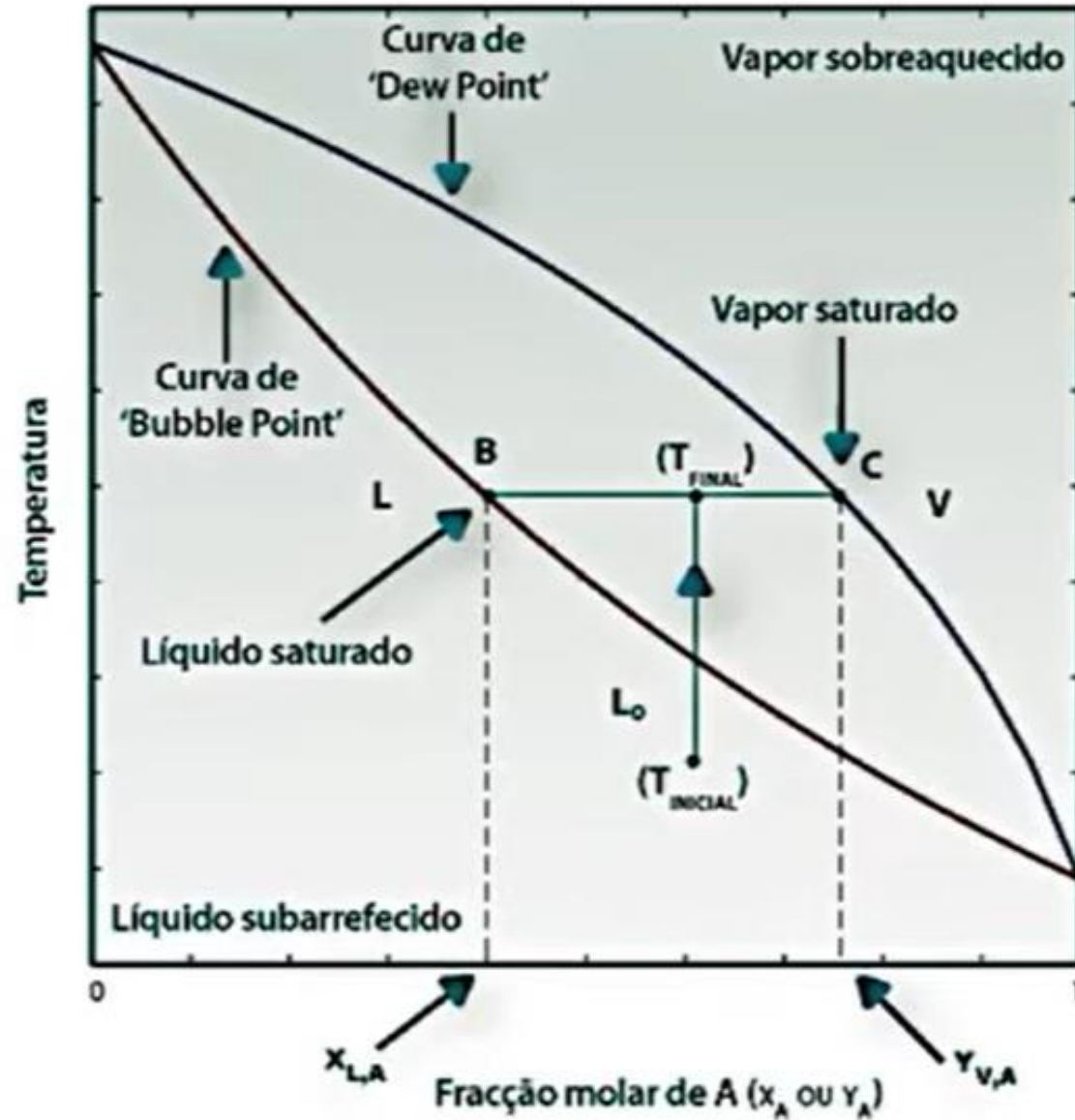


Misturas azeotrópicas

*Mudança de fases
Misturas*



*Equilíbrio de
fases*





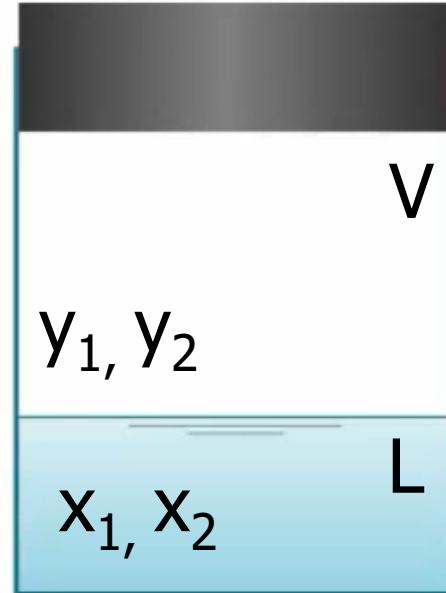
Equilíbrio de fases

Misturas

Considerações:

- Vapor é um gás ideal;
- Líquido é uma solução ideal

T, P



Equilíbrio:

$$p^V = p^L$$

$$T^V = T^L$$

$$\mu_1^V = \mu_1^L$$

$$\mu_2^V = \mu_2^L$$

Usando: Lei de Dalton e Lei de Raoult

FASE VAPOR ~ GÁS IDEAL

$$P_i = y_i \cdot P \quad (1)$$

FASE LÍQUIDA ~ SOLUÇÃO IDEAL

$$P_i = x_i \cdot P_i^{\text{sat}} \quad (2)$$

Igualando as Equações 1 e 2:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$$

y_i = fração do componente i no vapor

x_i = fração do componente i no líquido

P = pressão total do sistema

P_i^{sat} = pressão de saturação do componente i

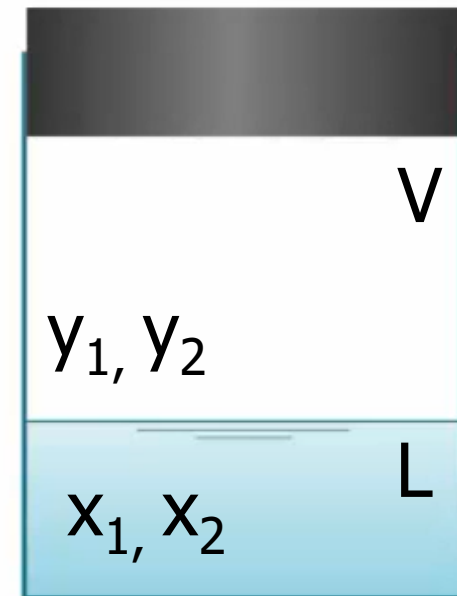
$$y_i P = x_i P_i^{sat}$$

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat}$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{sat}$$

$$P = x_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat}$$

T, P



Exemplo:

Dados:

Sistema a 25°C.

$x_1 = 0,5$ (benzeno)

$P_1^{\text{sat}} = 12,63 \text{ KPa}$

$P_2^{\text{sat}} = 3,78 \text{ KPa}$



$x_1 \rightarrow$ benzeno

$x_2 \rightarrow$ tolueno

Equilíbrio de fases Misturas

$$P = x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}}$$

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}}$$

Exemplo:

Dados:

Sistema a 25°C.

$x_1 = 0,5$ (benzeno)

$$P_1^{\text{sat}} = 12,63 \text{ KPa}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 3,78 \text{ KPa}$$

$$P_1^{\text{sat}} > P_2^{\text{sat}}$$

1 é mais volátil 2

$$P = x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}}$$



$x_1 \rightarrow$ benzeno
 $x_2 \rightarrow$ tolueno

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}}$$

Exemplo:

Dados:

Sistema a 25°C.

$x_1 = 0,5$ (benzeno)

$P_1^{\text{sat}} = 12,63$ KPa

$P_2^{\text{sat}} = 3,78$ KPa



$x_1 \rightarrow$ benzeno

$x_2 \rightarrow$ tolueno

Equilíbrio de fases Misturas

RESPOSTAS:

$$P = 8,21 \text{ KPa}$$

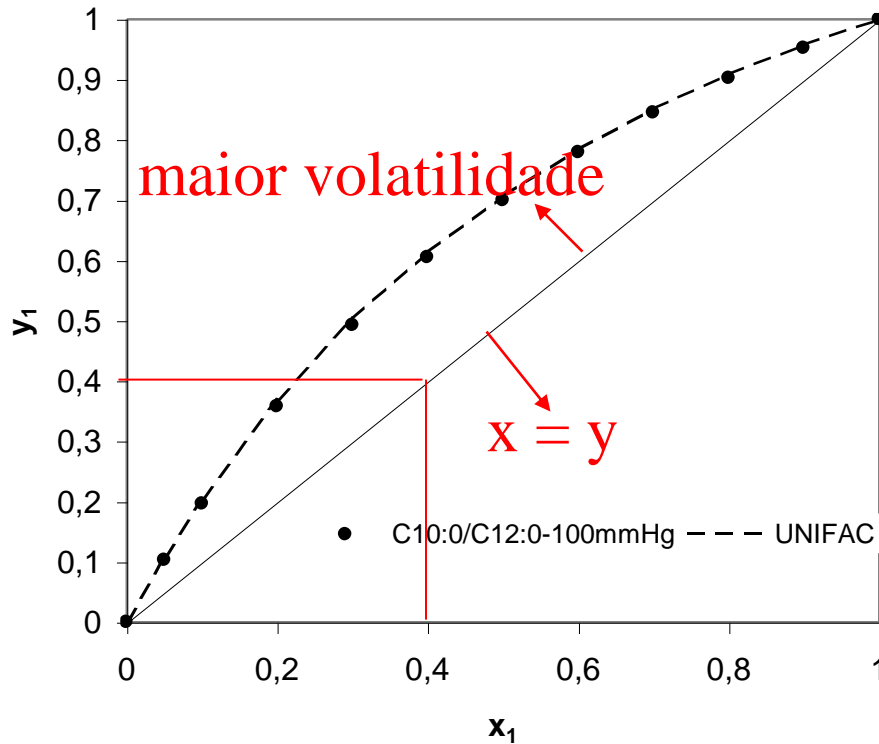
$$y_1 = 0,77$$

$$y_2 = 0,23$$

Já sabíamos que a quantidade do componente 1 na mistura seria maior que o componente 2, pois 1 é mais volátil que 2, ou seja, vai para a fase vapor mais facilmente.

Equilíbrio Líquido-Vapor

Diagrama x - y

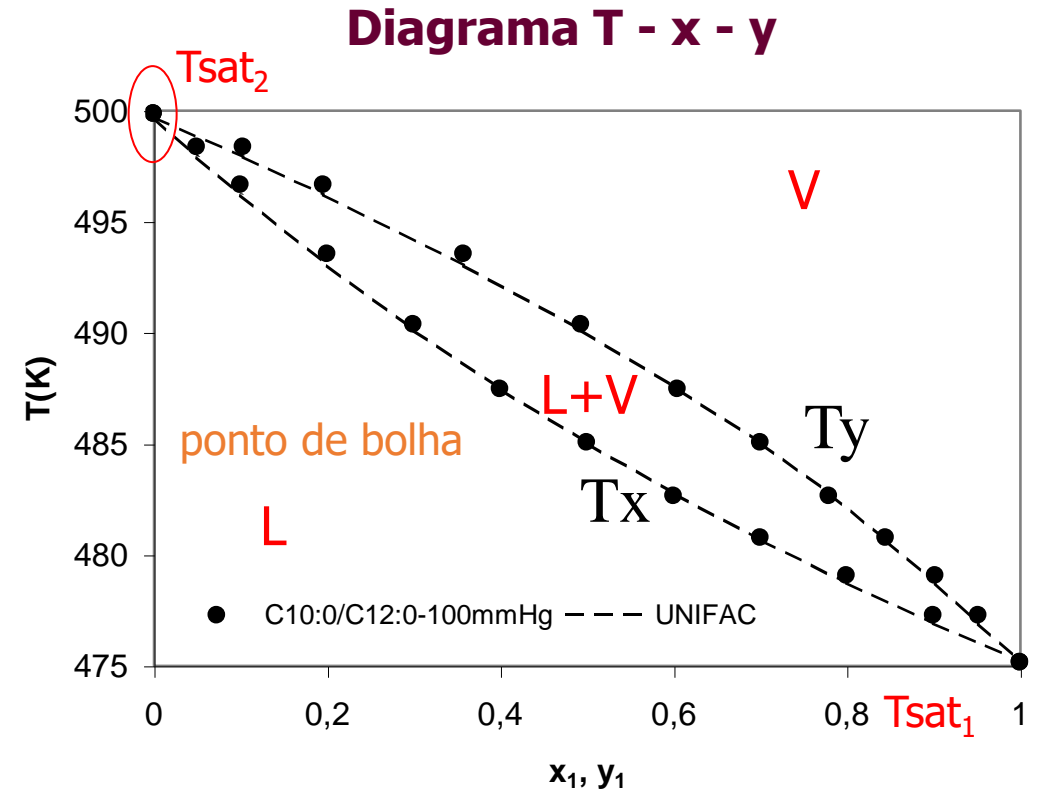
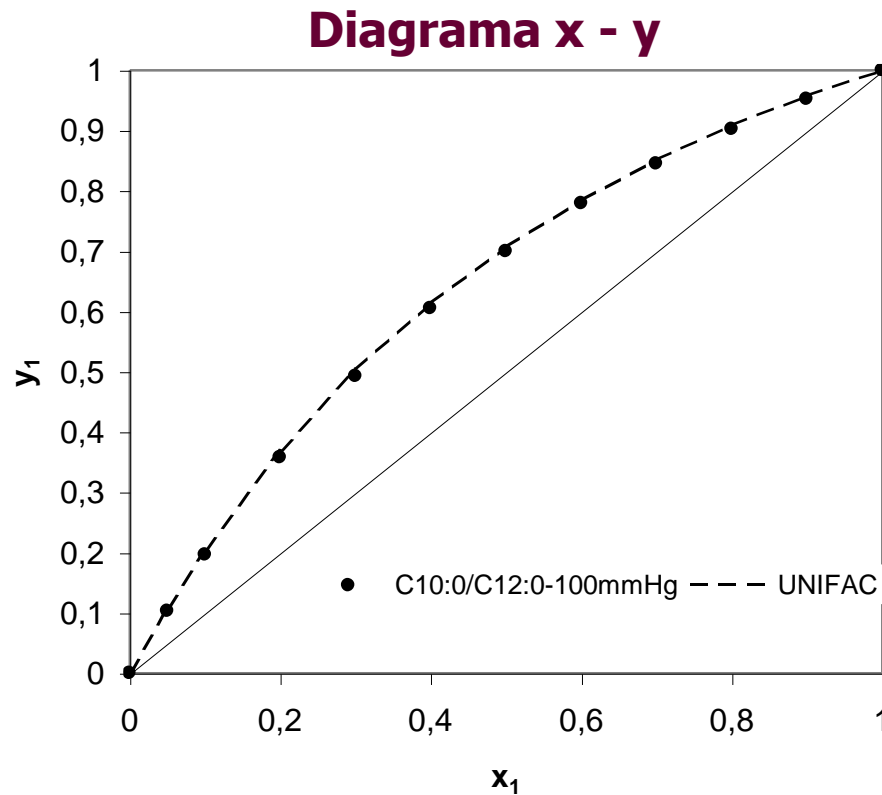


Ácido cáprico C10:0 (1) / ácido
láurico C12:0 (2)
P fixa em 100 mmHg

Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas binárias, a uma pressão fixa –
Sistema com baixo desvio da idealidade

Equilíbrio Líquido-Vapor

Ácido cáprico C10:0 (1) / ácido láurico C12:0 (2)
 P fixa em 100 mmHg



Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas binárias, a uma pressão fixa –
Sistema com baixo desvio da idealidade

Equilíbrio Líquido-Vapor

Curvas de ELV

Ácido cáprico C10:0 (1) / ácido láurico C12:0 (2)
T fixa em 200 °C

Diagrama x - y

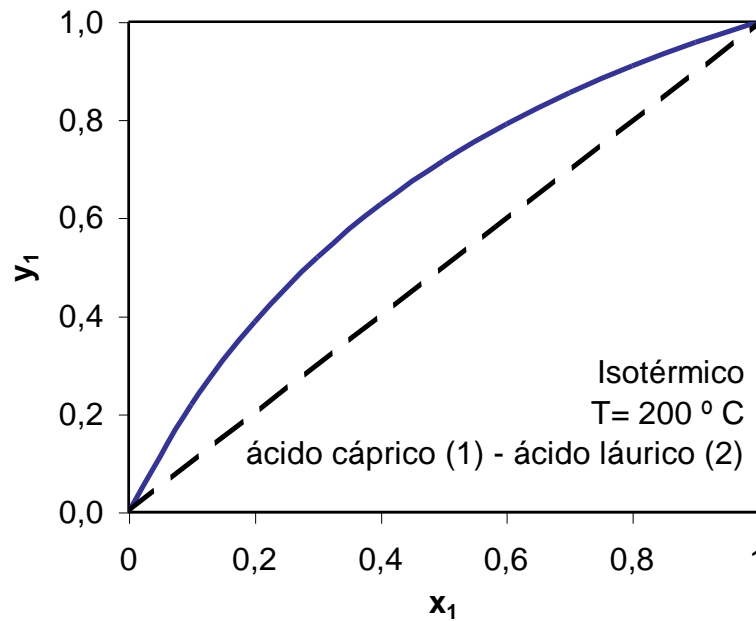
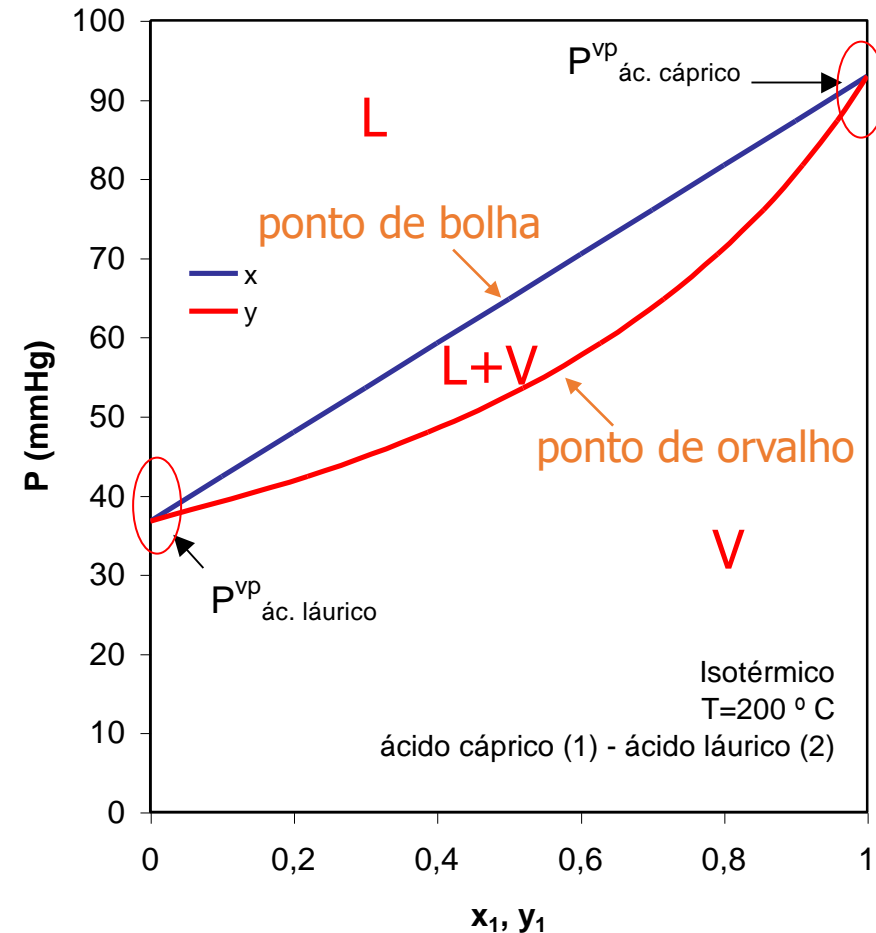


Diagrama P - x - y



Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas binárias, a uma temperatura fixa – **Sistema com baixo desvio da idealidade**

Volatilidade relativa

$$y_1 \cdot P = x_1 \cdot P_1^{\text{sat}} \quad y_2 \cdot P = x_2 \cdot P_2^{\text{sat}}$$

$$(1 - y_1) \cdot P = (1 - x_1) \cdot P_2^{\text{sat}}$$

$$\alpha = P_1^{\text{sat}} / P_2^{\text{sat}}$$

$$y_1 = (x_1 \cdot \alpha) / [1 + x_1 \cdot (\alpha - 1)]$$

Quanto $> \alpha$, maior a facilidade de separação da mistura

Cálculo das frações - ELV

SISTEMAS IDEAIS:

$\alpha = \text{Constante}$

$$\alpha = P_1^{\text{sat}} / P_2^{\text{sat}}$$

$$\alpha = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2}$$

$$y_1 = (x_1 \cdot \alpha) / [1 + x_1 \cdot (\alpha - 1)]$$

x_1	$x_2=1-x_1$	y_1	y_2
0,0	1,0	0,0	1,0
0,1	0,9		
0,3	0,7		
0,5	0,5		
0,7	0,3		
0,9	0,1		
1,0	0,0	1,0	0,0

Cálculo das frações - ELV

SISTEMAS IDEAIS:

$$\alpha = \text{Constante} = 5$$

$$\alpha = P_1^{\text{sat}} / P_2^{\text{sat}}$$

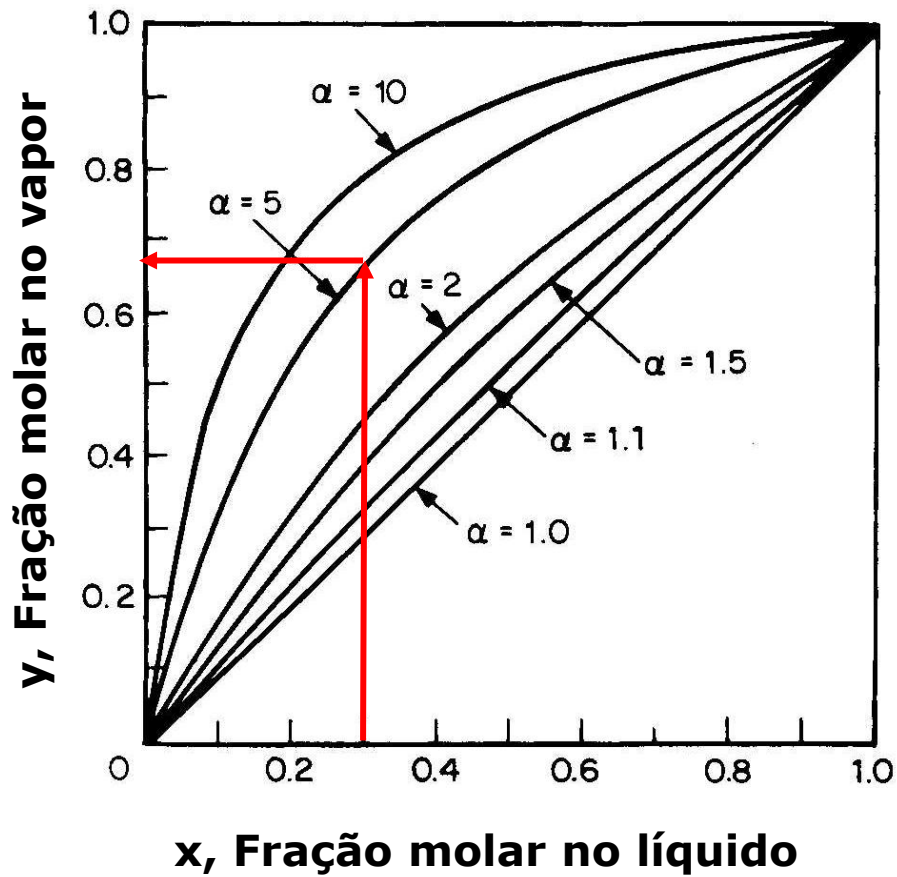
$$\alpha = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2}$$

$$y_1 = (x_1 \cdot \alpha) / [1 + x_1 \cdot (\alpha - 1)]$$

x_1	$x_2=1-x_1$	y_1	y_2
0,0	1,0	0,0	1,0
0,1	0,9	0,36	0,64
0,3	0,7	0,68	0,32
0,5	0,5	0,83	0,17
0,7	0,3	0,92	0,08
0,9	0,1	0,98	0,02
1,0	0,0	1,0	0,0

Cálculo das frações - ELV

SISTEMAS IDEAIS:



x_1	$x_2=1-x_1$	y_1	y_2
0,0	1,0	0,0	1,0
0,1	0,9	0,36	0,64
0,3	0,7	0,68	0,32
0,5	0,5	0,83	0,17
0,7	0,3	0,92	0,08
0,9	0,1	0,98	0,02
1,0	0,0	1,0	0,0