

Capítulo 2 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

2.1- A natureza em equilíbrio

2.2- A regra das fases. Teorema de Duhem

2.3- Cálculo dos pontos de orvalho e de bolha

2.4- Cálculo de Flash

2.1 – 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

2.2- A regra das fases. Teorema de Duhem

$$F = C - P + 2$$

F = variância

C = número de componentes

P = número 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, fixamos $C = 1$ e a regra das fases se reduz a $F = 3 - P$. Quando só uma fase esta 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*, num diagrama de fase. Quando duas fases estão em equilíbrio $F = 1$, indicando que a pressão não pode variar livremente se nós fixamos 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 (Fig. 1).

ELV = Equilíbrio Líquido-Vapor

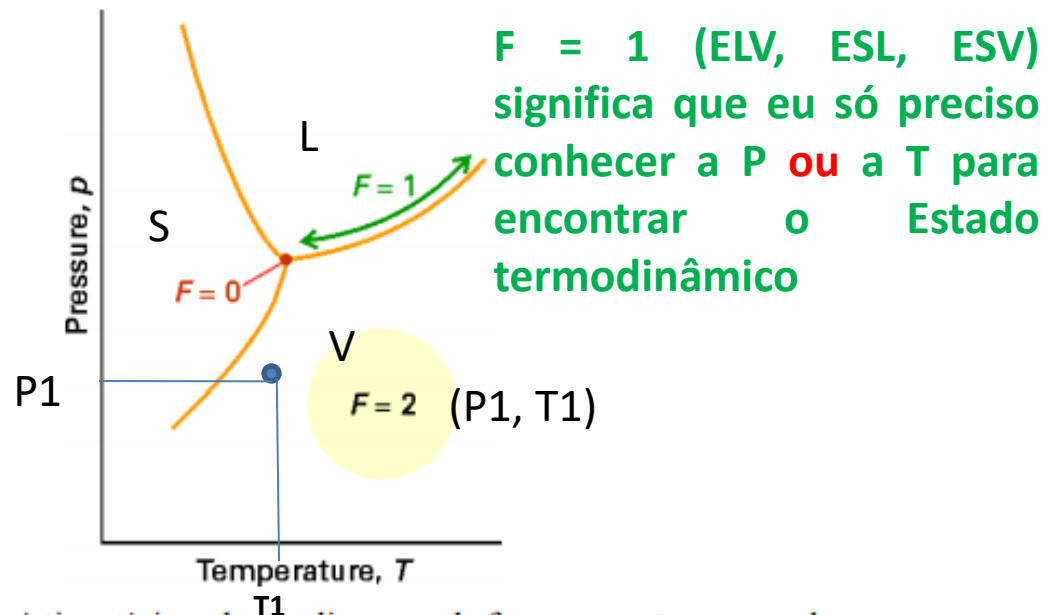


Figura 1. As características típicas de um diagrama de fase apresentam graus de liberdade diferentes.

Em vez da temperatura podemos fixar a pressão, mas, tendo feito isso, as duas fases entram em equilíbrio numa única temperatura definida. Portanto, o congelamento (ou qualquer outra transição de fase) ocorre numa 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.

2.3- Cálculo dos pontos de orvalho e de bolha

Equilíbrio líquido-vapor

Termos utilizados:

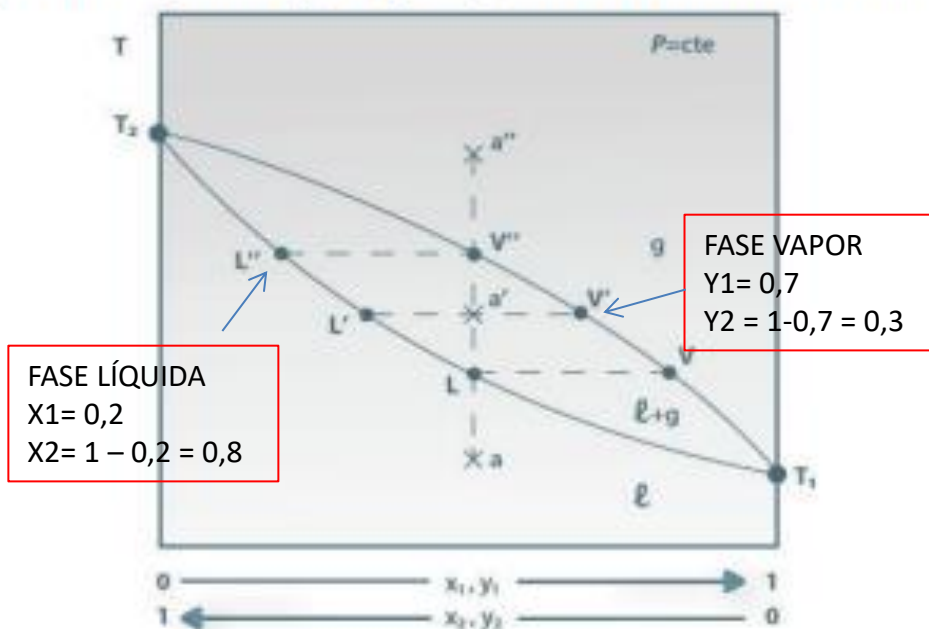
- Ponto de **bolha**: **líquido** está na iminência de se **vaporizar** (última gota de líquido ou **PRIMEIRA BOLHA DE VAPOR**)
- Ponto de **orvalho**: **gás** está na iminência de **condensar** (**PRIMEIRA GOTA DE LÍQUIDO**)
- Mistura líquida: equilíbrio líquido-vapor desconhecido
- Importante levantamento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

DIAGRAMAS 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

“A última gota de líquido é mais rica no componente menos volátil” = L'' (Numa torre de destilação seria o RESÍDUO = BORRA)

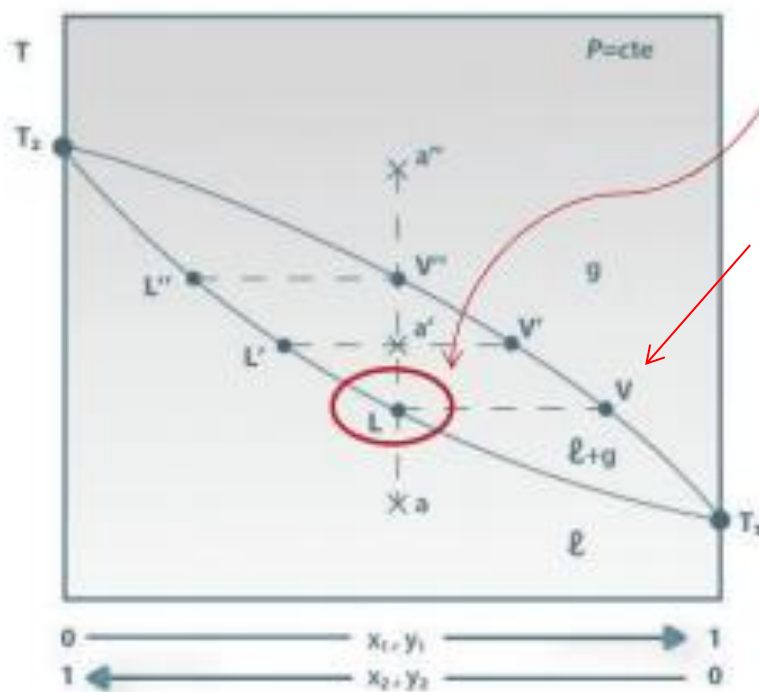


“O primeiro traço de vapor (PTV) é mais rico no componente mais volátil” -> V

Componente mais volátil?
 É aquele que possui a menor T de ebulição:
 Componente 1:
 $T: P_{\text{vapor}_1} > P_{\text{vapor}_2}$

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

mistura permanecerá no estado líquido até



atingir o ponto L

Aparece
Primeira bolha de vapor
Ponto de bolha

Ponto de bolha é quando se inicia a vaporização. É o PTV (primeiro traço de vapor)

Fase líquida = x

Fase vapor = y

X e y são valores de fração molar

Curva de líquido: L: $x_1 = 0,5$ $x_2 = 0,5$

$$L': x'_1 = 0,3 \text{ e } x'_2 = 1 - 0,3 = 0,7$$

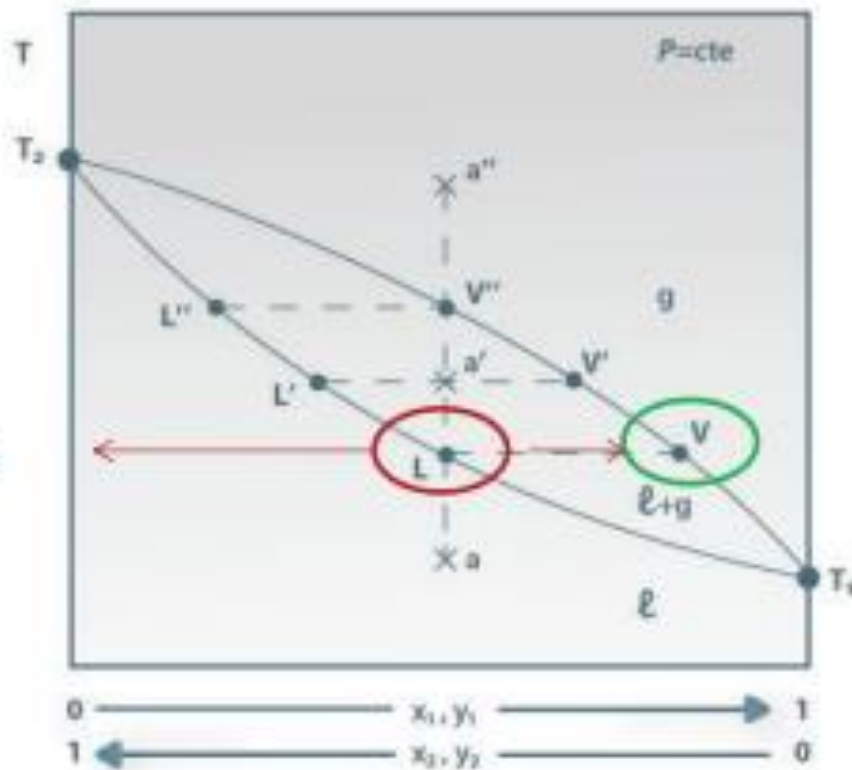
$L'': x''_1 = 0,2$ e $x''_2 = 1 - 0,2 = 0,8$ (todos são de fase líquida)

Curva de vapor: V: $y_1 = 0,8$ V': $y'_1 = 0,6$ e $y'_2 = 1 - 0,6 = 0,4$ V'': $y''_1 = y''_2 = 0,5$

“Num sistema fechado, ao ser aquecido, todo líquido se transforma em vapor”

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

nesta temperatura



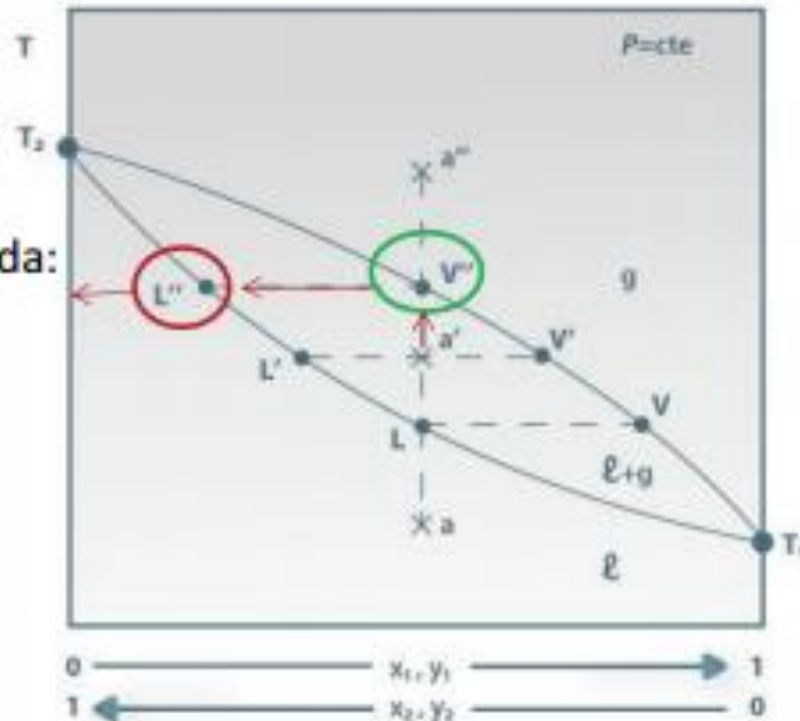
fase gasosa V : mais rica no componente mais volátil do que a fase líquida L .

Aumentando a temperatura
ainda mais

Atinge o ponto V''

Desaparecerá a
Última gota de líquido
Ponto de Orvalho

composição da fase líquida:
ponto L''



Pensar o que acontece na
condensação do vapor!
V -> L

PRINCÍPIO DA DESTILAÇÃO

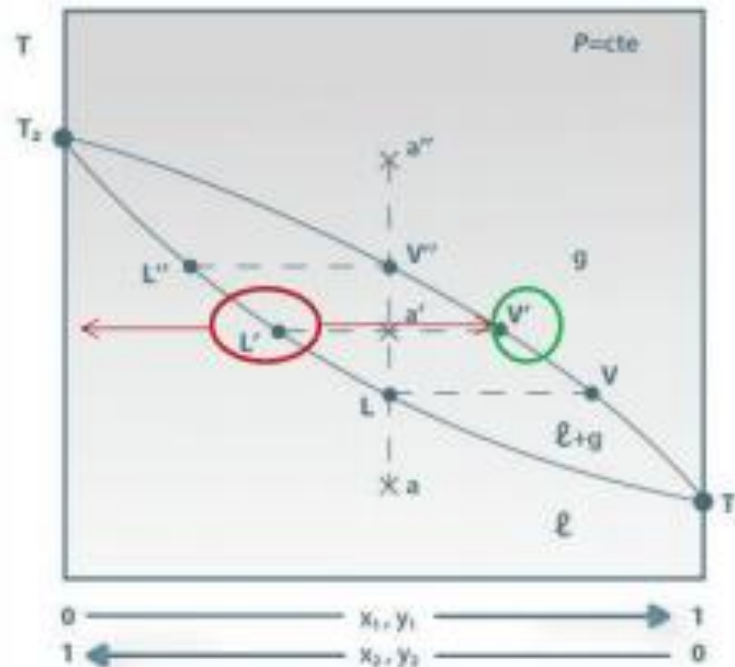
ponto a'
equilíbrio

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

possível separar os
componentes
mais voláteis
para a
fase vapor

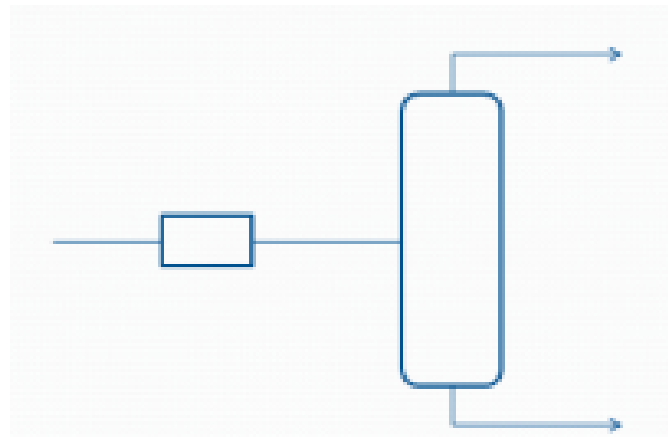
menos voláteis
ficam,
preferencialmente
na fase líquida

temperatura de
saturação T_{final}



Destilação Flash

- Operação em um **único estágio**
- vaporização de uma fração definida de líquido
- vapor que se forma está em equilíbrio com o líquido residual
- empregada para **misturas** que possuam **temperaturas de ebulição muito diferentes.**
- **não** é utilizada para **mistura com pontos de ebulição próximos.**



Destilação Fracionada

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)** inferior

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 Fracionada

- 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 Fracionada

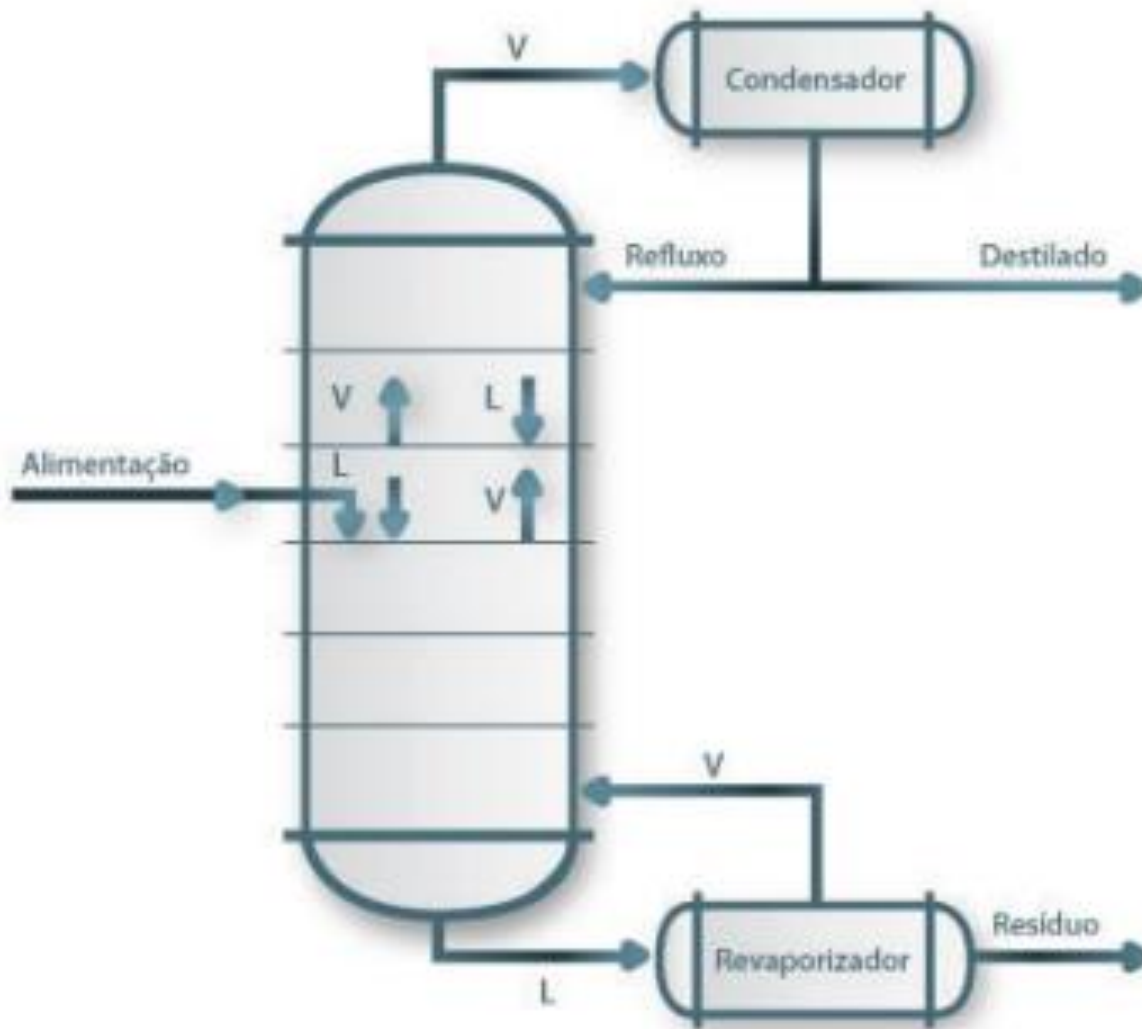


DIAGRAMA DE FASES – SISTEMA BINÁRIO

- Diagramas de Pressão-Composição:**

– Para uma solução binária ideal:

$$x_A + x_B = 1 \quad p_A = p_A^* \cdot x_A \quad p_B = p_B^* \cdot x_B \quad \leftarrow \text{Lei de Raoult}$$

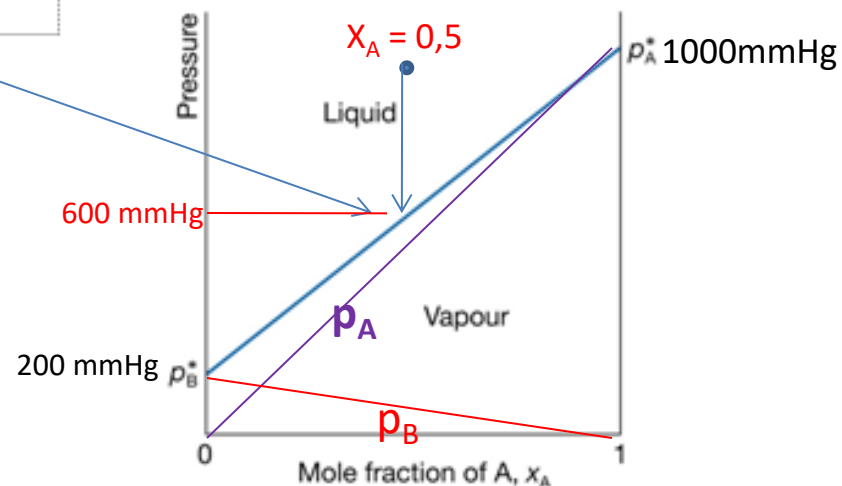
$$P = P_A + P_B$$

$P_A^* > P_B^*$ A é o componente mais volátil

P_A^* ... Pv do líquido A puro

Experimentos de Raoult foi observado com a adição de um soluto não volátil que a pressão de vapor é proporcional a fração molar do líquido volátil na mistura

$$p_i = p_i^* \cdot x_i$$

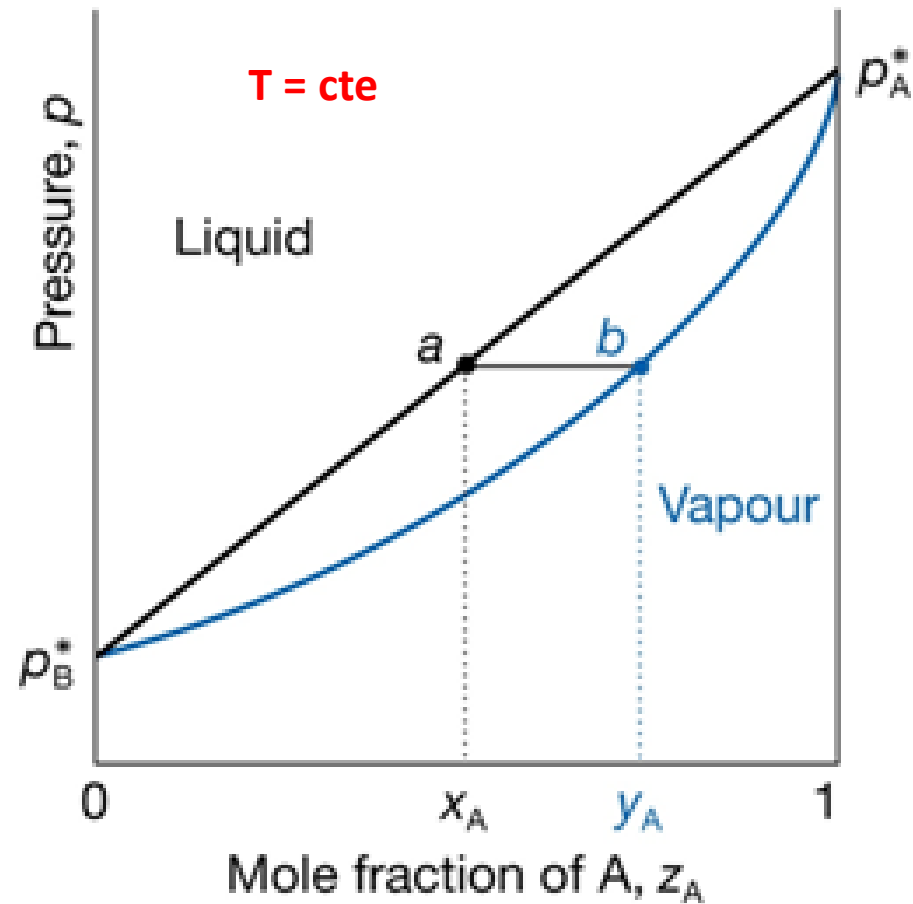


$$P = p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B, \quad x_B = 1 - x_A$$

$$P = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

- Há casos em que existe igual interesse na composição das fases líquida e gasosa.
 - Ex.: Destilação.

- Nestes casos, combinam-se os dois diagramas em um:



14.3 SOLUÇÕES BINÁRIAS

Examinaremos agora as conseqüências da lei de Raoult para as soluções binárias em que ambos os componentes são voláteis. Em uma solução binária $x_1 + x_2 = 1$,

$$p_1 = x_1 p_1^\circ, \quad (14.7)$$

e

$$p_2 = x_2 p_2^\circ = (1 - x_1) p_2^\circ. \quad (14.8)$$

Se a pressão total sobre a solução for p , teremos que

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = x_1 p_1^\circ + (1 - x_1) p_2^\circ \\ p &= p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) x_1, \end{aligned} \quad (14.9)$$

expressão essa que relaciona a pressão total sobre a mistura com a fração molar do componente 1 no líquido e que mostra p como uma função linear de x_1 (Fig. 14.2(a)). A Fig. 14.2(a) mostra claramente que a adição de um soluto pode elevar ou abaixar a pressão de vapor do solvente, dependendo de qual seja o mais volátil.

A pressão total pode também ser expressa em função de y_1 , a fração molar do componente 1 na fase vapor. Da definição de pressão parcial,

$$y_1 = \frac{p_1}{p}. \quad (14.10)$$

Introduzindo nessa igualdade os valores de p_1 e p dados pelas Eqs. (14.7) e (14.9), obtemos

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1}.$$

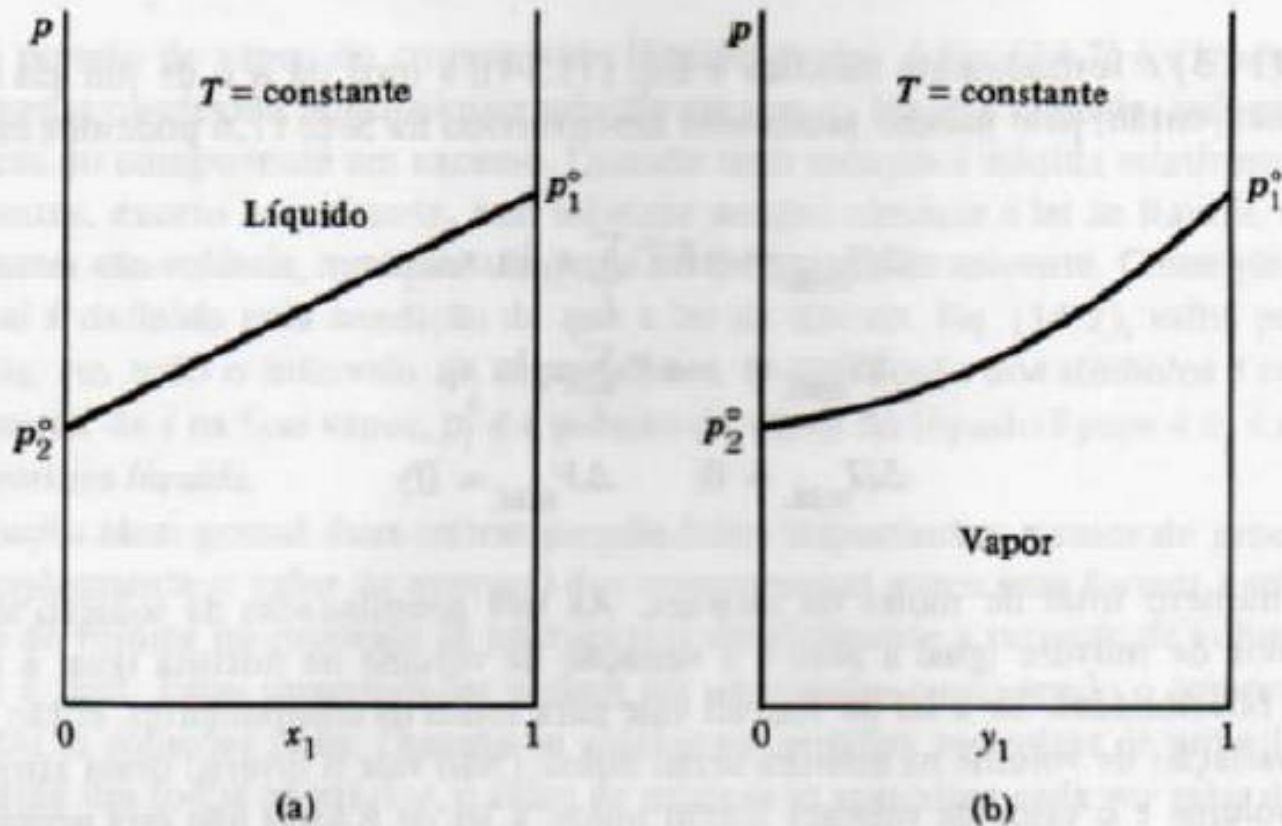


Fig. 14.2 Pressão de vapor como uma função da composição.

Resolvendo-a para x_1 , temos

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}. \quad (14.11)$$

Levando o valor de x_1 dado pela Eq. (14.11) à Eq. (14.9), obtemos, após recompormos os termos,

Equação da curva de vapor

$$p = \frac{p_1^\circ p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}. \quad (14.12)$$

A Eq. (14.12) exprime p em função de y_1 , a fração molar do componente 1 no vapor. Esta função está representada na Fig. 14.2(b). A relação na Eq. (14.12) pode ser escrita numa forma mais conveniente

$$\frac{1}{p} = \frac{y_1}{p_1^\circ} + \frac{y_2}{p_2^\circ}. \quad (14.12a)$$

INTERPRETAÇÃO DO DIAGRAMA PRESSÃO X COMPOSIÇÃO

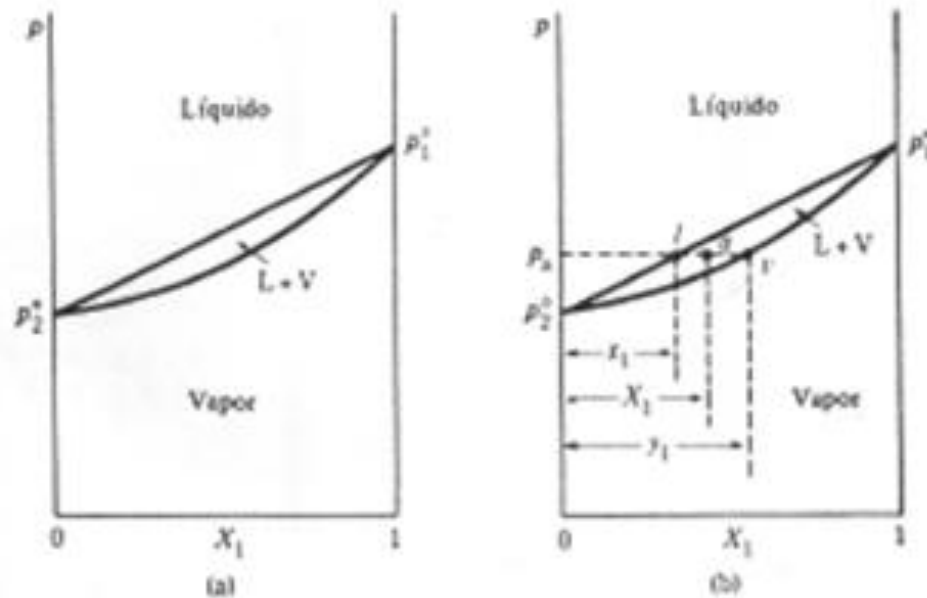


Fig. 14.3 Interpretação do diagrama $p-X$.

X_1 ... fração molar da substância 1 no sistema

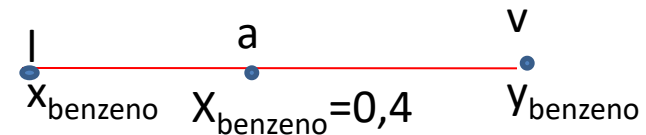
x_1 ... fração molar da substância 1 na fase líquida

y_1 ... fração molar da substância 1 na fase vapor

“Na região de duas fases ($L + V$) traça-se uma linha horizontal no ponto “a” e lê-se a composição do vapor na curva V e a composição do líquido na reta L”.

Notação de P_{vapor}
líquidos puros: p_i^* ou p_i^0

Exercício 14.1



Regra da Alavanca

nl. al = nv.av

$4(0,4 - x_b) = 1(y_b - 0,4)$

Subst. y_b pela eq (x,y)

Calcular x' e x'' (raiz que interessa $0 < x < 1$)

y_1

y_2

Fase vapor

x_1

x_2

Fase líquida

X_1 e X_2 (Composição no sistema fechado - não varia)

Lista 3 - Exercícios ELV (entregar até o dia 29 de abril às 23h59)

14.1 O benzeno e o tolueno formam soluções bem próximas da idealidade. A 300 K, $p^{\circ}_{\text{tolueno}} = 32,06 \text{ mmHg}$ e $p^{\circ}_{\text{benzeno}} = 103,01 \text{ mmHg}$.

- Uma mistura líquida é composta de 3 mol de tolueno e 2 mol de benzeno. Se a pressão sobre a mistura a 300 K for reduzida, a que pressão se formará o primeiro vapor?
- Qual a composição dos primeiros traços do vapor formado?
- Se a pressão for reduzida ainda mais, a que pressão desaparecerá o último traço de líquido?
- Qual a composição do último traço de líquido?
- Qual será a pressão, a composição do líquido e a composição do vapor quando 1 mol da mistura for vaporizado? (*Sugestão: Regra da alavanca.*)

14.2 Dois líquidos *A* e *B* formam uma solução ideal. A uma determinada temperatura, a pressão de vapor de *A* puro é 200 mmHg, enquanto que a de *B* puro é de 75 mmHg. Se o vapor sobre a mistura consistir de 50 mol por cento de *A*, qual a percentagem molar de *A* no líquido?

14.3 A $-31,2^{\circ}\text{C}$, temos os seguintes dados:

Composto	Propano	<i>n</i> -butano
Pressão de vapor, p° /mmHg	1200	200

- Calcule a fração molar de propano na mistura líquida que entra em ebulição a $-31,2^{\circ}\text{C}$, sob uma pressão de 760 mmHg.
- Calcule a fração molar de propano no vapor em equilíbrio com o líquido em (a).

- 14.4 A -47°C a pressão de vapor do brometo de etila é 10 mmHg, enquanto que a do cloreto de etila é 40 mmHg. Assuma que a mistura é ideal. Se existir apenas um traço de líquido e se a fração molar do cloreto de etila no vapor for de 0,80,
- a) qual será a pressão total e a fração molar do cloreto de etila no líquido?
 - b) Se existirem 5 mol de líquido e 3 mol de vapor, presentes na mesma pressão em que (a), qual a composição global do sistema?
- 14.5 Uma mistura gasosa de duas substâncias, sob uma pressão total de 0,8 atm, está em equilíbrio com uma solução ideal líquida. A fração molar da substância A é 0,5 na fase vapor e 0,2 na fase líquida. Quais são as pressões de vapor dos dois líquidos puros?
- 14.6 A composição do vapor em equilíbrio com uma solução binária ideal é determinada pela composição do líquido. Se x_1 e y_1 são as frações molares de 1 no líquido e no vapor, respectivamente, ache o valor de x_1 para o qual $y_1 - x_1$ apresenta um máximo. Qual é a pressão nesta composição?