

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

Equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Portanto, um dado sistema está num estado de equilíbrio se as grandezas termodinâmicas (pressão, temperatura e composição química, isto é, número de mols de cada substância constituinte) que o caracterizam não variam com o passar do tempo. Sendo assim o equilíbrio é atingido quando se atinge os equilíbrios: mecânico (sua pressão é constante), térmico (sua temperatura é constante) e químico (sua composição química é constante).

Um sistema isolado, constituído de fases líquida e vapor em contato direto, após um certo tempo atinge um estado final no qual não há tendência para ocorrerem mudanças em seu interior. A temperatura, a pressão e a composição das fases atingem valores finais que a partir daí permanecem fixos. Na prática só faz sentido falar em temperatura do sistema, pressão do sistema e composição do sistema se esses não variam com a posição e o tempo.

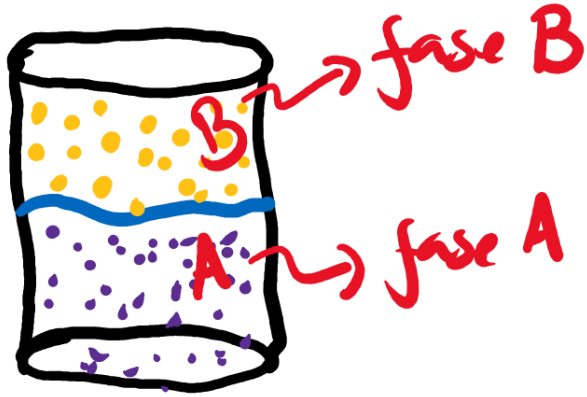
No entanto, no nível microscópico, as condições não são estáticas. As moléculas que constituem uma fase em um dado instante não são as mesmas que mais tarde ocuparão essa mesma fase. Moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nas duas direções, não havendo então transferência líquida de matéria entre as fases.

EQUILÍBRIO:

Mudanças de composição são o resultado esperado, não somente de reações químicas, mas de um número de operações industriais de transferência de massa. Assim, a composição se torna uma variável importante no dimensionamento e projeto de equipamentos. Processos como destilação, absorção e extração colocam fases com diferentes composições em contato, e, **quando as fases não estão em equilíbrio, transferência de massa entre fases altera as suas composições. Tanto a extensão da mudança como a taxa de transferência dependem do afastamento do sistema do equilíbrio.** Dessa forma, para o tratamento quantitativo da transferência de massa, T , P e composições das fases no equilíbrio têm que ser conhecidas.

Na prática industrial, as fases coexistentes mais comuns são **o líquido e o vapor**, embora sistemas líquido/líquido, vapor/sólido e líquido/sólido também sejam encontrados e alguns desses serão objetos de estudo em nosso curso de OP3.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:



No Equilíbrio

$$T^A = T^B$$

Equilíbrio
Térmico

$$p^A = p^B$$

Mecânico

$$G^A = G^B$$

Químico

↑
Energia de Gibbs

Potencial Químico

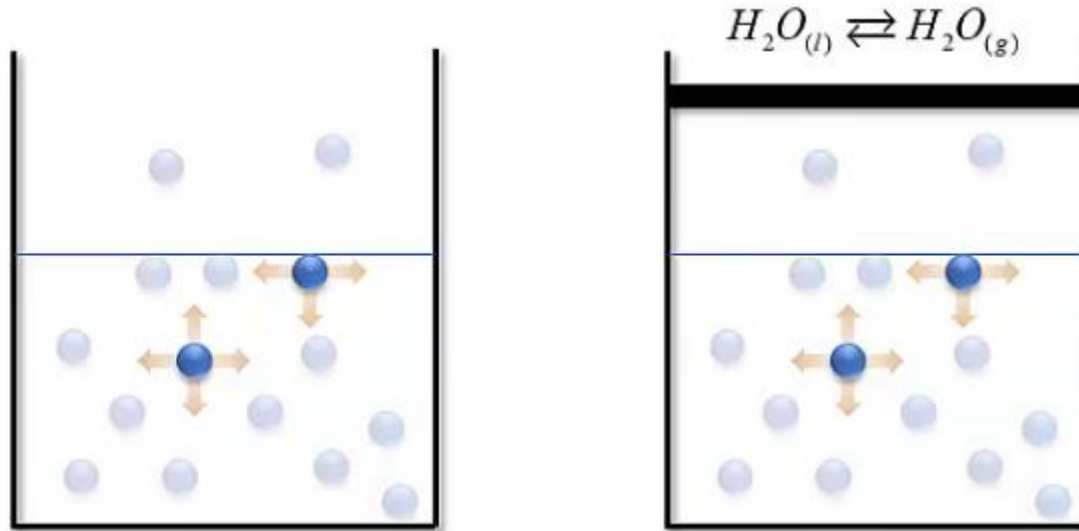
$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i}$$

→ Energia de Gibbs Parcial molar da espécie i

No Equilíbrio:

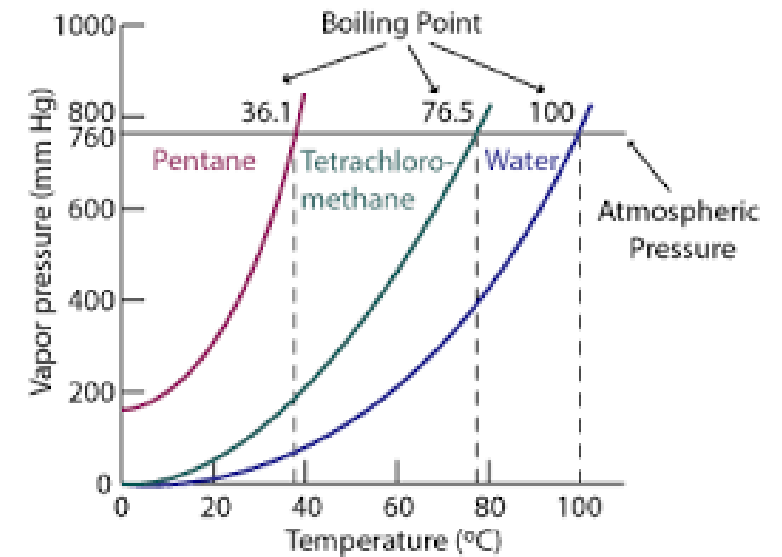
$$\mu^A = \mu^B$$

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

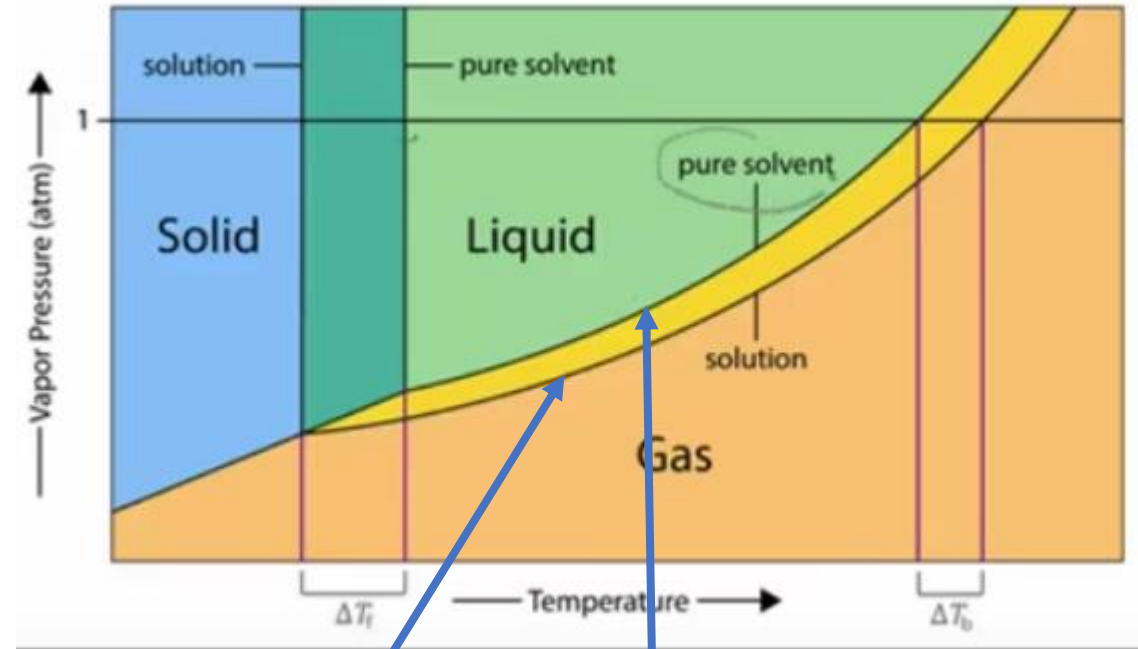
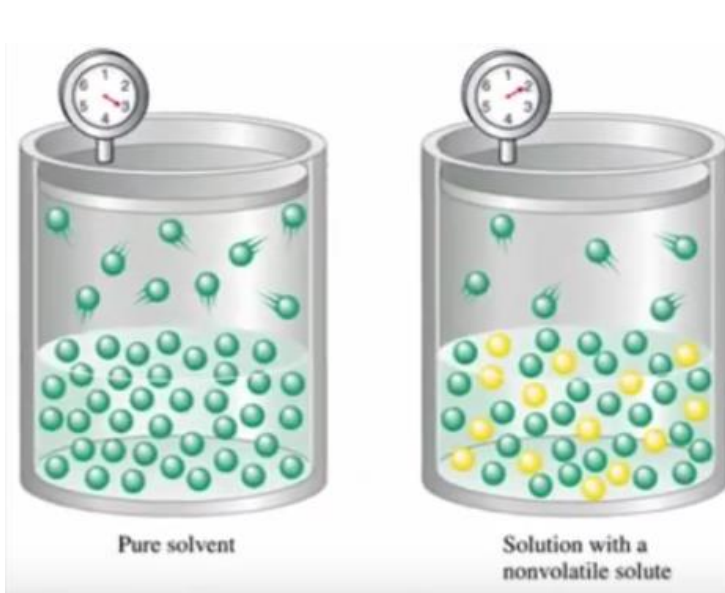


Pressão de Vapor

É a pressão exercida pelo vapor que está em equilíbrio dinâmico com a fase condensada



A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:



Pressão de vapor da mistura

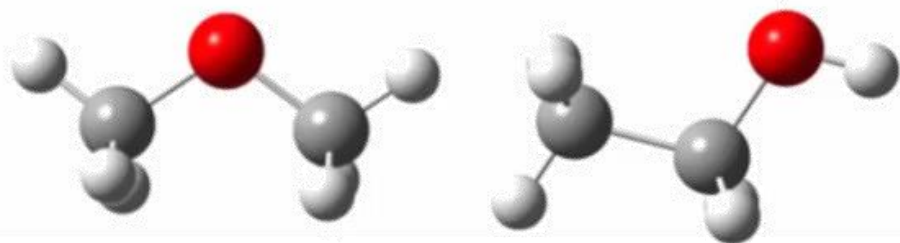
$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$$

Ver vídeo do experimento

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

ISÔMEROS – POSSUEM O MESMO NÚMERO DE ÁTOMOS, MAS O ETANOL POSSUI LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO QUE É UMA FORÇA INTERMOLECULAR FORTE, O QUE GARANTE AO ETANOL UMA PRESSÃO DE VAPOR MENOR SENDO ESSE MENOS VOLÁTIL.

$$P_{\text{éter etílico}} > P_{\text{etanol}}$$



Forte interação intermolecular



Baixa Pressão de Vapor



Elevada Entalpia de Vaporização

Substância	Pressão de vapor (Torr), 25°C
Benzeno	94,6
Etanol	58,9
Mercúrio	0,0017
Água	23,8

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

Quando a termodinâmica é aplicada para o equilíbrio líquido/vapor, o objetivo é encontrar, através de cálculos, as temperaturas, as pressões e as composições de fases em equilíbrio. Para isso é necessário a adoção de modelos que sejam capazes de prever o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido/vapor. Os dois mais simples são a lei de Raoult e a lei de Henry.

As duas principais hipóteses para a redução dos cálculos do ELV para a *lei de Raoult* são:

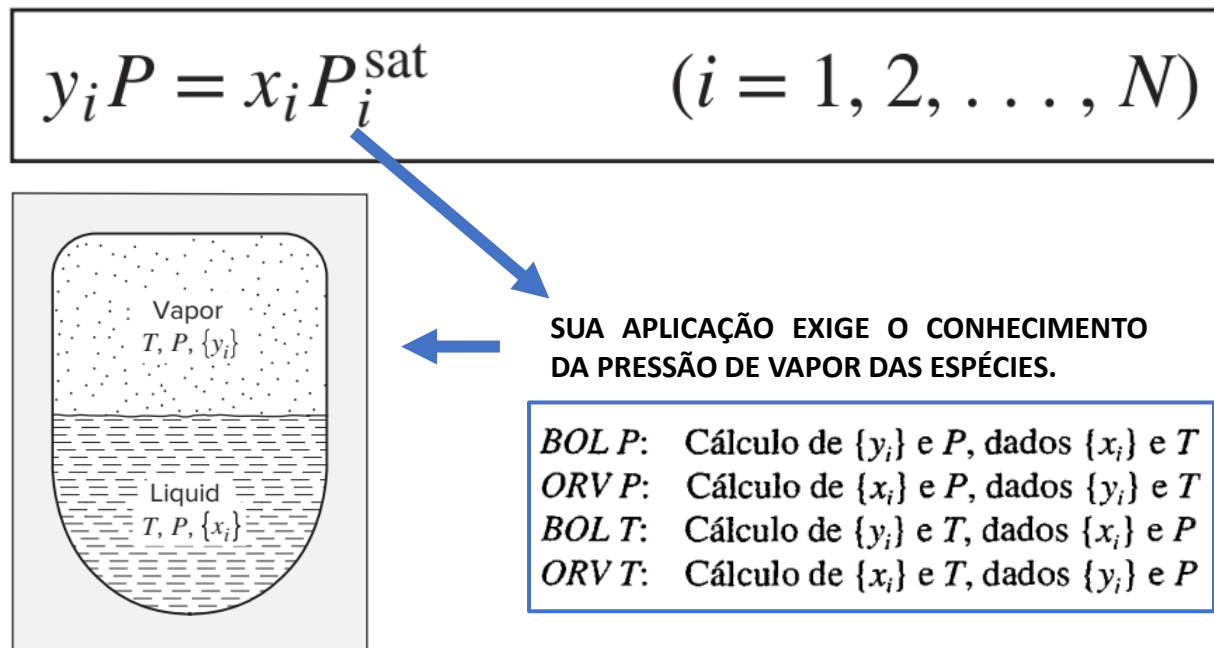
- A fase vapor é um gás ideal.
- A fase líquida é uma solução ideal.

A primeira hipótese significa que a lei de Raoult pode ser usada somente em pressões baixas a moderadas. A segunda implica que ela pode ter validade aproximada somente quando as espécies que compõem o sistema são quimicamente similares. Assim como o gás ideal serve como padrão em relação ao qual o comportamento de gás real pode ser comparado, a solução líquida ideal representa um padrão em relação ao qual o comportamento de soluções reais pode ser comparado. O comportamento de solução ideal é frequentemente aproximado por fases líquidas nas quais as espécies moleculares não são tão diferentes em tamanho e são de mesma natureza química. Assim, uma mistura de isômeros, como *orto-*, *meta-* e *para-xileno*, apresenta um comportamento bem próximo ao de uma solução ideal. Isso também ocorre com misturas de membros adjacentes de séries homólogas, como, por exemplo, n-hexano/n-heptano, etanol/propano e benzeno/tolueno. Outros exemplos são acetona/acetonitrila e acetonitrila/nitrometano.

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

O modelo simples para o ELV representado pela Eq. (10.1) fornece uma descrição realística do comportamento real de uma classe de sistemas relativamente pequena. Todavia, ela é útil para mostrar cálculos do ELV em sua forma mais simples, e também serve como um padrão de comparação para sistemas mais complexos. **Uma limitação da lei de Raoult é que ela somente pode ser aplicada para espécies com pressão de vapor conhecida, e isso requer que a espécie seja "subcrítica", isto é, esteja em uma temperatura abaixo de sua temperatura crítica.**



A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\sum_i y_i = 1 \rightarrow P = \sum_i x_i P_i^{\text{sat}}$$

Essa equação é utilizada nos cálculos de pontos de bolha, nos quais a composição da fase vapor é desconhecida.

BOL P: Cálculo de $\{y_i\}$ e P , dados $\{x_i\}$ e T

Para um sistema binário

$$x_2 = 1 - x_1$$

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

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

Isole x_i na Equação e obtenha

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / P_i^{\text{sat}}}$$

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO: *BOL P*: Cálculo de $\{y_i\}$ e P , dados $\{x_i\}$ e T

Exemplo de aplicação: O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2) apresenta uma boa concordância com a lei de Raoult. A aplicação das equações do slide anterior nos permitirá obter o gráfico abaixo, com a mistura a 75°C.

Primeiro passo é determinar as pressões para a substância pura, o que pode ser feito aplicando a Equação de Antoine.

$$\ln P_i^{\text{sat}} (\text{kPa}) = A - \frac{B}{T (^\circ\text{C}) + C}$$

$$\ln P_1^{\text{sat}} / \text{kPa} = 14.2724 - \frac{2\,945.47}{t / ^\circ\text{C} + 224.00} \rightarrow P_1^{\text{sat}} = 83.21$$

$$\ln P_2^{\text{sat}} / \text{kPa} = 14.2043 - \frac{2\,972.64}{t / ^\circ\text{C} + 209.00} \rightarrow P_2^{\text{sat}} = 41.98 \text{ kPa}$$

Para um sistema binário

$$x_2 = 1 - x_1$$

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

$$x_1 = 0.6$$

$$P = 41.98 + (83.21 - 41.98)(0.6) = 66.72 \text{ kPa}$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.6)(83.21)}{66.72} = 0.7483$$

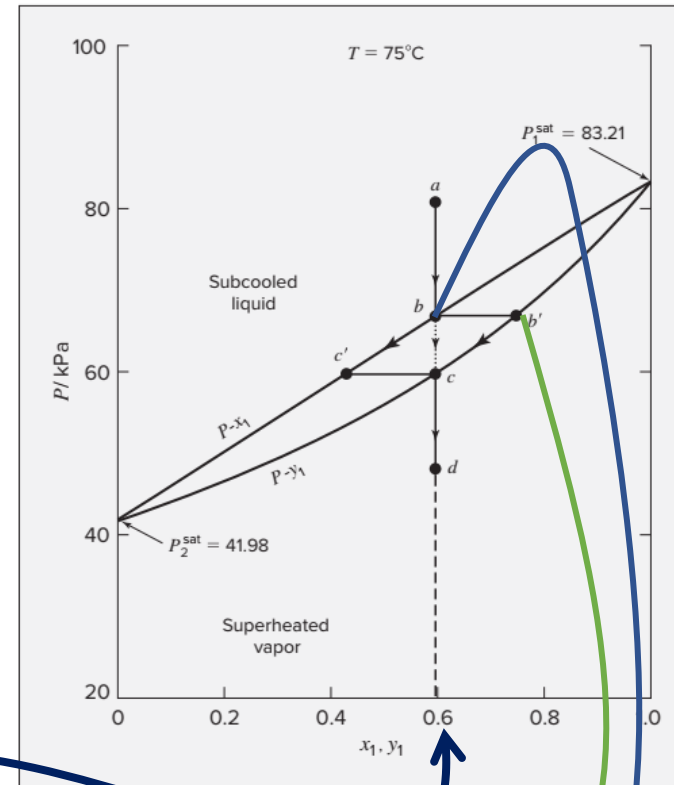


Figure 12.11: Pxy diagram for acetonitrile (1)/nitromethane (2) at 75°C.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO: *BOL P*: Cálculo de $\{y_i\}$ e P , dados $\{x_i\}$ e T

Exemplo de aplicação: O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2) apresenta uma boa concordância com a lei de Raoult. A aplicação das equações do slide anterior nos permitirá obter o gráfico abaixo, com a mistura a 75°C.

Aplicando o mesmo procedimento para várias concentrações x_1 obtemos:

x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1	P/kPa
0.0	0.0000	41.98	0.6	0.7483	66.72
0.2	0.3313	50.23	0.8	0.8880	74.96
0.4	0.5692	58.47	1.0	1.0000	83.21

Esses resultados significam que a 75°C, uma mistura líquida 60% molar em acetonitrila e 40% molar em nitrometano está em equilíbrio com um vapor contendo 74,83% molar de acetonitrila a uma pressão de 66,72 kPa.

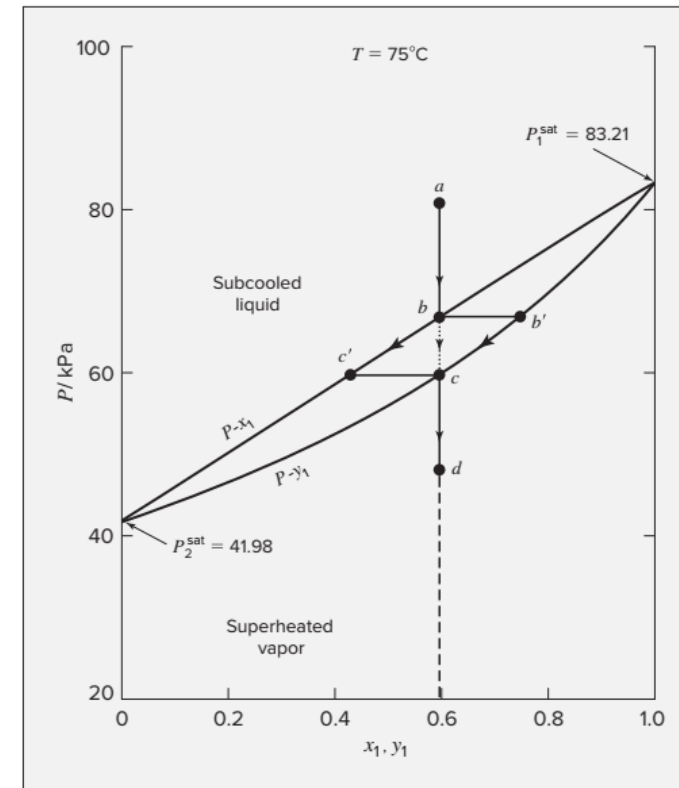


Figure 12.11: Pxy diagram for acetonitrile (1)/nitromethane (2) at 75°C.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO: *ORV P*: Cálculo de $\{x_i\}$ e P , dados $\{y_i\}$ e T

Exemplo de aplicação: O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2) apresenta uma boa concordância com a lei de Raoult. A aplicação das equações do slide anterior nos permitirá obter o gráfico abaixo, com a mistura a 75°C.

Determinando c e c'

Lei de Raoult $\rightarrow y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \rightarrow P = \frac{1}{\sum_i y_i / P_i^{\text{sat}}}$

$$P = \frac{1}{y_1 / P_1^{\text{sat}} + y_2 / P_2^{\text{sat}}}$$

Para $y_1 = 0.6$ y $t = 75^\circ\text{C}$,

$$P = \frac{1}{0.6/83.21 + 0.4/41.98} = 59.74 \text{ kPa}$$

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{\text{sat}}} = \frac{(0.6)(59.74)}{83.21} = 0.4308$$

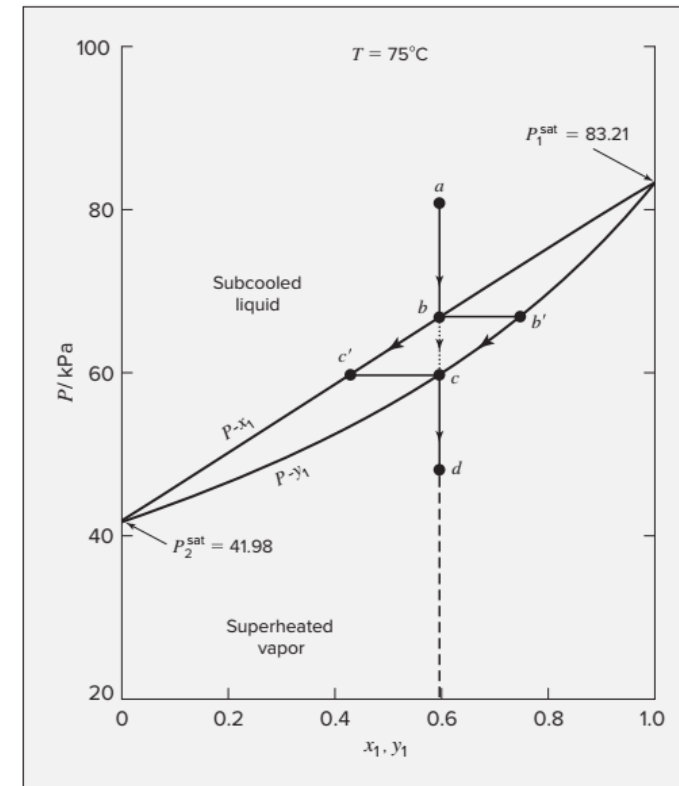


Figure 12.11: Pxy diagram for acetonitrile (1)/nitromethane (2) at 75°C.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

Exemplo de aplicação: O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2) apresenta uma boa concordância com a lei de Raoult. A aplicação das equações do slide anterior nos permitirá obter o gráfico abaixo, com a mistura a 70kPa.

Quando a pressão P é fixada, a temperatura varia juntamente com x_1 e y_1 . Para uma dada pressão, a faixa de temperaturas é limitada pelas temperaturas de saturação de cada substância, as temperaturas nas quais as espécies puras exercem pressões de vapor iguais a P . Para o sistema em análise, essas temperaturas são calculadas pelas equações de Antoine.

$$t_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

Para $P = 70$ kPa, $t_1^{sat} = 69.84$ °C y $t_2^{sat} = 89.58$ °C.

Calcula-se, portanto, a pressão de saturação para os componentes 1 e 2 para várias temperaturas variando entre as temperaturas de saturação dos componentes puros.

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}$$

a 78 °C, $P_1^{sat} = 91.76$ kPa, $P_2^{sat} = 46.84$ kPa, y

$$x_1 = \frac{70 - 46.84}{91.76 - 46.84} = 0.5156$$

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.5156)(91.76)}{70} = 0.6759$$

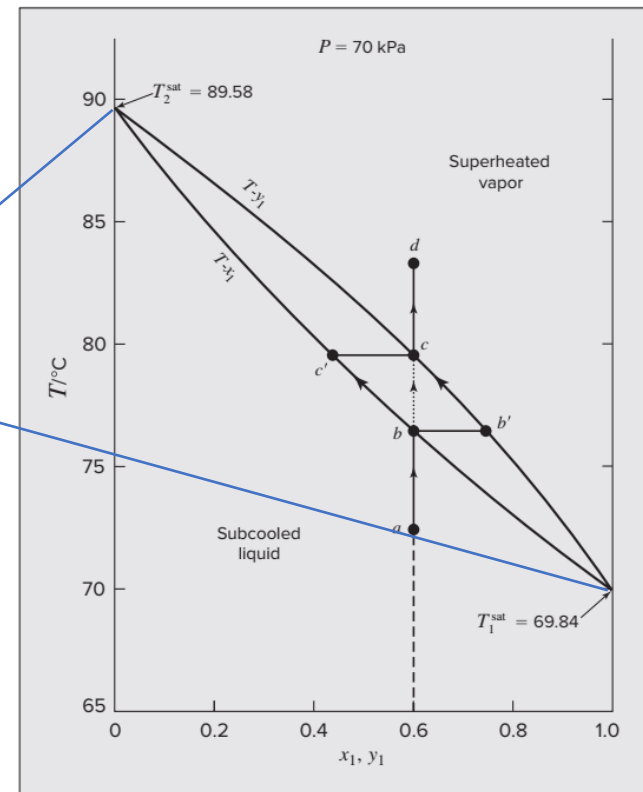


Figure 12.12: Txy diagram for acetonitrile(1)/nitromethane (2) at 70 kPa.

x_1	y_1	$t/^\circ\text{C}$	x_1	y_1	$t/^\circ\text{C}$
0.0000	0.0000	89.58 (t_2^{sat})	0.5156	0.6759	78
0.1424	0.2401	86	0.7378	0.8484	74
0.3184	0.4742	82	1.0000	1.0000	69.84 (t_1^{sat})

A REGRA DAS FASES (1875 – j. Willard Gibbs)

$$F = 2 - \pi + N$$

F = GRAU DE LIBERDADE DO SISTEMA; π = NÚMERO DE FASES; N = NÚMERO DE ESPÉCIES

Vale destacar que o F se refere ao número de variáveis intensivas independentes que devem ser especificadas arbitrariamente para estabelecer o seu estado intensivo.

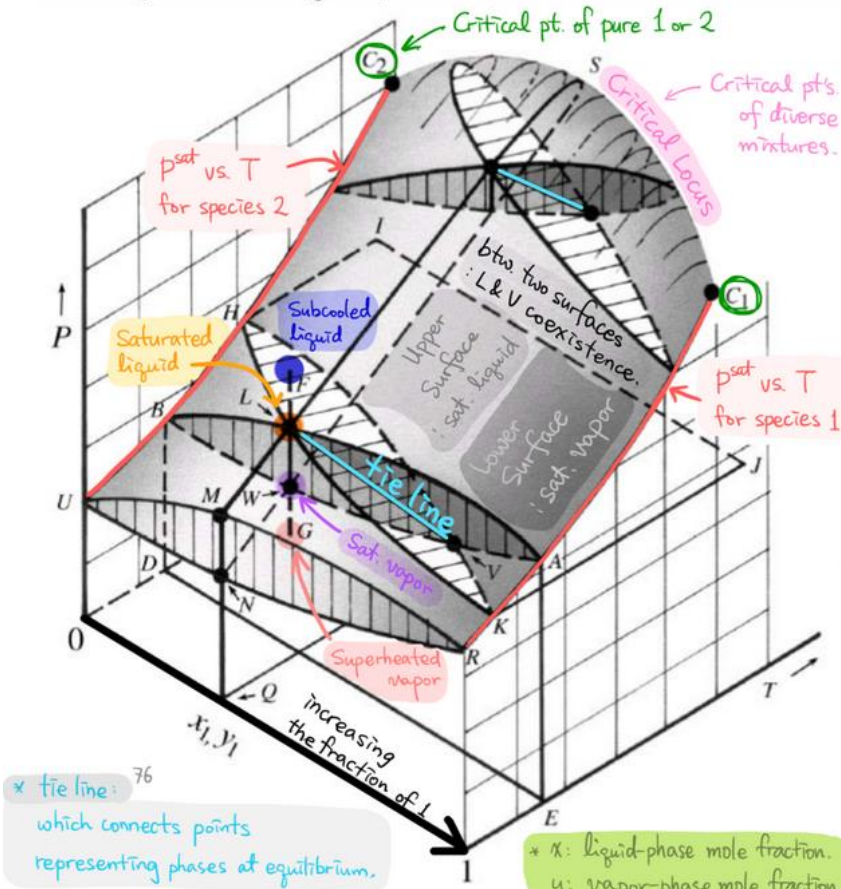
O estado intensivo de um sistema em equilíbrio é estabelecido quando sua temperatura, sua pressão e a composição de todas as suas fases são especificadas.

Ponto chave → várias fases podem coexistir, mas elas devem necessariamente estar em equilíbrio para se aplicar a regra das fases.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

69. Vapor/Liquid equilibrium (VLE) : PTxy diagram for binary system.

- For a system consisting of species 1 & 2,



* tie line: ⁷⁶ which connects points representing phases at equilibrium.

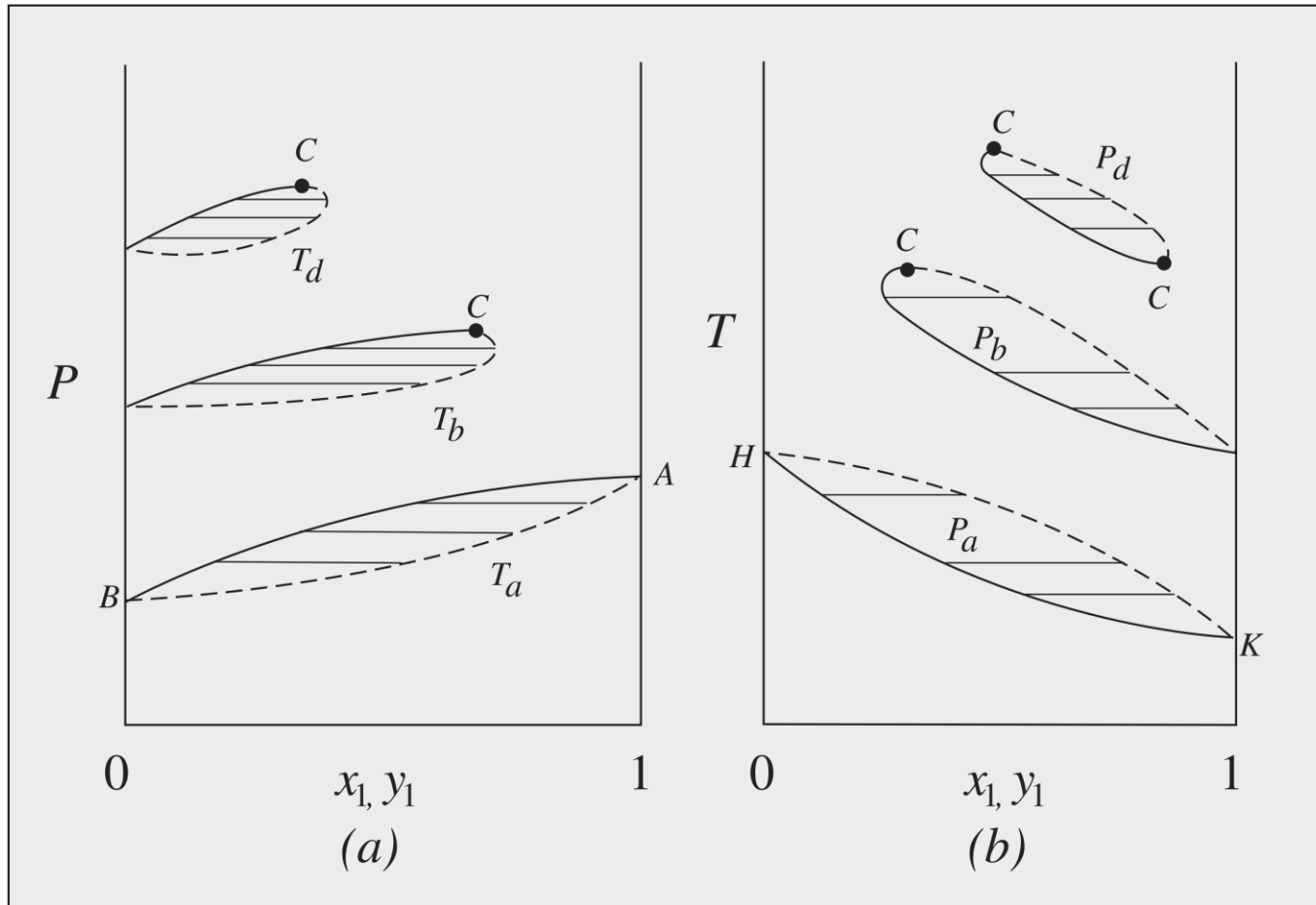
* L: bubble point ⁷⁰
 * W: dewpoint

* From Phase rule, $F = 2 - \pi + 2 = 4 - \pi \Rightarrow 1 \leq \pi \leq 2$.
 → Two or more variables must be specified. (P, T, x-y)

* Very COMPLEX PLOT...
 → 2D graphs are usually used ⁷⁰⁻⁷¹

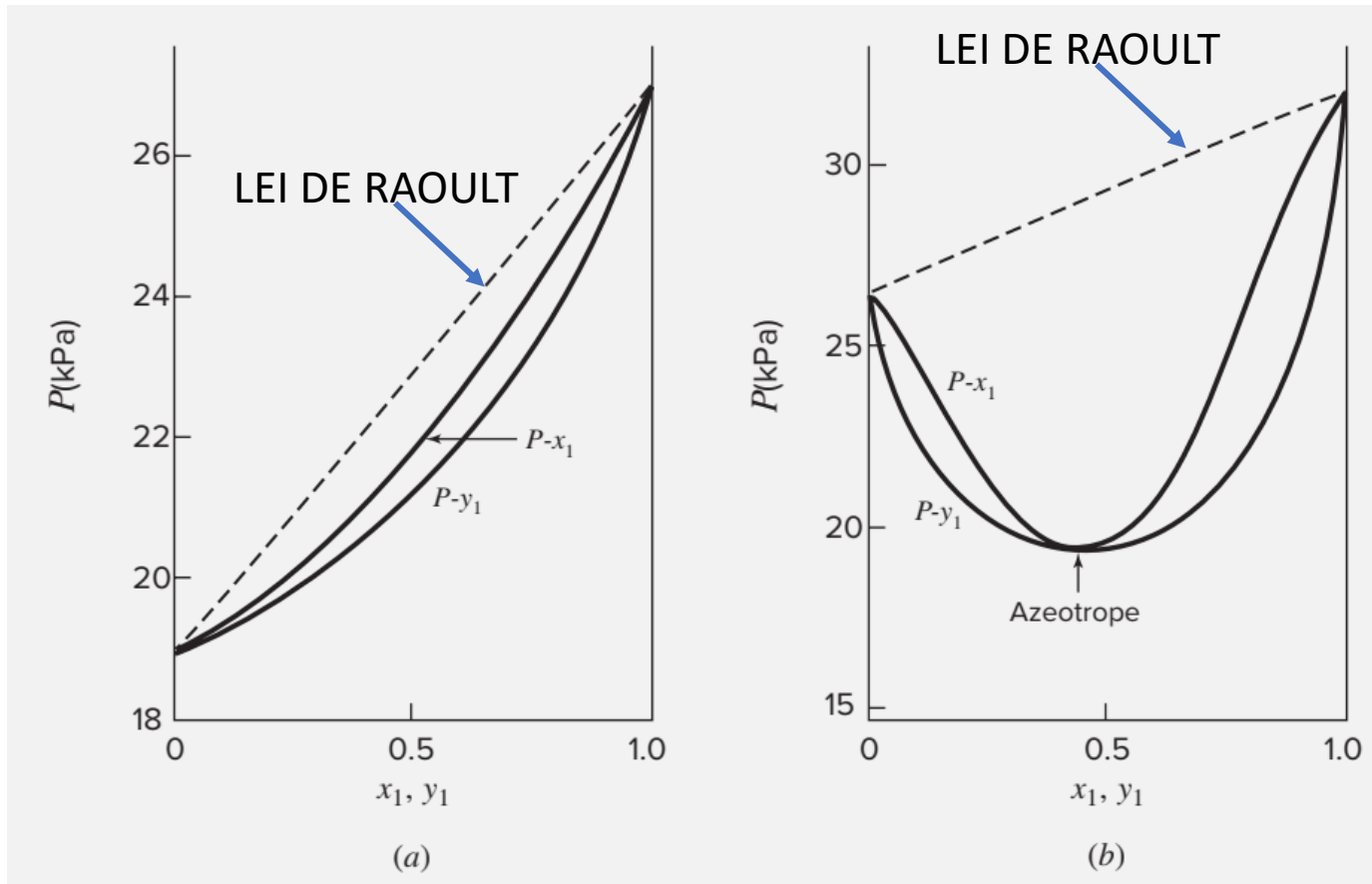
Embora o ELV na região crítica seja de considerável importância nas indústrias do petróleo e de gás natural, a maioria dos processamentos químicos é efetuada em pressões bem mais baixas. Como é o caso das Figuras ao lado.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:



Em função da complexidade do Gráfico PT_{xy} , os detalhes das características do ELV binário são normalmente representados por gráficos bidimensionais que mostram o que é visto em vários planos que cortam o diagrama tridimensional. Os pontos críticos da mistura são identificados pela letra C . Cada um é um ponto de tangência no qual uma linha horizontal toca a curva. Isso acontece porque todas as linhas de amarração, unindo fases em equilíbrio, são horizontais, e a linha de amarração unindo fases *idênticas* (a definição de um ponto crítico) deve, conseqüentemente, ser a última dessas linhas a cortar o diagrama.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:



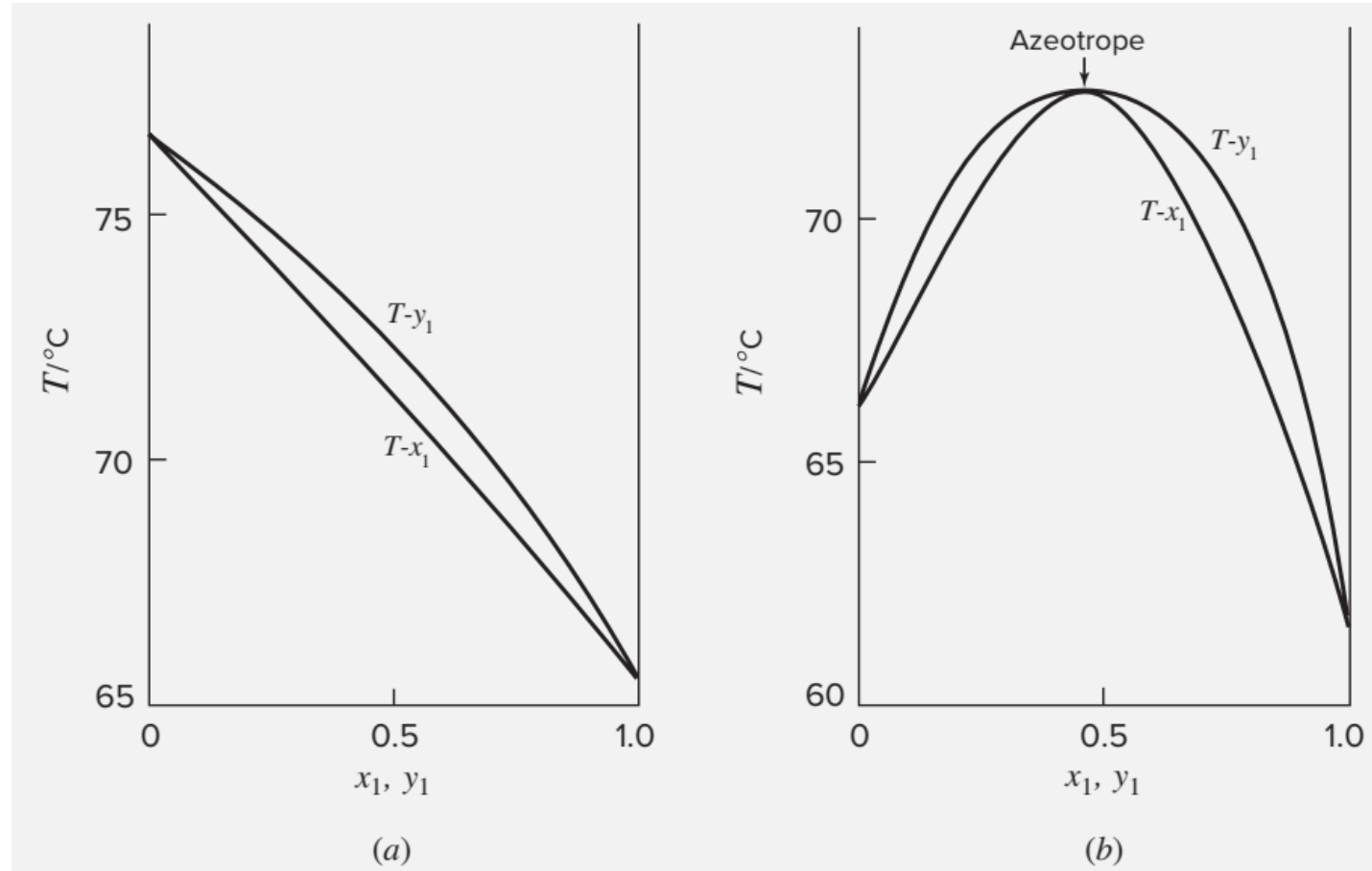
Pxy diagrams at constant T :

(a) tetrahydrofuran(1)/carbon tetrachloride(2) at 30°C;

(b) chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) at 30°C;

Nesse caso, a curva $P-x_1$ ou curva dos pontos de bolha em um diagrama $P-x_1-y_1$ está abaixo da relação $P-x_1$ linear, característica do comportamento ditado pela lei de Raoult. Quando tais desvios negativos da linearidade se tornam suficientemente grandes em relação à diferença entre as pressões de vapor das duas espécies puras, a curva $P-x$ exhibe um mínimo, como ilustrado na Figura(b) para o sistema clorofórmio(1)/tetraidrofurano(2), a 30°C. Essa figura mostra que a curva $P-y_1$ também possui um mínimo no mesmo ponto. Dessa forma, nesse ponto onde $x_1 = y_1$ as curvas dos pontos de orvalho e de bolha são tangentes à mesma linha horizontal. **Um líquido em ebulição com essa composição produz um vapor com exatamente a mesma composição, e, conseqüentemente, o líquido não muda de composição na medida em que ele se evapora. A separação de tal solução de ebulição constante não é possível através de destilação. O termo azeótropo é utilizado para descrever esse estado.**

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:



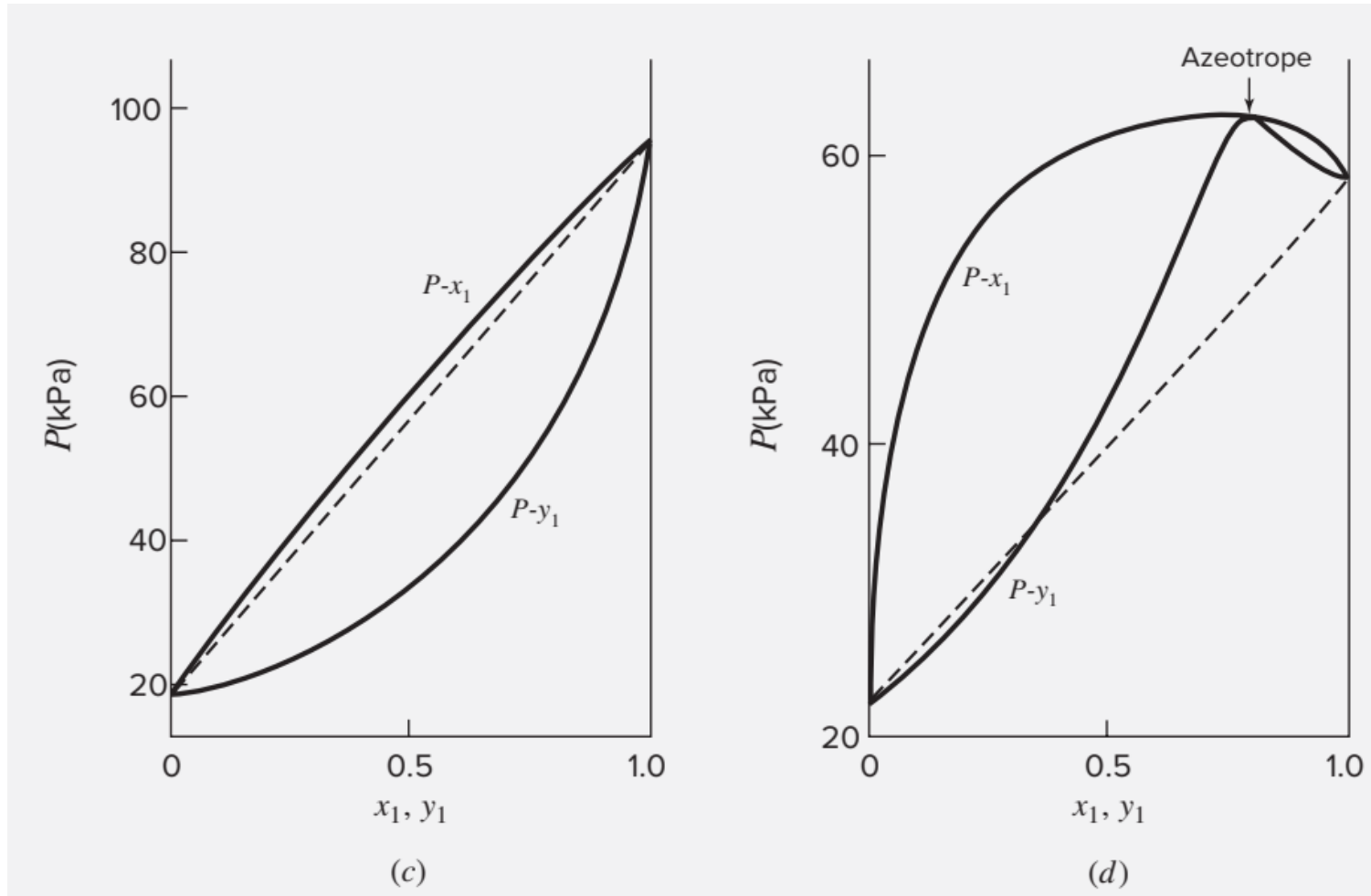
Os processos de destilação são conduzidos mais próximos das condições de pressão constante do que de temperatura constante, os diagramas Tx,y_1 com dados a P constante têm interesse prático.

Txy diagrams at constant P :

(a) tetrahydrofuran(1)/carbon tetrachloride(2) at 101,3kPa;

(b) chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) at 101,3kPa;

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

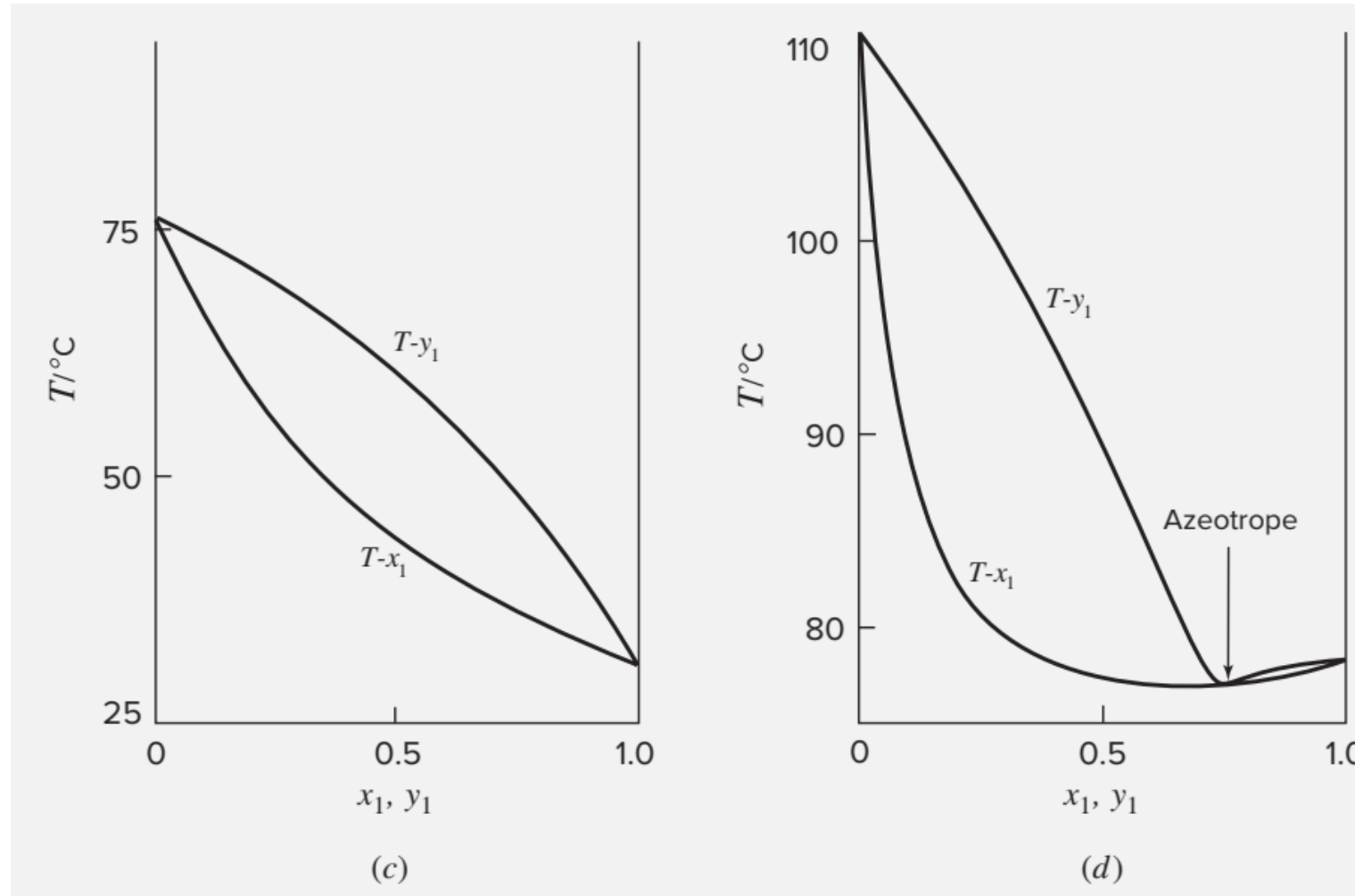


Os dados para furano(1)/tetracloreto de carbono(2), a 30°C, mostrados na Figura (c), fornecem um exemplo de um sistema para o qual a curva $P-x_1$ se encontra acima da relação linear $P-x_1$. O sistema mostrado na Figura (d), etanol(1)/tolueno(2), a 65°C, exibe desvios positivos da linearidade, suficientemente grandes para causarem um *máximo* na curva $P-x_1$. Esse estado é um azeótropo de máxima pressão. Da mesma forma que para o azeótropo de mínima pressão, as fases líquida e vapor em equilíbrio possuem composições idênticas.

(c) furan(1)/carbon tetrachloride(2) at 30°C;

(d) ethanol(1)/toluene(2) at 65°C. Dashed lines: Px relation for Raoult's law

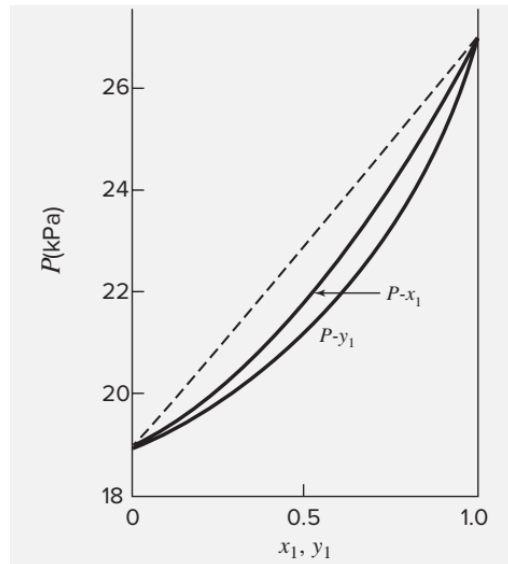
A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:



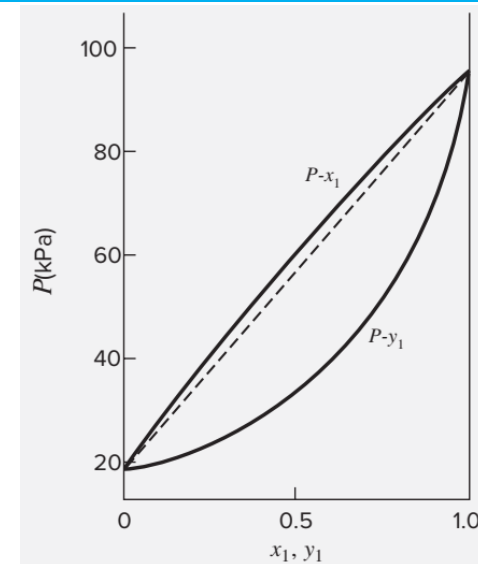
(c) furan(1)/carbon tetrachloride(2) at 101,3kPa;
 (d) ethanol(1)/toluene(2) at 101,3kPa C.

A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

Desvios negativos apreciáveis da linearidade $P-x_1$ refletem atrações intermoleculares na fase líquida mais fortes entre pares de moléculas não-similares do que entre pares de moléculas similares.



Por outro lado, desvios positivos apreciáveis resultam em soluções nas quais as forças intermoleculares na fase líquida entre moléculas similares são mais fortes do que entre não-similares. Neste último caso, as forças entre moléculas similares podem ser tão fortes que evitem a miscibilidade completa, e então o sistema forma duas fases líquidas separadas ao longo de uma faixa de composições.



A NATUREZA DO EQUILÍBRIO:

