

TERMODINÂMICA DA ENGENHARIA QUÍMICA I

Profª Drª Geormenny R, Santos

CAPÍTULO 5: CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

O problema geral do equilíbrio líquido-vapor à Critério de equilíbrio

Capítulo 1

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(a)} = T^{(b)} \\ P^{(a)} = P^{(b)} \\ m_i^{(a)} = m_i^{(b)} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(a)} = T^{(b)} \\ P^{(a)} = P^{(b)} \\ f_i^{(a)} = f_i^{(b)} \end{array} \right.$$

Capítulo 2

$$RT \int_1^{j_i} d \ln \hat{j}_i = \int_0^P \left(\left(\frac{\nabla V}{\nabla n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$j_i = f(T, P, n_j)$$

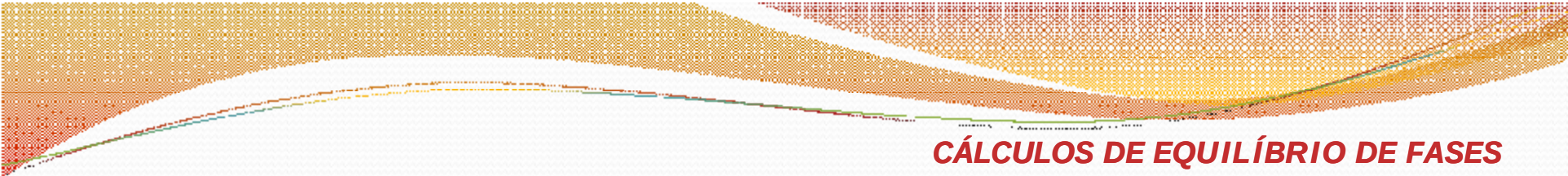
$$RT \int_1^{j_i} d \ln \hat{j}_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\nabla P}{\nabla n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z$$

O problema geral do equilíbrio líquido-vapor à Critério de equilíbrio

Capítulo 3

$$g_i = f(T, P, n_j)$$

$$RT \ln g_i = \left[\frac{\partial (n \underline{G}^E)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$$

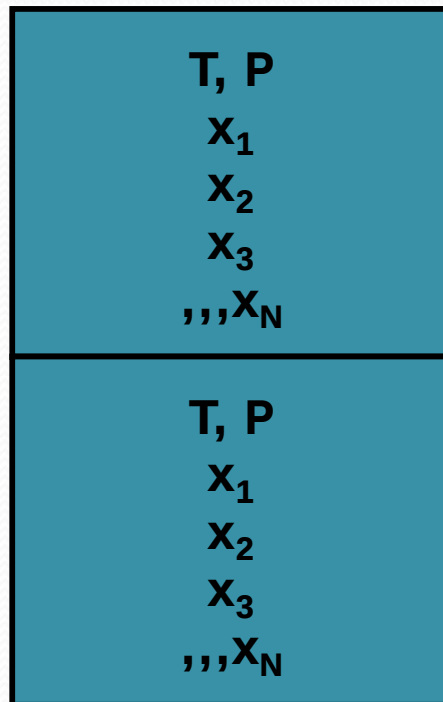


CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Um sistema PVT com:

- N espécies químicas e
- π fases

O estado intensivo é caracterizado por:



$T, P,$ } $\Rightarrow$ 2 variáveis

$x_1,$
 $x_2,$
 $x_3,$
 $\dots, x_N$ } $\Rightarrow$ $(N-1)$ variáveis (fase 1)

$x_1,$
 $x_2,$
 $x_3,$
 $\dots, x_N$ } $\Rightarrow$ $(N-1)$ variáveis (fase 2)

$$\text{Nº de variáveis} = 2 + (N-1) \cdot \pi$$

E o número de equações???

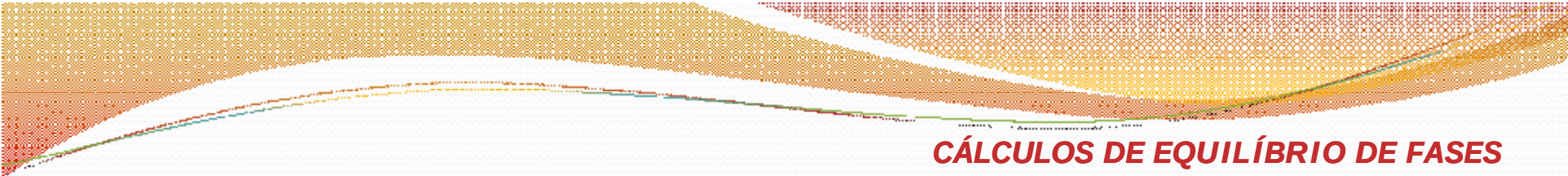
T, P x₁ x₂ x₃ ..., x_N
T, P x₁ x₂ x₃ ..., x_N

As equações para o equilíbrio de fases são dadas pela igualdade de potencial químico:

$$f_1^a = f_1^b = f_1^s = \dots = f_1^p$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{2 fase} & \left\{ \begin{array}{l} f_1^a = f_1^b \end{array} \right. \quad \text{1 equação x n° componentes} \\
 \text{3 fase} & \left\{ \begin{array}{l} f_1^a = f_1^b \\ f_1^a = f_1^s \end{array} \right. \quad \text{2 equação x n° componentes}
 \end{array}$$

$$\text{N° equações} = (\pi - 1) * N$$



CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

A diferença entre o número de variáveis e o número de equações fornece o grau de liberdade,

$$N^{\circ} \text{ de variáveis} = 2 + (N-1) * \pi$$

$$N^{\circ} \text{ equações} = (\pi-1) * N$$

$$F = 2 + (N-1) * \pi - [(\pi - 1) * N]$$

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

T, P

x_1

x_2

x_3

,,, x_N

T, P

x_1

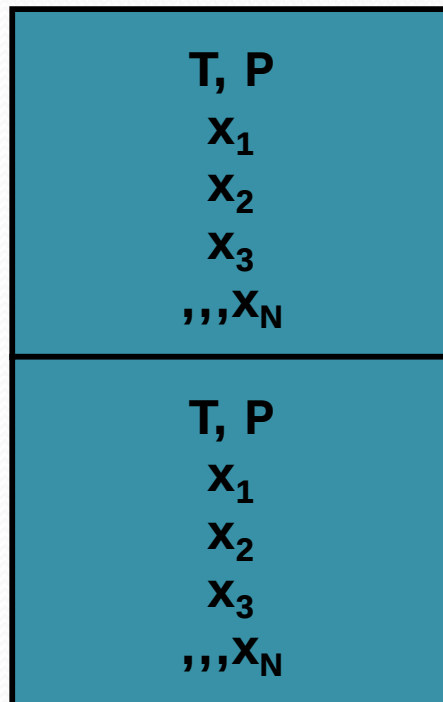
x_2

x_3

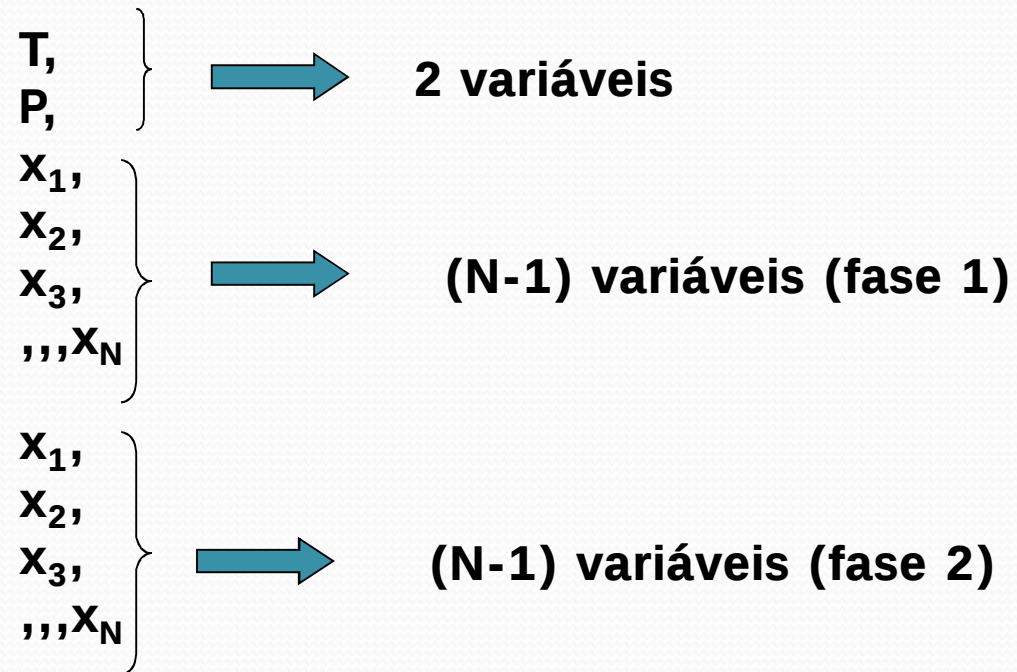
,,, x_N

Para um sistema com duas fases em equilíbrio - ELV

$$p = 2 \quad (1)$$



O estado intensivo é caracterizado por:



$$N^{\circ} \text{ de variáveis} = 2 + (N-1) \cdot 2 = 2N$$

E o número de equações???

T, P x₁ x₂ x₃ ..., x_N
T, P x₁ x₂ x₃ ..., x_N

As equações para o equilíbrio de fases são dadas pela igualdade de potencial químico:

$$f_1^a = f_1^b = f_1^s = \dots = f_1^p$$

$$2 \text{ fase} \left\{ f_1^a = f_1^b \right. \quad \mathbf{1 \text{ equação} \times n^\circ \text{ componentes}}$$

$$\mathbf{N^\circ \text{ equações} = (2-1) * N = N}$$

A maior parte dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor cai em uma das seguintes categorias:

Conhecendo x_1, T à calcula-se y_1, P	à Bolha P
Conhecendo x_1, P à calcula-se y_1, T	à Bolha T
Conhecendo y_1, T à calcula-se x_1, P	à Orvalho P
Conhecendo y_1, P à calcula-se x_1, T	à Orvalho T

Embora os detalhes dos procedimentos de cálculo sejam diferentes, todos eles partem da mesma formulação matemática,

A abordagem "gamma-phi"

$$f_1^L = f_1^V$$

$$f_i^V = j_i y_i P$$

(equação de estado)

$$f_i^L = g_i x_i f_i^o$$

(equação para G^E)

Existem algumas simplificações:

no coeficiente de atividade

Os coeficientes de atividade são independentes da pressão,

$$\frac{G^E}{RT} = f(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

na fugacidade de referência

a fugacidade de referência
pode ser expressa como:

$$f_i^{con} = P_i^{sat} f_i^{sat} \exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^{con}}{RT} dP \right)$$

A abordagem "gamma-phi"

o volume molar da fase líquida é independente da pressão e é igual ao volume do líquido saturado V^{sat}

$$POY_i = \exp\left[\frac{V_i^{\text{sat}}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}})\right]$$

$$f_1^L = f_1^V$$

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i$$

Exemplo:

Questão 1, Os dados ao lado correspondem ao equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona (1)/metanol (2) a 55°C (Freshwater e Pike, 1967),

a) Estime parâmetros para a equação de Margules de três sufixos e compare os resultados preditos com os experimentais,

b) Repita o procedimento para a equação de Van Laar,

c) Repita o procedimento para a equação de Wilson,

P, kPa	x_1	y_1
68,728	0,0000	0,0000
72,278	0,0287	0,0647
75,279	0,0570	0,1295
77,624	0,0858	0,1848
78,951	0,1046	0,2190
82,528	0,1452	0,2694
86,762	0,2173	0,3633
90,088	0,2787	0,4184
93,206	0,3589	0,4779
95,017	0,4050	0,5135
96,365	0,4480	0,5512
97,646	0,5052	0,5844
98,462	0,5432	0,6174
99,811	0,6332	0,6772
99,950	0,6605	0,6926
100,278	0,6945	0,7124
100,467	0,7327	0,7383
100,999	0,7752	0,7729
101,059	0,7922	0,7876
99,877	0,9080	0,8959
99,799	0,9448	0,9336
96,885	1,0000	1,0000

Solução:

$$y_i j_i^V P = g_i x_i P_i^{sat} j_i^{sat} P O Y_i$$

à Como o sistema está operando a baixas pressões (próximo a 1 bar), se pode considerar que a fase vapor é ideal, assim como o coef. de fugacidade da fase líquida na saturação.

à A correção de Poynting é pequena a baixas pressões

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

Qual os valores das pressões de vapor?

à São dados na tabela. São aqueles valores para os quais os componentes estão puros, quer dizer,

$$P_1^{sat} = 96,885 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 68,728 \text{ kPa,}$$

P, kPa	x ₁	y ₁
68,728	0,0000	0,0000
72,278	0,0287	0,0647
75,279	0,0570	0,1295
77,624	0,0858	0,1848
78,951	0,1046	0,2190
82,528	0,1452	0,2694
86,762	0,2173	0,3633
90,088	0,2787	0,4184
93,206	0,3589	0,4779
95,017	0,4050	0,5135
96,365	0,4480	0,5512
97,646	0,5052	0,5844
98,462	0,5432	0,6174
99,811	0,6332	0,6772
99,950	0,6605	0,6926
100,278	0,6945	0,7124
100,467	0,7327	0,7383
100,999	0,7752	0,7729
101,059	0,7922	0,7876
99,877	0,9080	0,8959
99,799	0,9448	0,9336
96,885	1,0000	1,0000



Solução:

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

Da equação de equilíbrio pode-se calcular os coeficientes de atividade experimentais, quer dizer, calculados a partir dos dados experimentais,

$$g_i^{exp} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

É mais conveniente calcular os logaritmos dos coeficientes de atividade, já que é esta quantidade que aparece nos modelos,

$$\ln \gamma_i^{exp} = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

P, kPa	x ₁	y ₁
68,728	0,0000	0,0000
72,278	0,0287	0,0647
75,279	0,0570	0,1295
77,624	0,0858	0,1848
78,951	0,1046	0,2190
82,528	0,1452	0,2694
86,762	0,2173	0,3633
90,088	0,2787	0,4184
93,206	0,3589	0,4779
95,017	0,4050	0,5135
96,365	0,4480	0,5512
97,646	0,5052	0,5844
98,462	0,5432	0,6174
99,811	0,6332	0,6772
99,950	0,6605	0,6926
100,278	0,6945	0,7124
100,467	0,7327	0,7383
100,999	0,7752	0,7729
101,059	0,7922	0,7876
99,877	0,9080	0,8959
99,799	0,9448	0,9336
96,885	1,0000	1,0000

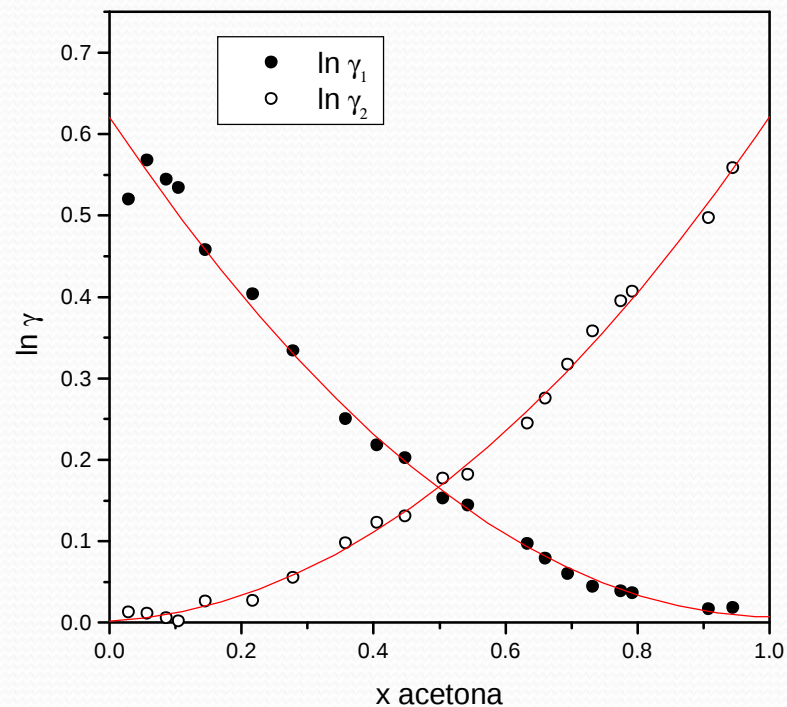


Exemplo:

Solução:

Os resultados são (excluindo os extremos, onde $x_1 = y_1 = 0$ e $x_2 = y_2 = 0$):

$$\ln \gamma_i^{\text{exp}} = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$



$\ln \gamma_1^{\text{exp}}$	$\ln \gamma_2^{\text{exp}}$
0,520	0,013
0,568	0,011
0,544	0,006
0,534	0,002
0,458	0,026
0,404	0,027
0,334	0,055
0,250	0,098
0,218	0,123
0,202	0,131
0,153	0,177
0,144	0,182
0,097	0,245
0,079	0,275
0,060	0,317
0,044	0,358
0,039	0,395
0,036	0,407
0,017	0,497
0,018	0,558

Exemplo:

Solução:

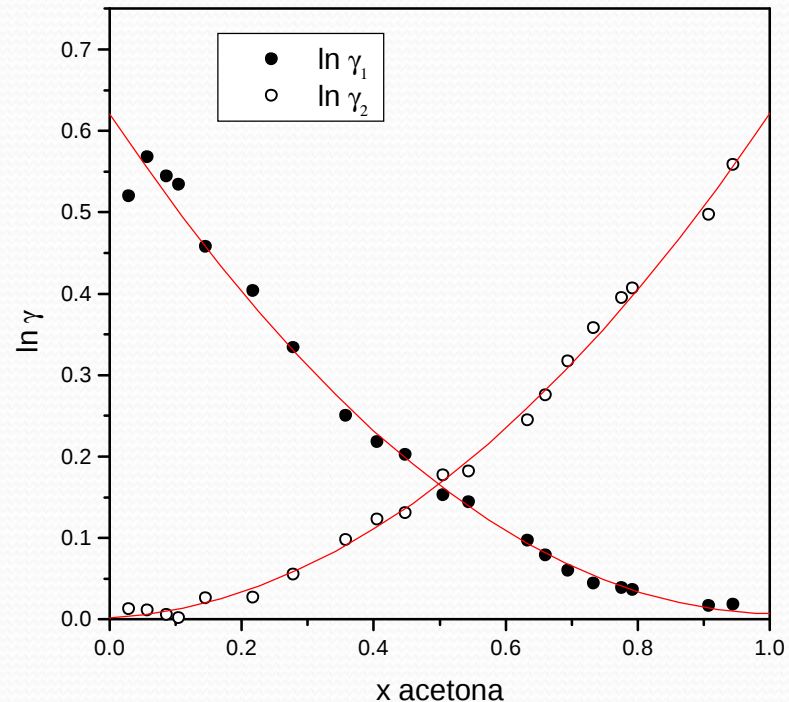
Para estimar os parâmetros de qualquer modelo de coeficiente de atividade, deve-se:

- fazer uma regressão de mínimos quadrados com estes valores e a expressão desejada ou
- escolher uma condição limite onde possa ser montado um sistema de equações a ser resolvido,

Se optamos pela segunda alternativa, a condição limite mais adequada é a diluição infinita, onde $x_1 = 0$ ou $x_2 = 0$,

Então, fazendo um gráfico dos coeficientes de atividade com a composição e extrapolando até a diluição infinita obtemos:

$$\ln \gamma_1^\infty = 0,621 \text{ e } \ln \gamma_2^\infty = 0,619,$$



Exemplo:

Solução:

$$\ln \gamma_1^\infty = 0,621 \text{ e } \ln \gamma_2^\infty = 0,619,$$

Com estes valores podemos então estimar parâmetros para cada um dos modelos pedidos,

a) Para a equação de Margules de três sufixos,

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

a condição de diluição infinita se reduz a:

$$RT \ln \gamma_1^\infty = A - B \quad (x_1 = 0, x_2 = 1) \quad \ln \gamma_1^\infty = 0,621$$

$$RT \ln \gamma_2^\infty = A + B \quad (x_1 = 1, x_2 = 0) \quad \ln \gamma_2^\infty = 0,619$$

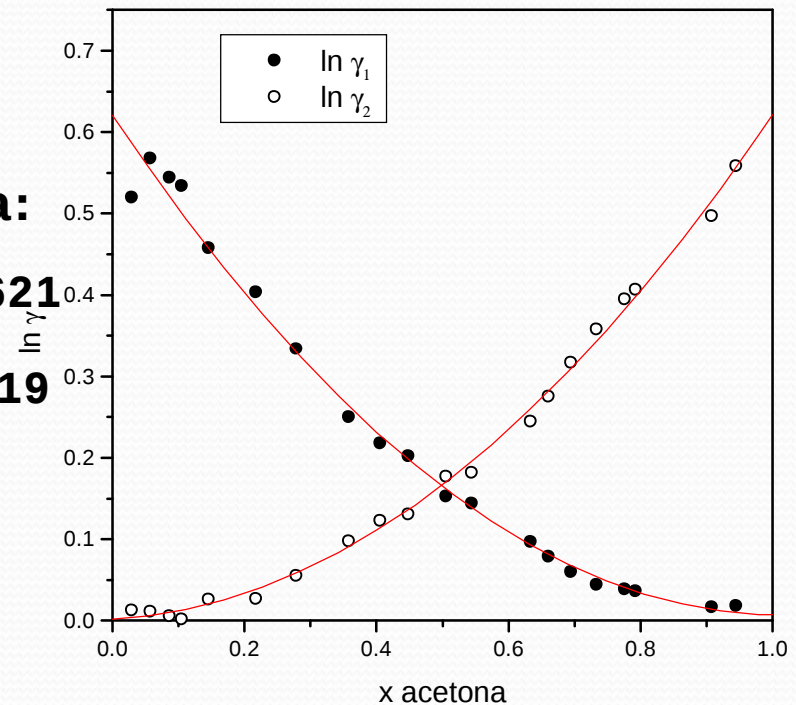
$$R = 8,31447 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 55^\circ\text{C} = 328,15\text{K}$$

Resolvendo o sistema, encontramos:

$$A = 1,691,60$$

$$B = -2,728$$



Exemplo:

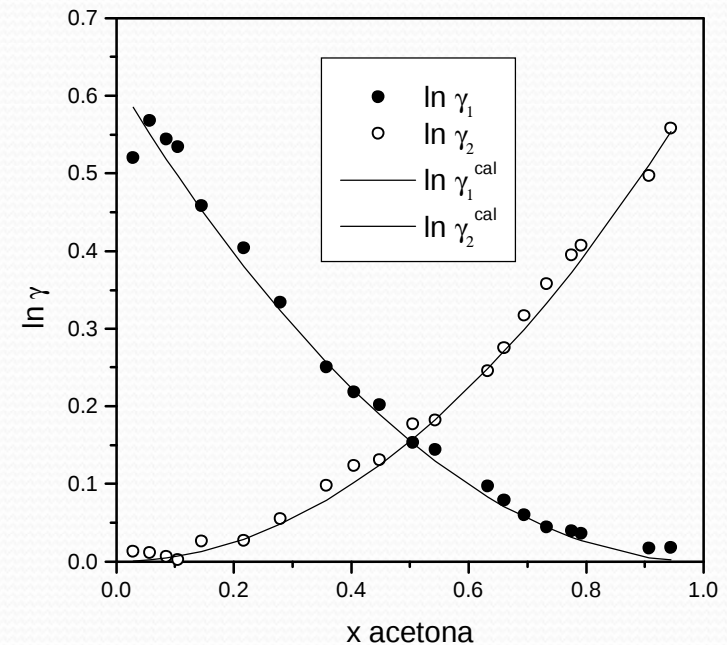
Solução:

Com estes parâmetros A e B, os coeficientes de atividade calculados da equação de Margules de três sufixos são:

$$\ln \gamma_1^{\text{calc}} = \frac{(A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3}{RT}$$

$$\ln \gamma_2^{\text{calc}} = \frac{(A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3}{RT}$$

$\ln \gamma_1^{\text{cal}}$	$\ln \gamma_2^{\text{cal}}$
0,585	0,0005
0,551	0,002
0,518	0,005
0,497	0,007
0,453	0,013
0,380	0,029
0,323	0,048
0,256	0,079
0,220	0,102
0,189	0,124
0,152	0,158
0,129	0,183
0,083	0,249
0,071	0,271
0,058	0,299
0,044	0,333
0,031	0,373
0,027	0,389
0,005	0,511
0,002	0,554



a correspondência entre os valores calculados e experimentais é muito boa

Exemplo:

Solução:

Agora podemos determinar também uma pressão calculada e uma fração molar na fase vapor calculada (bolha P). Se escrevemos a equação de equilíbrio para cada um dos componentes:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

e somamos as duas equações, obtemos:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

$$P^{\text{calc}} = x_1 \gamma_1^{\text{calc}} P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2^{\text{calc}} P_2^{\text{sat}} \quad \text{com os coeficientes de atividade calculados:}$$

substituindo esta na equação de equilíbrio para y_1 :

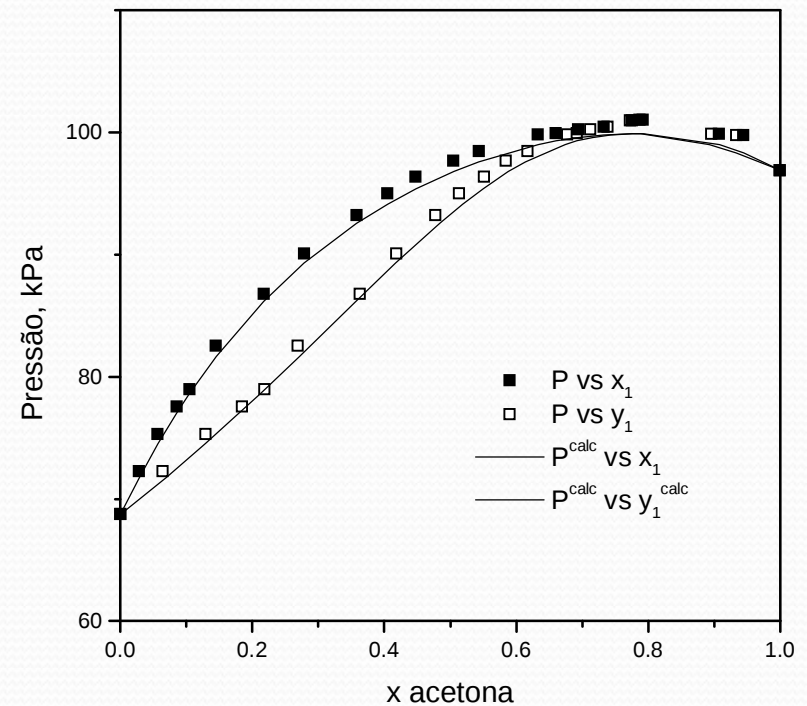
$$y_1^{\text{calc}} = \frac{x_1 \gamma_1^{\text{calc}} P_1^{\text{sat}}}{x_1 \gamma_1^{\text{calc}} P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2^{\text{calc}} P_2^{\text{sat}}}$$

Exemplo:

Solução:

Graficando as quantidades experimentais e as calculadas, podemos estabelecer comparações:

p_{calc}	y_1^{calc}
71,781	0,070
74,527	0,129
77,077	0,181
78,620	0,212
81,654	0,271
86,176	0,357
89,304	0,417
92,557	0,484
94,145	0,519
95,399	0,550
96,811	0,588
97,598	0,614
99,012	0,674
99,317	0,692
99,614	0,716
99,833	0,743
99,924	0,776
99,913	0,789
98,978	0,893
98,309	0,933



Exemplo:

Solução:

b) Para a equação de Van Laar,

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2}$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right)^{-2}$$

c) Para a equação de Wilson,

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right]$$

A abordagem "phi-phi":

$$f_1^L = f_1^V$$

$$f_i^V = j_i^V y_i P$$

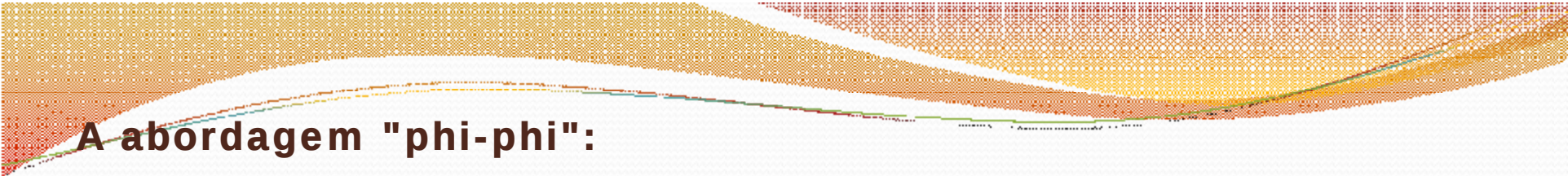
$$y_i j_i^V = x_i j_i^L$$

$$f_i^L = j_i^L x_i P$$

Uma equação de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio, através dos respectivos coeficientes de fugacidade.

Este método apresenta como vantagens:

- üA representação uniforme das propriedades termodinâmicas da solução, sem usar estados hipotéticos de referência,
- üA inclusão de dependências com temperatura e pressão, e
- üA possibilidade de calcular também propriedades calorimétricas e volumétricas.
- üO método pode ser usado numa larga faixa de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas.



A abordagem "phi-phi":

$$y_i j_i^V = x_i j_i^L$$

A aplicação do método requer uma equação de estado que possa representar adequadamente as propriedades volumétricas de ambas as fases, líquida e vapor, como funções da temperatura, pressão e composição.

As equações de estado cúbicas são particularmente interessantes pela sua simplicidade, e porque o número das suas raízes é sempre conhecido; além disso, as raízes tem solução analítica e é sempre possível atribuir a elas um significado físico.

A abordagem "phi-phi":

$$y_i j_i^V = x_i j_i^L$$

O cálculo dos coeficientes de fugacidade para ambas as fases usando uma equação de estado pode ser realizado usando T e P ou T e V como variáveis independentes, através das equações

$$RT \int_1^{j_i} d \ln \hat{j}_i = \int_0^P \left(\left(\frac{\Phi V}{\Phi n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \int_1^{j_i} d \ln \hat{j}_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\Phi P}{\Phi n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z$$

Exemplo 10.1

O sistema binário acetonitrila(1)/nitrometano(2) apresenta uma boa concordância com a lei de Raoult. As pressões de vapor das espécies puras são fornecidas pelas seguintes equações de Antoine:

$$\ln P_1^{\text{sat}}/\text{kPa} = 14,2724 - \frac{2.945,47}{t/^{\circ}\text{C} + 224,00}$$

$$\ln P_2^{\text{sat}}/\text{kPa} = 14,2043 - \frac{2.972,64}{t/^{\circ}\text{C} + 209,00}$$

- (a) Prepare um gráfico mostrando P vs. x_1 e P vs. y_1 para uma temperatura de 75°C .
- (b) Prepare um gráfico mostrando t vs. x_1 e t vs. y_1 para uma pressão de 70 kPa.

Solução:

a.1) bolha P

a.2) orvalho P

b.1) bolha T

b.2) orvalho T

Solução:

a.1) Bolha P

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

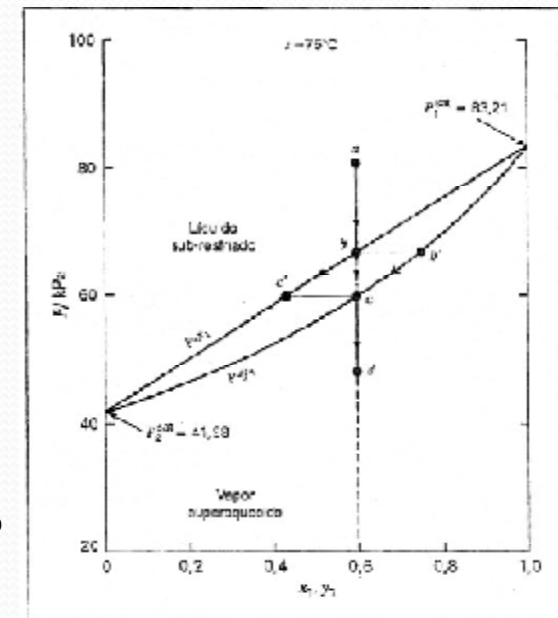
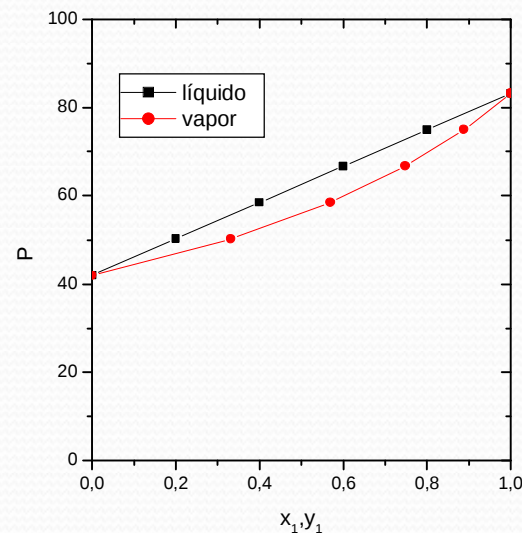
T = 75°C à ln P₁^{sat} = 4,4213 à P₁^{sat} = 83,2068 kPa

T = 75°C à ln P₂^{sat} = 3,7372 à P₂^{sat} = 41,9827 kPa

$$P = 41,9827 + (83,2068 - 41,9827)x_1$$

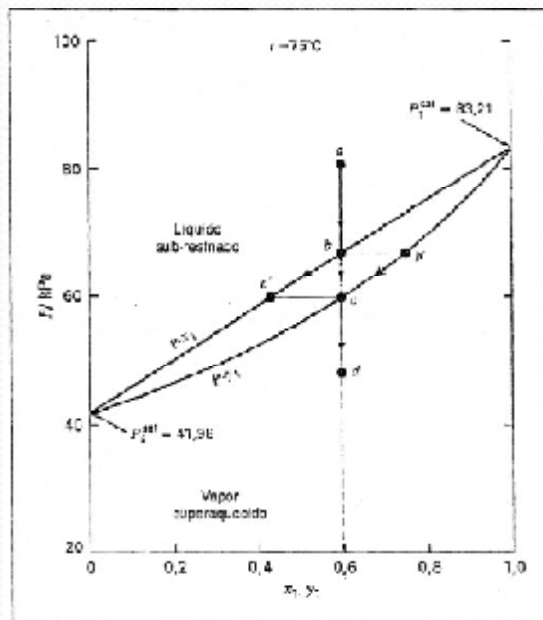
$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P}$$

x_i	P	y_i
0	41,9827	0,0000
0,2	50,22752	0,3313
0,4	58,47234	0,5692
0,6	66,71716	0,7483
0,8	74,96198	0,8880
1,0	83,2068	1,0000



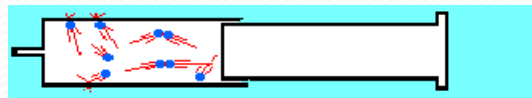
Solução:

a.1) Bolha P



Para ilustrar a natureza do comportamento de fases neste sistema bifásico, percorremos a trajetória de um processo de expansão a $T = \text{cte}$ no diagrama P - x_1 - y_1 .

Uma mistura líquida sub-resfriada com 60% molar de acetonitrila e 40% molar de nitrometano encontram-se no interior de um dispositivo embolo-pistão a 75°C



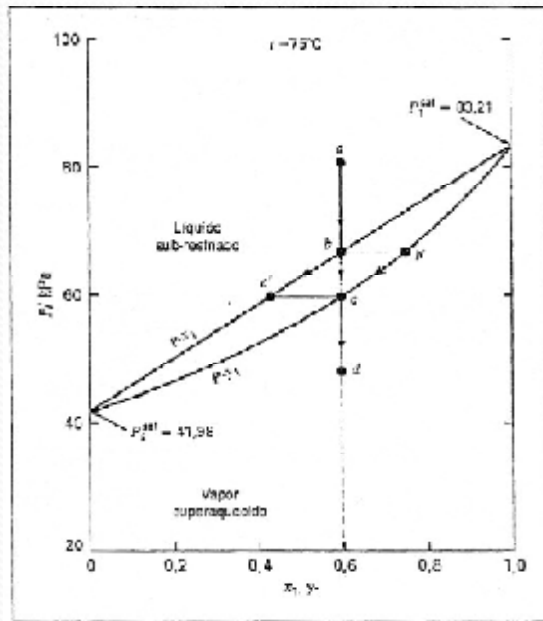
à Seu estado é representado pelo *ponto a*.

à Puxando para fora o embolo, devagar o suficiente, reduz-se a pressão mantendo o sistema em equilíbrio a 75°C.

à Como o sistema é fechado, a composição global permanece constante ao longo do processo, e os estados do sistema como um todo encontram-se sobre a linha vertical. Descendo a partir do *ponto a*

Solução:

a.1) Bolha P



à Quando a pressão atinge o ponto b, o sistema é um líquido saturado na eminência de vaporizar.

à Uma minúscula diminuição de pressão produz a primeira bolha de vapor, representada pelo ponto b'. (Bolha P).

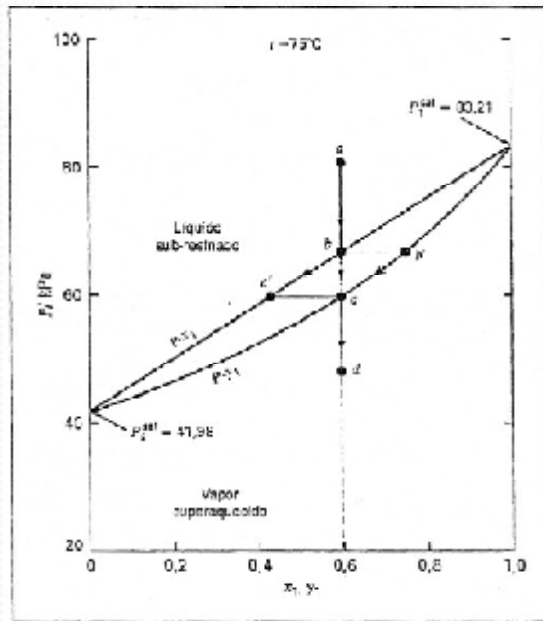
à Os dois pontos b e b' ($x_1=0,6$; $P=66,72\text{kPa}$; $y_1=0,7482$), juntos representam o estado determinado pelos cálculos anteriores.

à Na medida em que a pressão continua a ser diminuída, a quantidade de vapor aumenta e a de líquido diminui, com o estado das duas fases seguindo as trajetórias b'c e bc.

à A linha pontilhada de b para c representa os estados globais do sistema bifásico.

Solução:

a.1) Bolha P



à Finalmente, com a aproximação do ponto c, a fase líquida, representada pelo ponto c', quase desapareceu, havendo a permanência de somente gotas (orvalho). Logo, o ponto c é o ponto de orvalho e a linha p-y1 é o lugar geométrico dos pontos de orvalho.

à Uma vez que o orvalho tenha se evaporado, somente permanece no ponto c o vapor saturado, e uma redução adicional da pressão leva ao vapor superaquecido no ponto d.

à A composição do vapor no ponto c é $y_1 = 0,6$, porém a composição do líquido no ponto c' e a pressão devam ser lidas no gráfico ou calculadas. Este é o cálculo do Orvalho P.

Solução:

a.2) Orvalho P

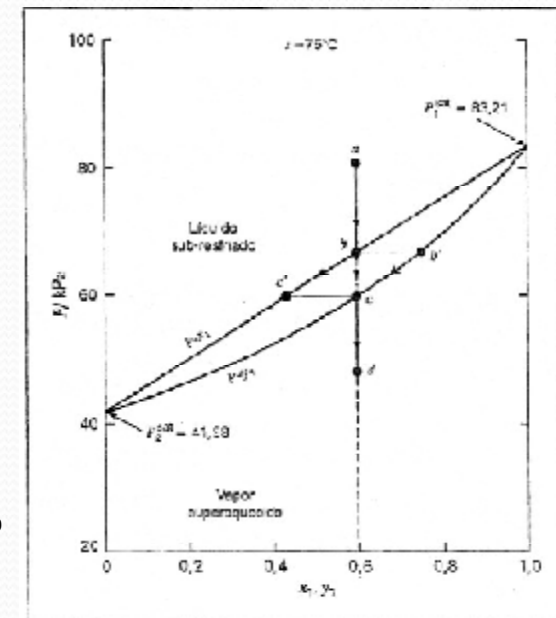
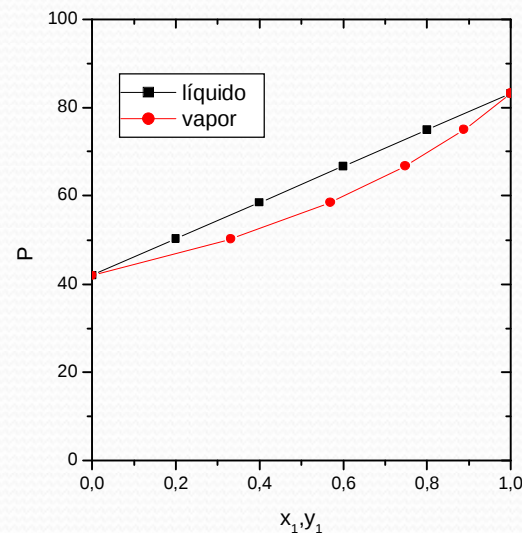
T = 75°C à $\ln P_1^{\text{sat}} = 4,4213$ à $P_1^{\text{sat}} = 83,2068$ kPa

T = 75°C à $\ln P_2^{\text{sat}} = 3,7372$ à $P_2^{\text{sat}} = 41,9827$ kPa

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

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

y_i	P	x_i
0	41,9827	0
0,2	50,22752	0,1120
0,4	58,47234	0,2517
0,6	66,71716	0,4308
0,8	74,96198	0,6687
1,0	83,2068	1



Solução:

a.3) Bolha T

a.4) Orvalho T

Conhecendo x_1 , P à calcula-se

y_1 , T

Conhecendo y_1 , P à calcula-se

x_1 , T

à Quando a $P = \text{cte}$, T varia junto com x_1 e y_1
 à Para uma dada pressão a faixa de temperatura é limitada pelas temperaturas de saturação dos dois compostos, ou seja as temperaturas nas quais as espécies exercem pressões iguais a P .

$$\ln P_1^{\text{sat}}/\text{kPa} = 14,2724 - \frac{2.945,47}{t/^{\circ}\text{C} + 224,00}$$

$$\ln P_2^{\text{sat}}/\text{kPa} = 14,2043 - \frac{2.972,64}{t/^{\circ}\text{C} + 209,00}$$

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T_i^{\text{sat}} + C_i}$$

$$T_i^{\text{sat}} = -\frac{B_i}{\ln P_i^{\text{sat}} - A_i} - C_i$$

$$T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{\text{sat}}} - C_i$$

à Para $P = 70\text{kPa}$

$$T_1^{\text{sat}} = \frac{2.945,47}{14,2724 - \ln 70} - 224,00 = 69,8446$$

$$T_2^{\text{sat}} = \frac{2.972,64}{14,2043 - \ln 70} - 209,00 = 89,5836$$

à O procedimento mais simples para preparar T - x_1 - y_1 é selecionar valores de t entre T_1^{sat} e T_2^{sat}

Solução:

a.3) Bolha T

(Construir o gráfico)?

Conhecendo x_1 , P à calcula-se y_1 , T

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

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

$$\sum_i y_i = 1$$

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

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

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

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

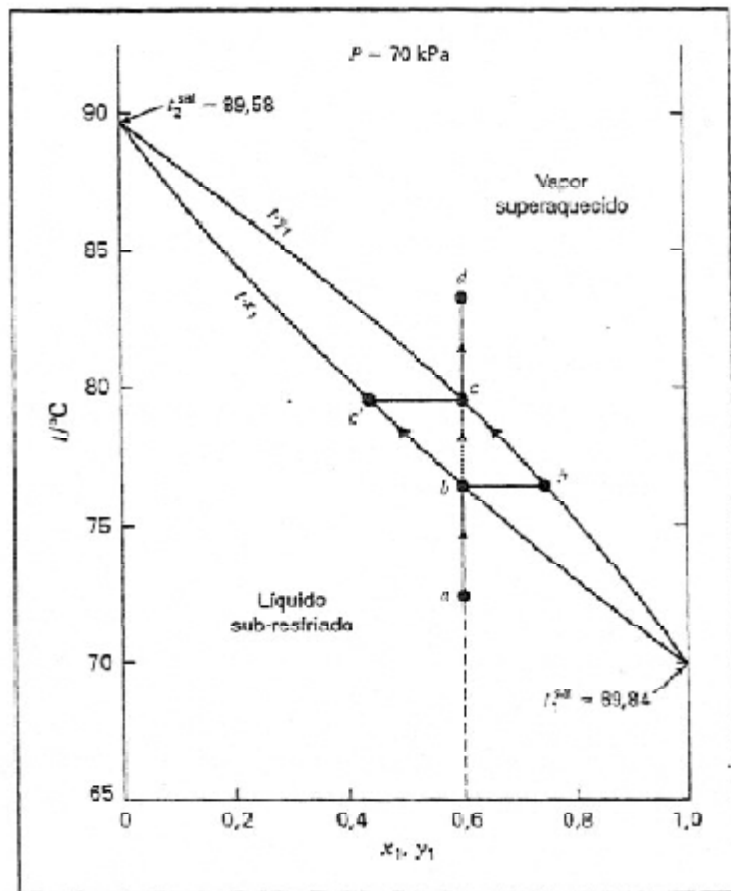
T^{sat}	P_1^{sat}	P_2^{sat}	x_1	y_1
89,58		70		
3				
86				
82				
78				
69,84	70			
4				

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T_i^{sat} + C_i}$$

Solução:

a.3) Bolha T

Conhecendo x_1 , P à calcula-se



à Diagrama construído para $P=70\text{kPa}$

à A curva $t\text{-}y_1$ representa vapor saturado e acima desta, está o estado de vapor superaquecido.

à A curva $t\text{-}y_1$ representa líquido saturado e abaixo desta, está o estado de líquido sub-resfriado.

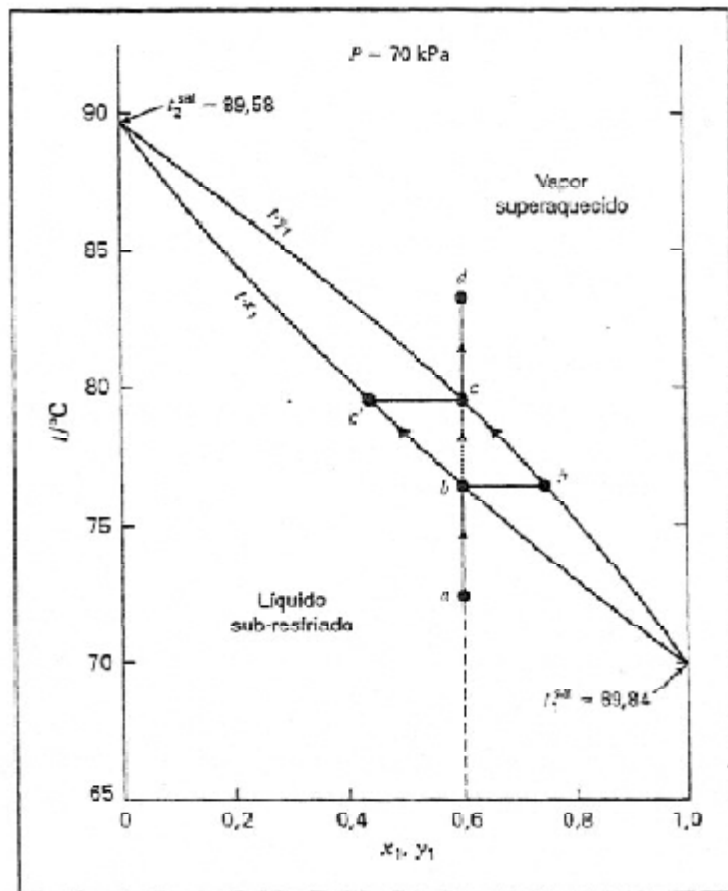
à Considerando um processo de aquecimento a $P=\text{cte}$, levando do estado sub-resfriado (ponto a) até vapor superaquecido (ponto d)

à Como resultado do aquecimento do ponto a até o ponto b, a primeira bolha de vapor aparece. O ponto b é o ponto de bolha e a curva $T\text{-}x_1$ é o lugar geométrico do ponto de bolha.

Solução:

a.3) Bolha T

Conhecendo x_1 , P à calcula-se



à Para $x_1=0,6$ e $P=70\text{kPa}$, T é determinado pelo procedimento de cálculo Bolha T, que é iterativo

$$P = \sum_i x_i P_i^{sat}$$

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} \quad \therefore$$

$$P = x_1 P_1^{sat} \cdot \frac{P_2^{sat}}{P_2^{sat}} + x_2 P_2^{sat} \quad \therefore a = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$$

$$P = x_1 a P_2^{sat} + x_2 P_2^{sat}$$

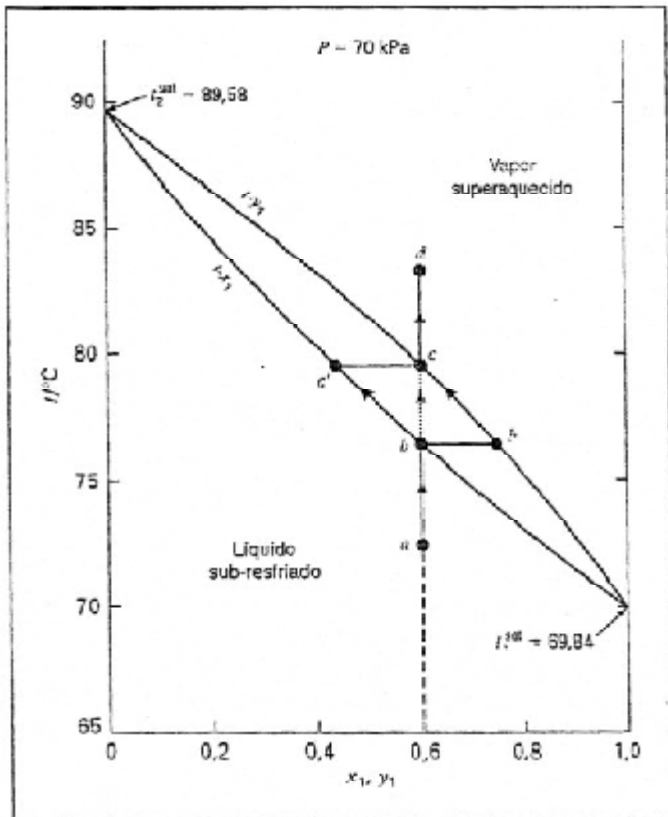
$$P = (x_1 a + x_2) P_2^{sat}$$

$$P_2^{sat} = \frac{P}{x_1 a + x_2}$$

Solução:

a.3) Bolha T

Conhecendo x_1 , P à calcula-se



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

$$P_2^{sat} = \frac{P}{x_1 a + x} \quad (A)$$

$$a = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad \ln a = \frac{\ln P_1^{sat}}{\ln P_2^{sat}}$$

$$\ln P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^{sat} + C_1}$$

$$\ln P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^{sat} + C_2} \quad (B)$$

$$\ln a = \frac{\ln P_1^{sat}}{\ln P_2^{sat}} = (A_1 - A_2) - \frac{B_1}{T^{sat} + C_1} - \frac{B_2}{T^{sat} + C_2} \quad (C)$$

1º) Adoto uma temperatura intermediária entre T_1^{sat} e T_2^{sat} .

2º) Calculo a (equação C)

3º) Com a calculo P_2^{sat} (equação A)

4º) Com P_2^{sat} calculo T^{sat} (equação B)

5º) Com a nova temp. T^{sat} calculo a (equação C)

6º) continua até T^{sat} convergir para um valor

7º) calcula P_1^{sat} com a temp. final e depois y_i

Solução:

a.4) Orvalho T

Conhecendo y_1 , P à calcula-se x_1, T

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

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

$$\sum_i x_i = 1$$

$$P = \frac{1}{\sum_i (y_i / P_i^{sat})} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$y_1 = 0,6$ e $P = 70 \text{ kPa}$

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

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

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_1^{sat}} \cdot a}$$

$$P = \frac{P_1^{sat}}{y_1 + y_2 \cdot a}$$

$$P_1^{sat} = P(y_1 + y_2 \cdot a)$$

Solução:

a.4) Orvalho T

Conhecendo y_1 , P à calcula-se x_1 , T

$y_1 = 0,6$ e $P = 70 \text{ kPa}$

$$P_1^{sat} = P(y_1 + y_2 \cdot a) \quad (\text{A})$$

$$a = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad \ln a = \frac{\ln P_1^{sat}}{\ln P_2^{sat}}$$

$$\ln P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^{sat} + C_1} \quad (\text{B})$$

$$\ln P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^{sat} + C_2}$$

$$\ln a = \frac{\ln P_1^{sat}}{\ln P_2^{sat}} = (A_1 - A_2) - \frac{B_1}{T^{sat} + C_1} - \frac{B_2}{T^{sat} + C_2} \quad (\text{C})$$

1º) Adoto uma temperatura intermediária entre T_1^{sat} e T_2^{sat} .

2º) Calculo a (equação C)

3º) Com a calculo P_1^{sat} (equação A)

4º) Com P_1^{sat} calculo T^{sat} (equação B)

5º) Com a nova temp. T^{sat} calculo a (equação C)

6º) continua até T^{sat} convergir para um valor

7º) calcula P_1^{sat} com a temp. final e depois x_i

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