



Tópicos em equilíbrios de Fases.

Professor: Ricardo Pires

OBJETIVOS

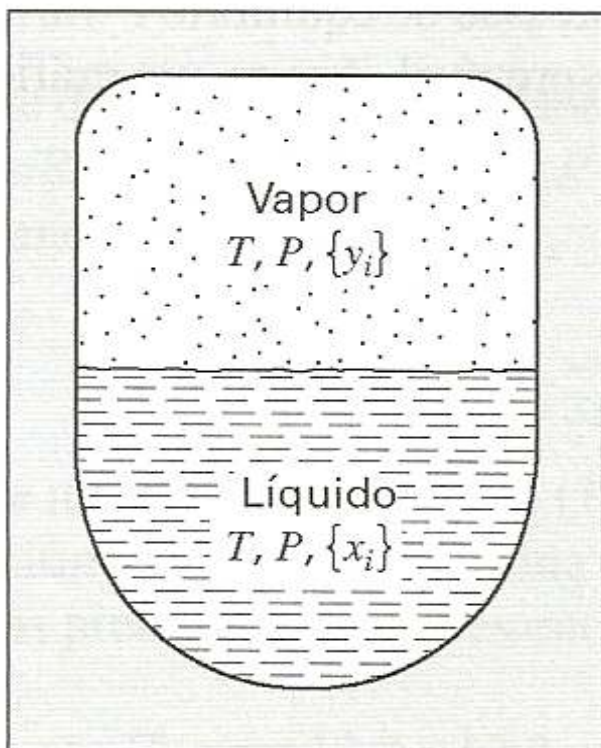


- Entender/articular procedimentos gerais para cálculos do ELV PARA SISTEMAS EM QUE NÃO PODE-SE EMPREGAR A LEI DE RAOULT.
- Estabelecer as bases para os demais equilíbrios, principalmente o ELL.

A formulação gamma/phi do ELV



Num sistema fechado em que tem-se uma mistura em ELV.



Para a espécie i na mistura vapor: $\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P$

Para a espécie i na mistura líquida. Da definição do coeficiente de atividade:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

Fugacidade do Líquido i Puro.

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i$$

Sabemos que:
$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT}$$


Do critério de ELV: $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N)$

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

Formulação gamma/phi ou assimétrica do ELV.

Sendo:

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \exp \left[- \frac{V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right]$$

 Correção de Poynting (CP)

Frequentemente as medidas de ELV são realizadas em pressões baixas. Nestas, pode-se considerar a CP igual a 1.

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \quad (2)$$



Para usar as Eqs 1 e 2 precisamos dos dados: P_i^{Sat} , Φ_i e y_i .



Para calcular a P_i^{Sat} :

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3)$$

Para calcular Φ_i

$\hat{\phi}_i$ é dado pela expansão do virial em P com 2 termos até pressões moderadas: (Coeficiente de fugacidade de i na mistura gasosa)

$$\hat{\phi}_i = \exp \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \delta_{ji} &\equiv 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii} \\ \delta_{jk} &\equiv 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk} \end{aligned}$$

$$\delta_{ii} = 0, \delta_{jj} = 0 \quad \delta_{ij} = \delta_{ji}$$

Coeficiente de fugacidade de i como vapor saturado: $\phi_i^{\text{sat}} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}}}{RT}$ (5)

Assim: $\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{\text{sat}}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT}$ (6)

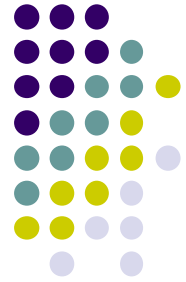
$$\Phi_1 = \exp \frac{B_{11}(P - P_1^{\text{sat}}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT}$$

Num binário:

$$\Phi_2 = \exp \frac{B_{22}(P - P_2^{\text{sat}}) + P y_1^2 \delta_{12}}{RT}$$

Para calcular os coeficientes de fugacidade (γ_i) usam-se os modelos de GE já estudados no capítulo 12.

Cálculos dos pontos de bolha e de orvalho



Os objetivos e natureza dos cálculos de pontos de bolha e orvalho do ELV foram evidenciados no capítulo anterior.

$$\Phi_i = \Phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1})$$

$$\gamma_i = \gamma(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$$

$$P_i^{\text{sat}} = f(T)$$

Por hora, trataremos dos casos de pressões moderadas. Nestes casos a abordagem gamma/phi (ou assimétrica) é apropriada.

Explicitando y_i ou x_i na Eq (1):

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P} \quad (7)$$

+

$$\sum_i y_i = 1$$



$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P}$$

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (8)$$

+

$$\sum_i x_i = 1$$



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

Explicitando P :

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i} \quad (9)$$

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (10)$$



Algoritmo BOLHA P (BOL P)



1) Ler x_i , T e as constantes.

2) Especificar todos os $\Phi_i = 1$.

3) Com a T , calcular as pressões de saturação dos compostos puros (P_i^{Sat}) usando Antoine e os coeficientes de atividade (γ_i), usando x_i .

4) Calcular P através da Equação:
$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

5) Calcular y_i por meio da equação:
$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

6) Calcular novo Φ_i .

7) Recalcular P através da Equação:
$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$



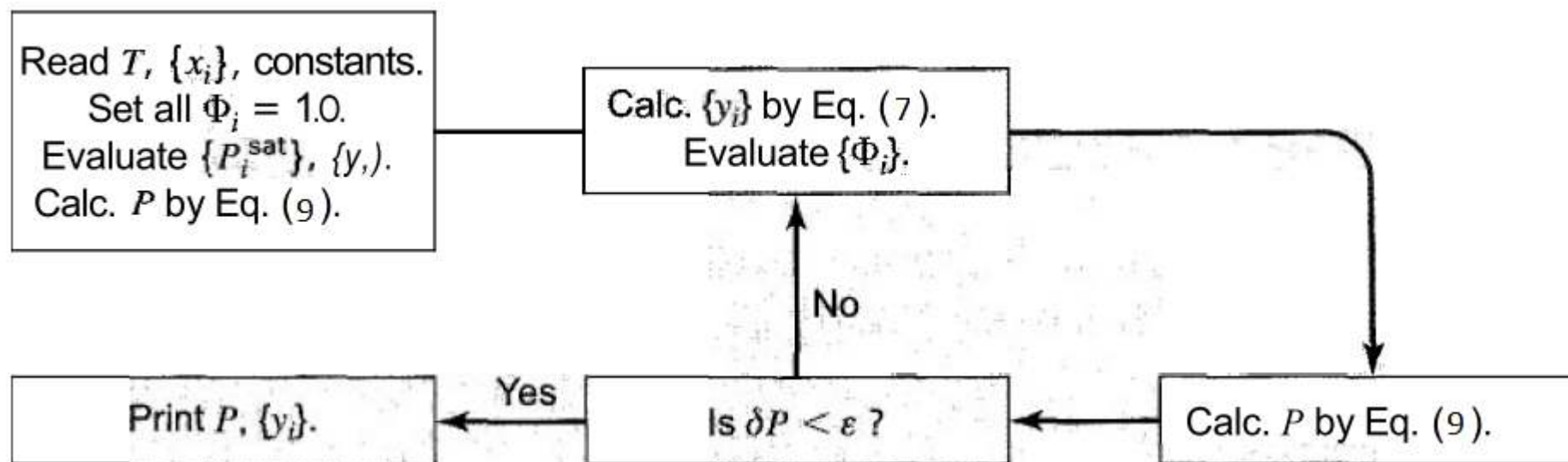
8) Verificar a tolerância (ϵ) estabelecida: $\delta P < \epsilon$?

Se $\delta P < \epsilon$ passar para o passo 9.

Se $\delta P > \epsilon$ voltar ao passo 5 usando o valor de y_i atualizado.

9) Imprimir P e y_i atuais.

Diagrama de blocos do algoritmo BOLHA P



Algoritmo ORVALHO P (ORV P)



- 1) Ler y_i , T e as constantes.
- 2) Especificar todos os $\Phi_i = 1$ e todos $\gamma_i = 1$.
- 3) Com a T , calcular as pressões de saturação dos compostos puros (P_i^{Sat}) usando Antoine.
- 4) Calcular P através da Equação:
$$P = \frac{1}{\sum_i y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{sat}}$$
- 5) Calcular x_i por meio da equação:
$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$
- 6) Determinar γ_i .



7) Recalcular P através da Equação:
$$P = \frac{1}{\sum_i y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}}$$

8) Determinar Φ_i .

9) Calcular x_i com a equação:
$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}$$

10) Normalizar os valores de x_i .

11) Recalcular γ_i com os valores de x_i atuais.

12) Verificar tolerância(ϵ) em cada γ_i .

Se $\delta \gamma_i < \epsilon$ passar para o passo 13.

Se $\delta \gamma_i > \epsilon$ voltar ao passo 9 usando o valor de y_i atualizado.

13) Recalcular P através da Equação:
$$P = \frac{1}{\sum_i y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}}$$

14) Verificar a tolerância (ε) estabelecida: $\delta P < \varepsilon$?

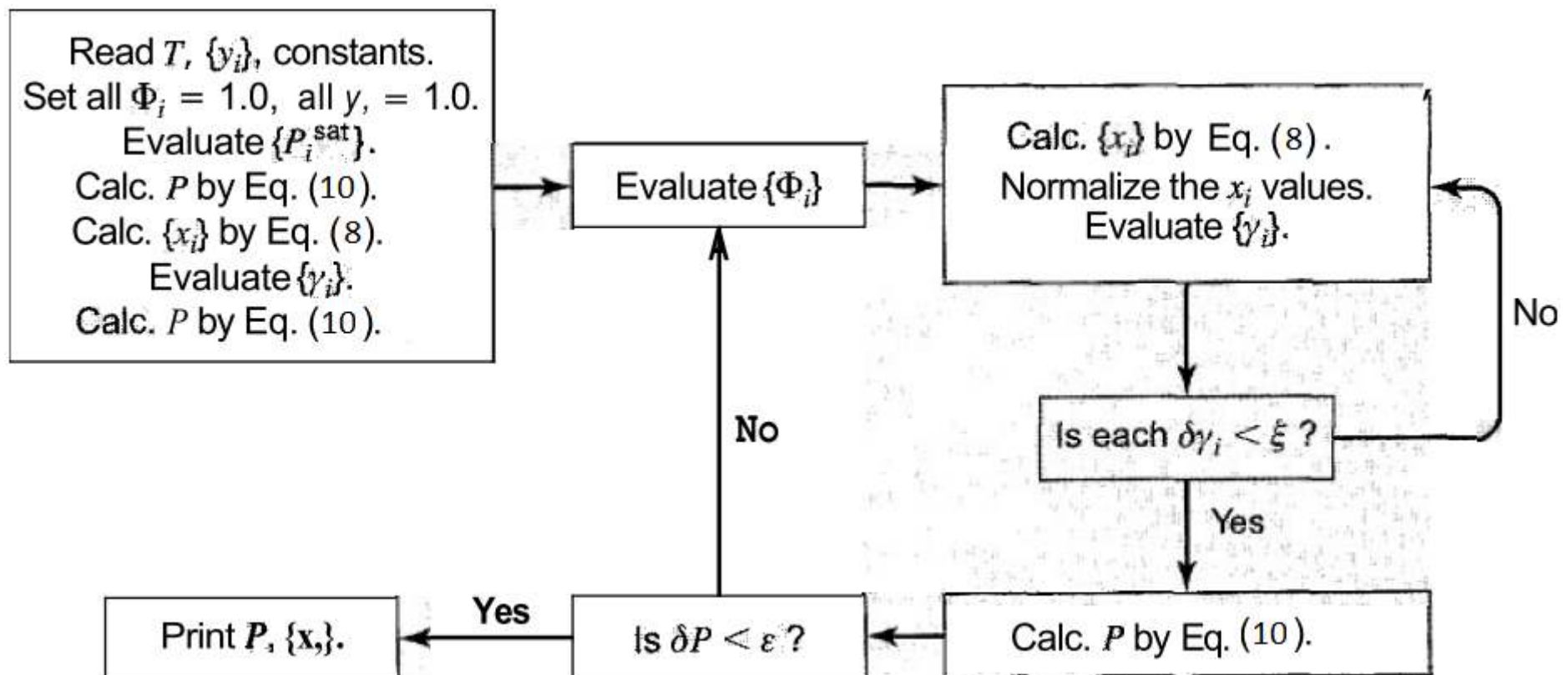
Se $\delta P < \varepsilon$ passar para o passo 15.

Se $\delta P > \varepsilon$ voltar ao passo 8.

15) Imprimir P e x_i atuais.



Diagrama de blocos do algoritmo ORVALHO P





Para os cálculos do tipo BOL T e ORV T em que T é desconhecida, precisa-se de uma estimativa inicial para esta. Assim, dependendo do conjunto de dados que conhecemos temos as seguintes estimativas iniciais para T:

$$T = \sum x_i T_i^{\text{sat}}$$

$$T = \sum y_i T_i^{\text{sat}}$$

Em que: $T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$ (11)

Tem-se também para P_j^{Sat} :

$$P_j^{\text{sat}} = \frac{P}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i) (P_i^{\text{sat}} / P_j^{\text{sat}})} \quad (12)$$

$$P_j^{\text{sat}} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} \right) \quad (13)$$

Encontrada P_j^{Sat} pode-se encontrar a T real por meio da formula:

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad (14)$$



Algoritmo BOLHA T (BOL T)

1) Ler x_i , P e as constantes.

2) Especificar todos os $\Phi_i = 1$.

3) Calcular as T_i^{Sat} com a formula $T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (15)$

Estimar T com a formula $T = \sum x_i T_i^{sat}$



4) Calcular as P_i^{Sat} dos compostos através da Equação:

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

5) Calcular γ_i com os valores de x_i . Identificar a espécie j .

6) Calcular P_j^{Sat} por meio da equação:
$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i) (P_i^{sat} / P_j^{sat})}$$

7) Recalcular T através da Equação:
$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j$$

8) Com a T do passo 7 recalcular as P_i^{Sat} .

9) Calcular y_i com a equação: $y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P}$

10) Recalcular Φ_i com os valores atuais de y_i e calcular γ_i com x_i .

11) Recalcular P_j^{Sat} com os valores atuais de y_i , Φ_i , P_i^{Sat} .

12) Recalcular T por meio da equação: $T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{\text{sat}}} - C_j$

13) Verificar tolerância(ϵ) para T.

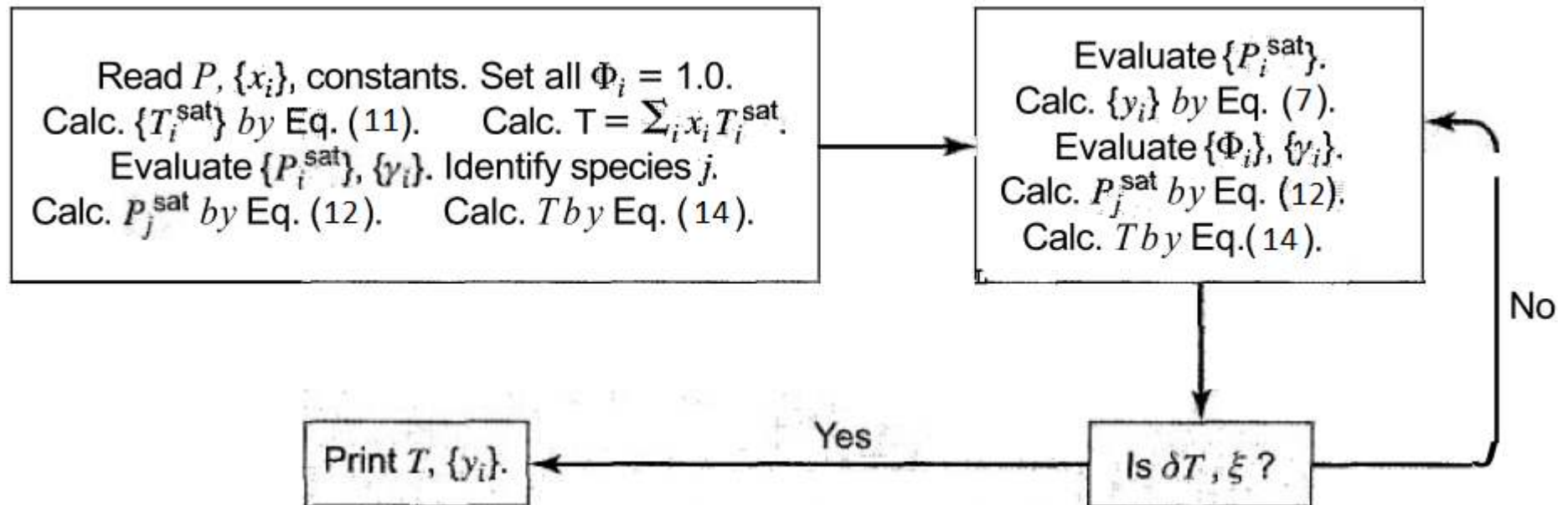
Se $\delta T < \epsilon$ passar para o passo 14.

Se $\delta T > \epsilon$ voltar ao passo 8 usando os valores atualizados.

14) Imprimir T e y_i



Diagrama de blocos do algoritmo BOLHA T (BOL T)



Algoritmo ORVALHO T (ORV T)



1) Ler y_i , P e as constantes.

2) Especificar todos os $\Phi_i = 1$ e todos $\gamma_i = 1$.

3) Com a P , calcular as temperaturas de saturação dos compostos puros (T_i^{Sat}).

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

4) Estimar T com a formula: $T = \sum y_i T_i^{sat}$

5) Com T , calcular as P_i^{Sat} dos compostos através de Antoine. Identificar a espécie j .

6) Calcular P_j^{Sat} por meio da equação: $P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right)$

7) Calcular T através da Equação:
$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{\text{sat}}} - C_j$$

8) Com a T do passo 7 recalculer as P_i^{Sat} e Φ_i .

9) Calcular x_i com a equação:
$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}$$

10) Determinar γ_i . Recalculer P_j^{Sat} :
$$P_j^{\text{sat}} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} \right)$$

11) Recalculer T :
$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{\text{sat}}} - C_j$$

12) Com a T do passo 11 recalculer as P_i^{Sat} e Φ_i .



13) Recalcular x_i com a equação: $x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}$



14) Normalizar os valores de x_i .

15) Recalcular γ_i com os valores de x_i atuais.

16) Verificar tolerância(ϵ) em cada γ_i .

Se $\delta \gamma_i < \epsilon$ passar para o passo 17.

Se $\delta \gamma_i > \epsilon$ voltar ao passo 13 usando o valor de x_i atualizado.

17) Recalcular P_j^{sat} através da Equação: $P_j^{\text{sat}} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} \right)$

18) Recalcular T: $T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{\text{sat}}} - C_j$

19) Verificar a tolerância (ϵ) estabelecida: $\delta T < \epsilon$?

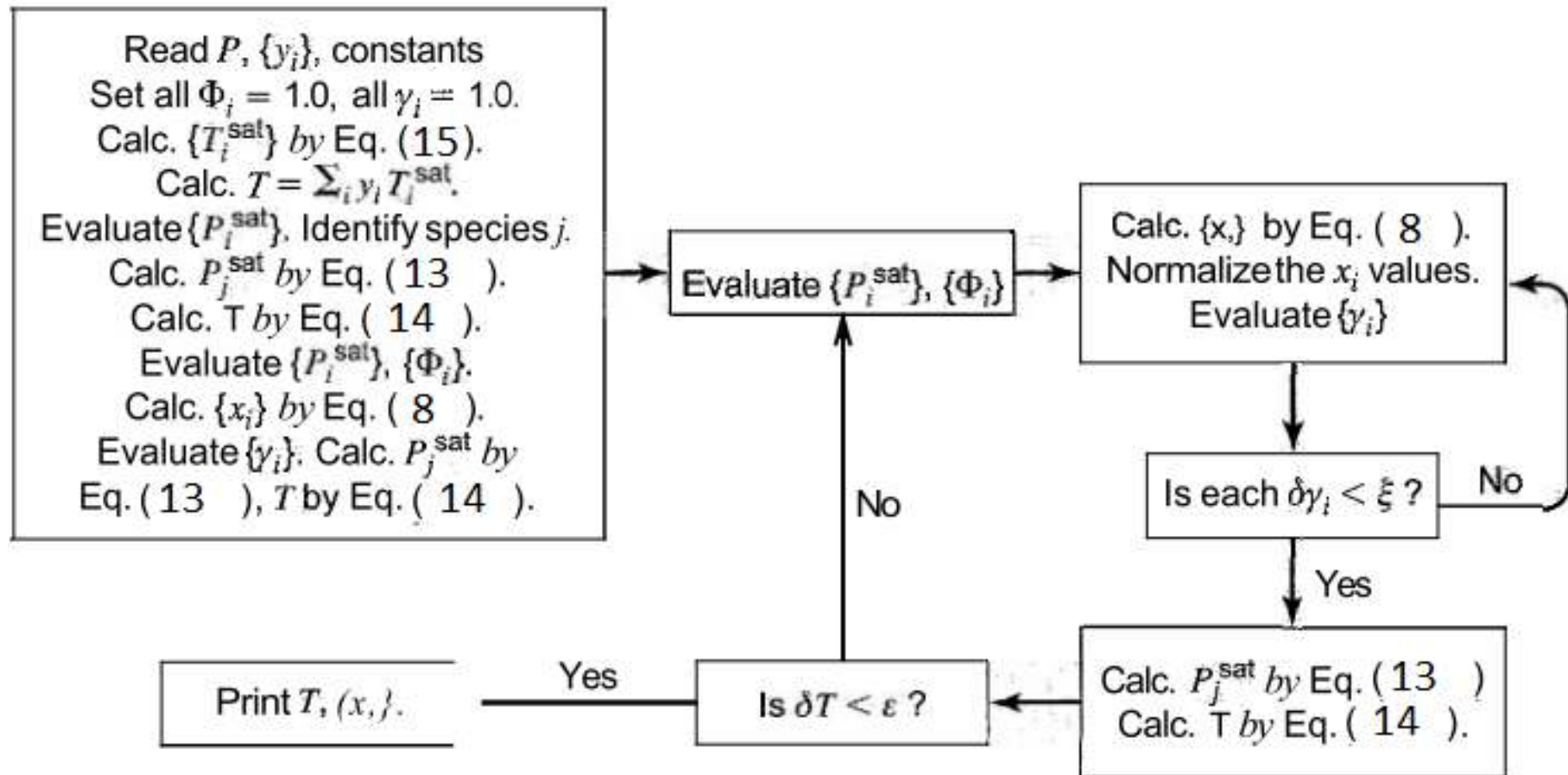
Se $\delta T < \epsilon$ passar para o passo 20.

Se $\delta T > \epsilon$ voltar ao passo 12 com a T atual.

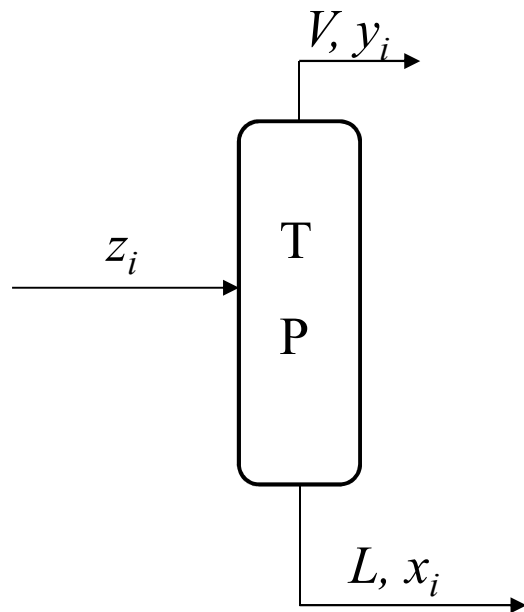
20) Imprimir T e x_i atuais.



Diagrama de blocos do algoritmo ORVALHO T (ORV T)



FLASH – Usando a formulação gamma/phi



Balanço de massa total (1 mol de alimentação)

$$L + V = 1$$

Balanço de massa por componente

$$z_i = x_i L + y_i V$$

Eliminando L destas equações

$$z_i = x_i (1 - V) + y_i V$$

Relembrar

O Coeficiente de Partição

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P} \quad (16)$$



$$x_i = y_i / K_i$$



$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (17)$$



$$F_y = \sum_{i=1}^N \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1$$

$$y_i = K_i x_i$$



$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (18)$$



$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_y - \mathbf{F}_x = \mathbf{0} \longrightarrow$$

Função propícia ao
método de Newton \longrightarrow

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (19)$$



Derivando F em relação a V para aplicação do método de Newton:

$$\frac{dF}{dV} = - \sum \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \quad (20)$$

MÉTODO DE NEWTON

$$F + \left(\frac{dF}{dV} \right) \Delta V = 0$$

$$\Delta V \equiv V_{n+1} - V_n$$

Algoritmo FLASH P-T



1) Ler T, P, z_i e as constantes.

2) Calculo ORV P ($z_i = y_i$).

3) Calculo BOL P ($z_i = x_i$).

4) O valor de P está entre os pontos de bolha e orvalho ($P_{\text{ORV}} < P < P_{\text{BOL}}$)?

Se **não**, pare o calculo pois não se trata de um FLASH.

Se **sim**, passe para o passo 5.

5) Estimar γ_i , V e Φ_i .

$$\frac{\gamma_i - \gamma_{i,\text{dew}}}{\gamma_{i,\text{bubl}} - \gamma_{i,\text{dew}}} = \frac{\hat{\phi}_i - \hat{\phi}_{i,\text{dew}}}{\hat{\phi}_{i,\text{bubl}} - \hat{\phi}_{i,\text{dew}}} = \frac{P - P_{\text{dew}}}{P_{\text{bubl}} - P_{\text{dew}}}$$

$$\frac{V - 1}{0 - 1} = \frac{P - P_{\text{dew}}}{P_{\text{bubl}} - P_{\text{dew}}} \quad V = \frac{P_{\text{bubl}} - P}{P_{\text{bubl}} - P_{\text{dew}}}$$

6) Determinar K_i por meio da Eq: $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P}$

7) Determinar F por meio da Eq:
$$F = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0$$

8) Determinar dF/dV pela Eq:
$$\frac{dF}{dV} = - \sum \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2}$$

9) Encontrar V pelo método de Newton.

10) Determinar x_i com a Eq:
$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

11) Determinar y_i por $y_i = K_i x_i$.

12) Recalcular γ_i e Φ_i .



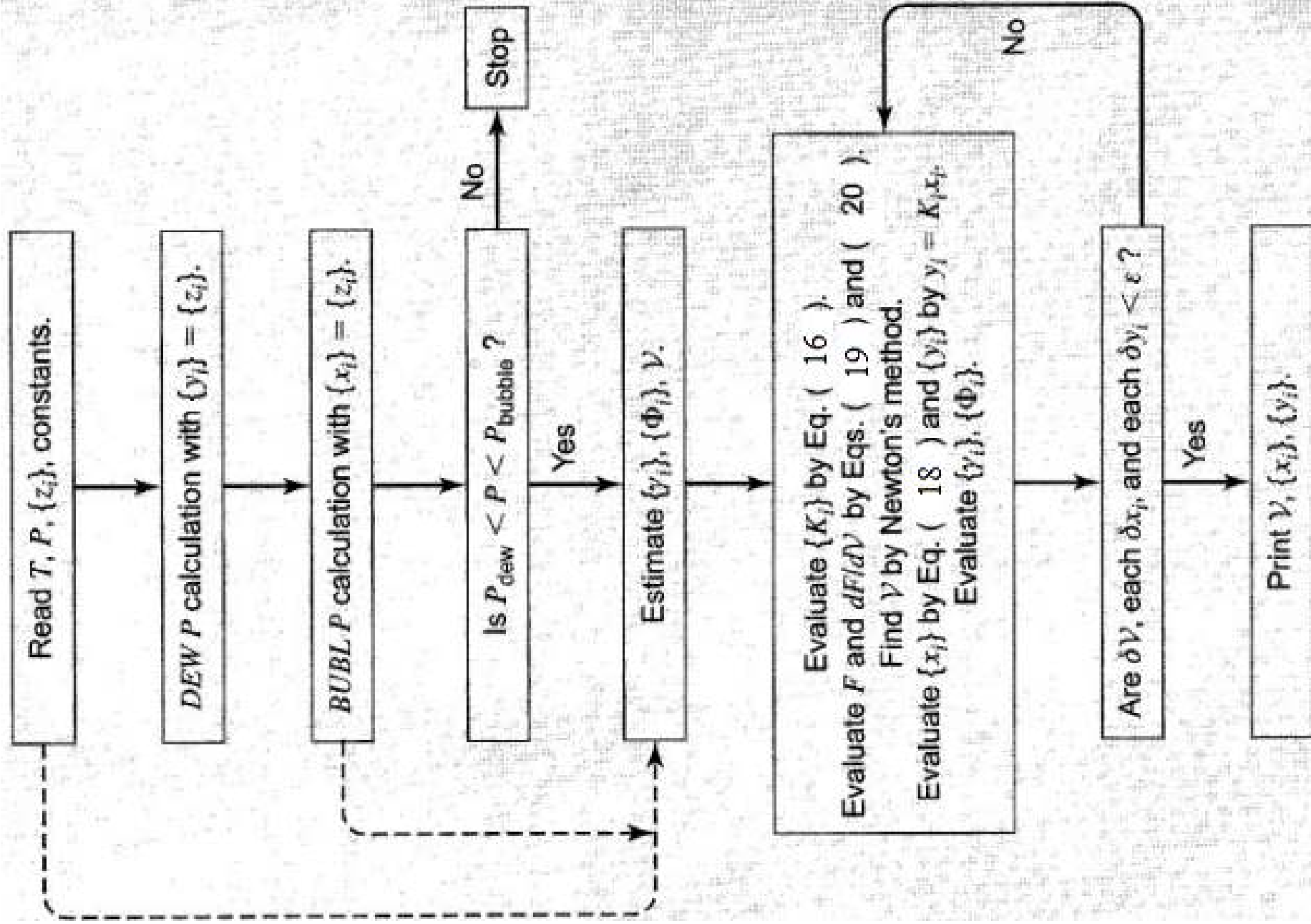
13) Verificar as tolerâncias(ϵ) em cada δV , δx_i e δy_i .

Se todos os δ forem menor que as tolerâncias passar para o passo 14.

Se não < voltar ao passo 6.

14) Imprimir V , x_i e y_i .





Sistema soluto - solvente



$$\text{ELV: } y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

Problema: Aplica-se a misturas líquidas em que não seja possível determinar a P^{Sat} de um dos componentes.

Motivo: Tal componente i na T do sistema é instável ou supercrítico.

Nestes casos, o componente i não tem tendência a permanecer na fase líquida, se apresentando em baixas concentrações nesta.

O componente i com estas características é designado como soluto.

Solução



Definição da cte de Henry

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right)_{x_i=0} \equiv \mathcal{H}_i \quad (21)$$

O coeficiente de atividade está relacionado a sua fugacidade pela Eq. 22. Assim:

$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = \gamma_1 f_1 \quad (22)$$

Combinando as Eqs 21 e 22:

$$\mathcal{H}_1 = \gamma_1^\infty f_1 \quad (23)$$

Coeficiente de atividade da uma espécie em diluição infinita.

Isolando f_1 na Eq 22 e substituindo para o eliminar na Eq. 23:



$$\hat{f}_1 = x_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_1^\infty} \mathcal{H}_1 \quad (24)$$

Para o ELV

$$\hat{f}_1 = \hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = y_1 P \hat{\phi}_1$$

Fugacidade da espécie 1 na fase vapor.

Para o soluto:

$$y_1 = \frac{x_1 (\gamma_1 / \gamma_1^\infty) \mathcal{H}_1}{\hat{\phi}_1 P} \quad (25)$$

Para o solvente:

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{\Phi_2 P} \quad (26)$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$P = \frac{x_1 (\gamma_1 / \gamma_1^\infty) \mathcal{H}_1}{\hat{\phi}_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{\Phi_2} \quad (27)$$



DETERMINANDO A CONSTANTE DE HENRY

$$\hat{f}_1 = \hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = y_1 P \hat{\phi}_1$$

Dividindo a Eq acima por x_1 :

$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = P \hat{\phi}_1 \frac{y_1}{x_1}$$

Pode ser encontrado por exemplo pela Eq 4. Neste caso fazendo $x_2=1$

Fazendo x_1 tender a 0:

$$\mathcal{H}_1 = P_2^{\text{sat}} \hat{\phi}_1^\infty \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{y_1}{x_1}$$

Pode ser encontrado pela representação grafica de y_i/x_i vs x_i e sua extrapolação para $x_i=0$.

Configuração phi/phi (ϕ/ϕ) ou simetrica



Abordagem do ELV de sistemas muito **não ideais**:
Altas pressões

Nesta abordagem, a fugacidade das espécies em ambas as fases é avaliada a partir do coeficiente de fugacidade.

No ELV: $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$

Para fase vapor:

$$\hat{\phi}_i^v \equiv \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad (28)$$

Para fase liquida:

$$\hat{\phi}_i^l \equiv \frac{\hat{f}_i^l}{x_i P} \quad (29)$$

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l$$

$$\boxed{y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N)} \quad (30)$$

Assim fica clara a necessidade de modelos para o calculo de ϕ_i os quais permitam a avaliação de ambas as fases: liquido e vapor. Neste caso são utilizadas equações cúbicas



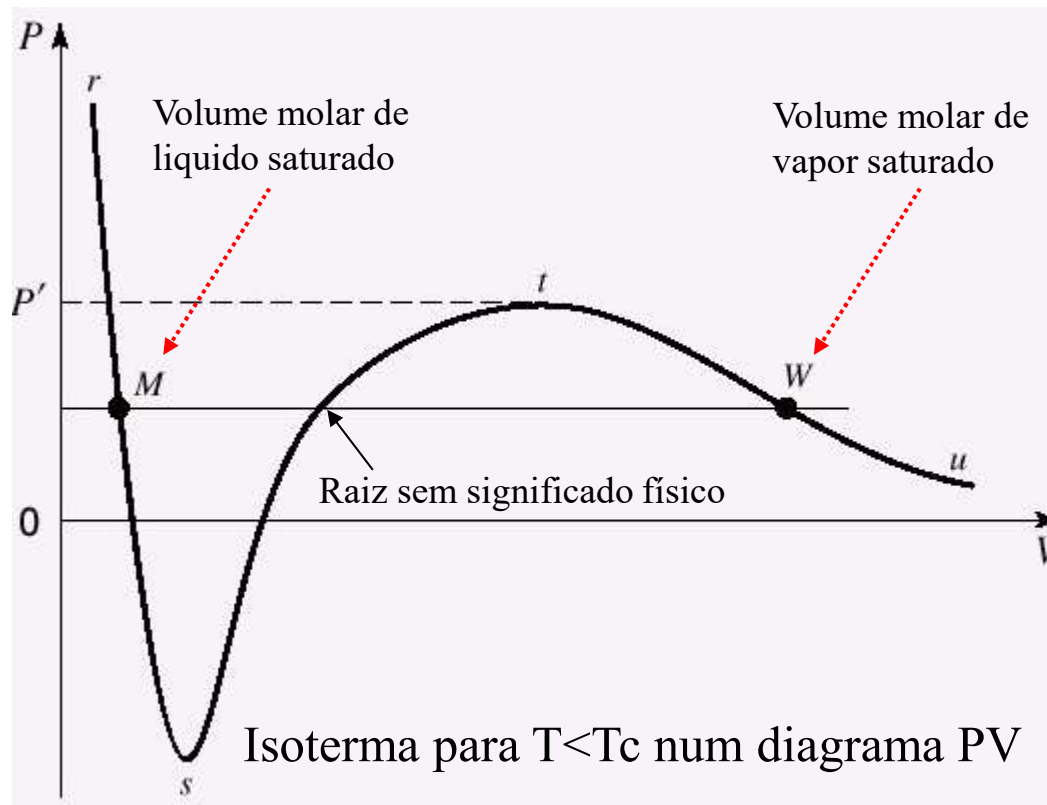
ELV de um puro

Uma outra aplicação do estudo do ELV é o calculo de P^{Sat} de um sistema a uma dada T . Nas equações cúbicas notamos que as pressões estão implícitas.

No ELV temos que os coeficientes de fugacidade no liquido e no vapor são os mesmos.

$$\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v = 0 \quad (31)$$

Relembrando do Cap. 3



As equações mais amplamente usadas nestes casos de cálculos de ELV são a de Soave/Redlich/Kwong (SRK) e Peng/Robinson (PR).

Equação geral escrita para o **VAPOR SATURADO**

$$Z_i = 1 + \beta_i - q_i \beta_i \frac{Z_i - \beta_i}{(Z_i + \epsilon \beta_i)(Z_i + \sigma \beta_i)} \quad (32)$$



Equação geral escrita para o **LIQUIDO SATURADO**

$$Z_i = \beta_i + (Z_i + \epsilon \beta_i)(Z_i + \sigma \beta_i) \left(\frac{1 + \beta_i - Z_i}{q_i \beta_i} \right) \quad (33)$$

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad (34)$$

$$a_i(T) = \Psi \frac{\alpha(T_{r_i}) R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (35) \quad \beta_i \equiv \frac{b_i P}{RT} \quad (36)$$

$$I_i = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{Z_i + \sigma \beta_i}{Z_i + \epsilon \beta_i} \quad (39)$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (37) \quad q_i \equiv \frac{a_i(T)}{b_i RT} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} {}^{\dagger}\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega) &= \left[1 + (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \\ {}^{\ddagger}\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega) &= \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \end{aligned}$$

ELV de misturas



As hipóteses da equação de estado para uma mistura são as mesmas que as empregadas para um puro.

Equação geral escrita para **MISTURA DE VAPOR SATURADO**

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)} \quad (40)$$

Equação geral escrita para **MISTURA DE LIQUIDO SATURADO**

$$Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right) \quad (41)$$

Coeficiente
fugacidade
componente
mistura.

de
i

de
um
numa

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I \quad (42)$$

Calculando o coeficiente de fugacidade de uma espécie i uma mistura

Calcular b_i e b

$$\bar{b}_i \equiv \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} = \left[\frac{\partial(n_i b_i)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} + \sum_j \left[\frac{\partial(n_j \bar{b}_j)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} = b_i \quad (43)$$

$$\bar{b}_i \equiv \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} \quad (44)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (45)$$

Regras de
mistura

Calcular Z pela equação conveniente.

Calcular β pela equação: $\beta \equiv \frac{bP}{RT} \quad (46)$

Calcular a e \bar{a}_i pelas equações:

$$(47) \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (48)$$

$$\bar{a}_i \equiv \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right]_{T,n_j} \quad (49)$$

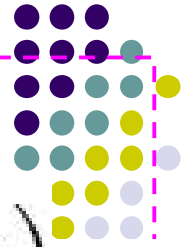
Calcular \bar{q}_i pela equação:

$$\bar{q}_i \equiv \left[\frac{\partial(nq)}{\partial n_i} \right]_{T, n_i} = q \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right) = q \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \quad (50)$$

$$\text{Sendo: } q \equiv \frac{a}{bRT} \quad (51)$$

Agora podemos calcular os coeficientes de fugacidade pela equação abaixo:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I \quad (52)$$



Uma outra regra de mistura



Normalmente a regra de mistura para b dada pela Eq. 45 é aceitável.

No entanto a regra de mistura para a , dada pela Eq. 47 é muitas vezes insatisfatória. Sendo assim, é sugerida uma regra de mistura para q , que incorpore dados do coeficiente de atividade.

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i / x_i P}{f_i / P} = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$

$$(53) \ln \gamma_i = \ln \hat{\phi}_i - \ln \phi_i$$

Propriedades da fase líquida nas mesmas T e P.

Relembrando:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I$$

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i$$

$$\ln \gamma_i = \frac{b_i}{b}(Z - 1) - Z_i + 1 - \ln \frac{(Z - \beta)}{(Z_i - \beta_i)} - \bar{q}_i I + q_i I_i$$

Isolando \bar{q}_i

$$\bar{q}_i = \frac{1}{I} \left[1 - Z_i + \frac{b_i}{b}(Z - 1) - \ln \frac{(Z - \beta)}{(Z_i - \beta_i)} + q_i I_i - \ln \gamma_i \right] \quad (54)$$

$$q = \sum_i x_i \bar{q}_i \quad (55)$$



EQUILIBRIO E ESTABILIDADE



Consideremos um sistema fechado contendo um numero qualquer de espécies e fases em equilíbrio. Neste sistema T e P são uniformes (equilíbrio térmico e mecânico).

Pensando que o sistema esteja numa vizinhança na qual ele esteja sempre em equilíbrio térmico e mecânico.

$$dS_{\text{surr}} = \frac{dQ_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} = \frac{-dQ}{T}$$

Diagram illustrating the components of the entropy change equation:

- Variação de entropia da vizinhança** (Change in entropy of the surroundings) points to dQ_{surr} .
- Variação de entropia do sistema** (Change in entropy of the system) points to $-dQ$.
- Variação de entropia total do sistema** (Change in total entropy of the system) points to dS' in the final equation.

$$dS' + dS_{\text{surr}} \geq 0 \leftarrow \text{De acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica}$$

Combinando as 2 Eqs. anteriores $dQ \leq T dS$ (56)



Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica ao sistema total:

$$dU^t = dQ + dW = dQ - P dV^t$$

$$dQ = dU^t + P dV^t$$

Aplicando o resultado na Eq. 56:

$$dU^t + P dV^t - T dS^t \leq 0 \quad (57)$$

Relação válida para qualquer sistema fechado com T e P uniformes.

Relação muito geral e muitas vezes sua utilização requer simplificações.

$$(dU^t)_{S^t, V^t} \leq 0$$

$$(dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0$$



Se um processo ocorre a T e P constantes, a Eq. 57 passa a ser:

$$dU_{T,P}^t + d(PV^t)_{T,P} - d(TS^t)_{T,P} \leq 0$$

$$d(U^t + PV^t - TS^t)_{T,P} \leq 0$$

$G^t = H^t - TS^t = U^t + PV^t - TS^t$ **Definição da energia livre de Gibbs**

$$\boxed{(dG^t)_{T,P} \leq 0} \quad (58)$$

A equação 58 é a mais útil das simplificações da Eq 57.

A Eq 58 indica que todos os processos (mesmo irreversíveis) ocorrendo a T e P constantes seguem um caminho que causa uma diminuição da energia de Gibbs total do sistema.

O estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia de Gibbs é um mínimo em relação às possíveis mudanças nas T e P especificadas

Aproveitando a igualdade na Eq. 58 e que gera uma outra forma de critério de equilíbrio:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (59)$$



Para usar a Eq 59, devemos desenvolver uma expressão para dG^t como função dos n° de moles das espécies nas varias fases e igualá-la a 0. **ESTE CRITERIO DE EQUILIBRIO É MUITO UTILIZADO NO EQUILIBRIO EM REAÇÕES QUIMICAS.**

Critério de estabilidade

A Eq 58 fornece um critério que **deve ser sempre satisfeito por qualquer fase isolada e estável** (isto é, não tem tendência a se dividir em 2 fases).

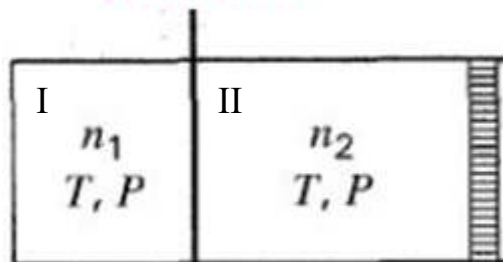
A energia de Gibbs de um estado de equilíbrio é um valor mínimo em relação a qualquer mudança nas T e P especificadas.

Exemplo: Quando 2 líquidos são misturados a T e P especificadas, a energia de Gibbs total deve ser menor quando eles estiverem misturados do que quando eles estiverem puros. Assim permanecerão como 1 única fase **ESTÁVEL**.

Energia livre de Gibbs num processo de mistura de 2 fases líquidas I e II.

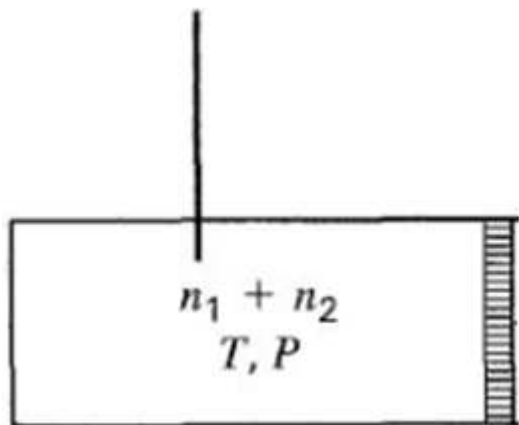


Divisória



$$G^I \equiv \sum_i n_i G_i$$

$$G^I \equiv nG < \sum_i n_i G_i$$



$$G^I \equiv nG$$

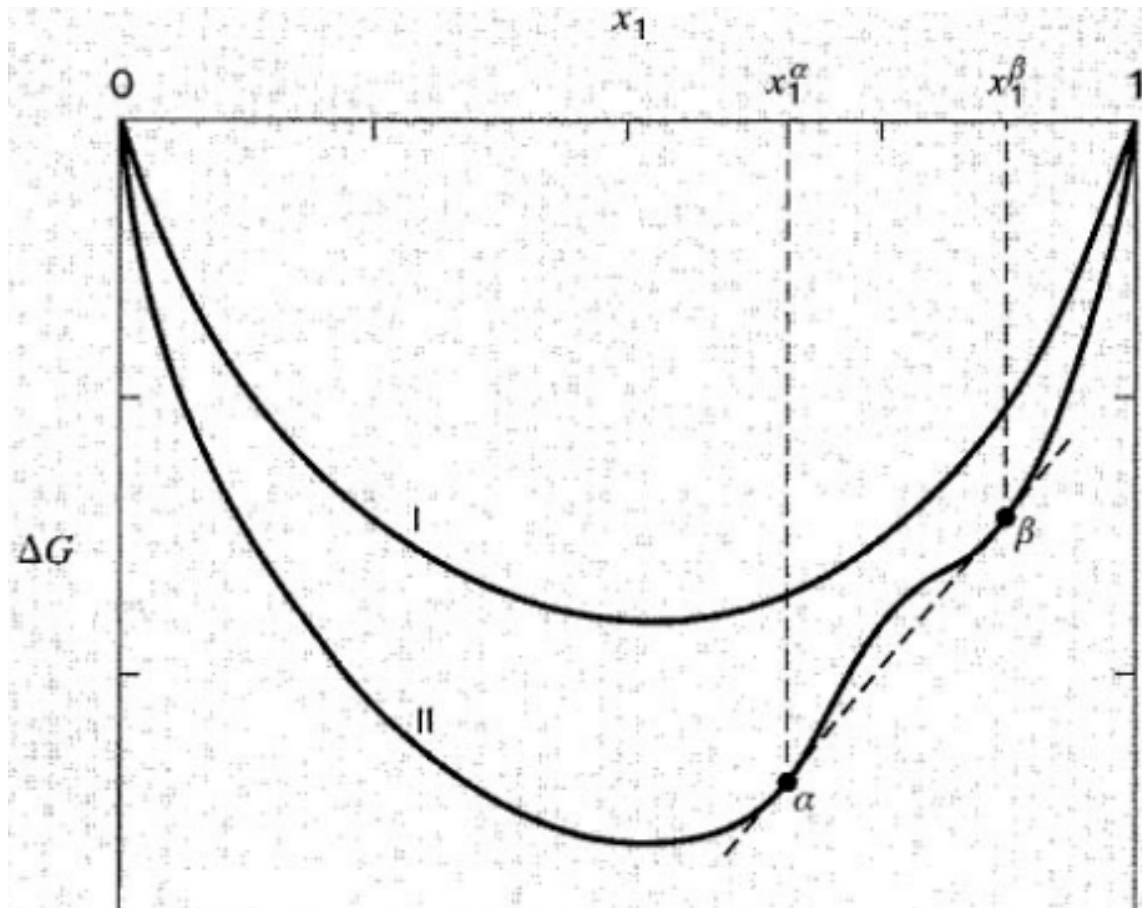
$$G < \sum_i x_i G_i$$

$$G - \sum_i x_i G_i < 0 \quad (\text{const } T, P)$$

$$\Delta G \equiv G - \sum_i x_i G_i$$

À temperatura e pressão ctes, ΔG , sua primeira e segunda derivadas devem ser funções contínuas de x_i . A segunda derivada deve sempre ser positiva.

$$\Delta G < 0$$



Energia de Gibbs de mistura Curva I, completa miscibilidade. Curva II, região de 2 fases entre α e β .



$$\frac{d^2 \Delta G}{dx_1^2} > 0 \quad (\text{const } T, P)$$



$$\boxed{\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} > 0 \quad (\text{const } T, P) \quad (60)}$$

Num binário: $n = n_1 + n_2$

Relembrando do Cap. 12: $G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i$

$$\frac{\Delta G}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{G^E}{RT}$$

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1} = \ln x_1 - \ln x_2 + \frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} = \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} \rightarrow \boxed{\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1 x_2} \quad (61)(\text{const } T, P)}$$

Ainda do Cap. 12: $\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 + \boxed{x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}}$$

↓
0

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2$$

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1}$$

Combinando o resultado acima com a Eq. 61: $\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} > -\frac{1}{x_1}$ (const T, P)

$$\frac{d \hat{f}_i}{dx_i} > 0 \quad (62) \quad (\text{const T, P}) \quad \frac{d \mu_i}{dx_i} > 0 \quad (\text{const T, P}) \quad (63)$$



O Equilíbrio Líquido/Líquido - ELL



Em muitos casos, ao se misturarem 2 ou mais espécies químicas (líquidas) numa faixa de composição podem não satisfazer o critério de estabilidade da Eq. 60. Sendo assim, se estabelece ELL.

CRITERIO DE EQUILIBRIO UTILIZADO NO EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Introduzindo o coeficiente de atividade: $x_i^\alpha \gamma_i^\alpha \hat{f}_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \hat{f}_i^\beta$

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (64)$$

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, T, P)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, T, P)$$

Num binário:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \quad (64)$$

$$(1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha = (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta \quad (65)$$

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, T) \quad (66)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, T) \quad (67)$$

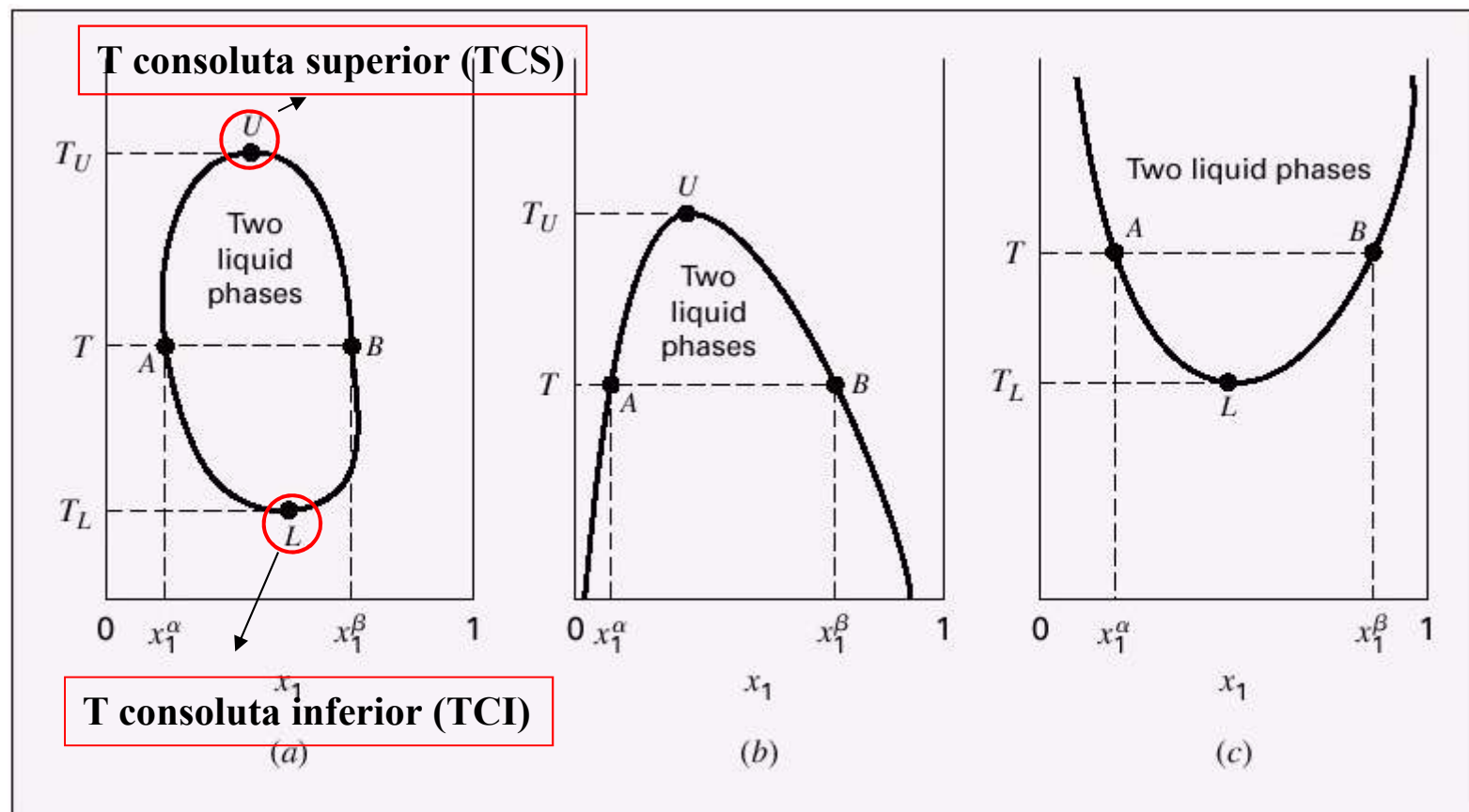
$$\ln \frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta} = \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \quad (68)$$

$$\ln \frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta} = \ln \frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha} \quad (69)$$



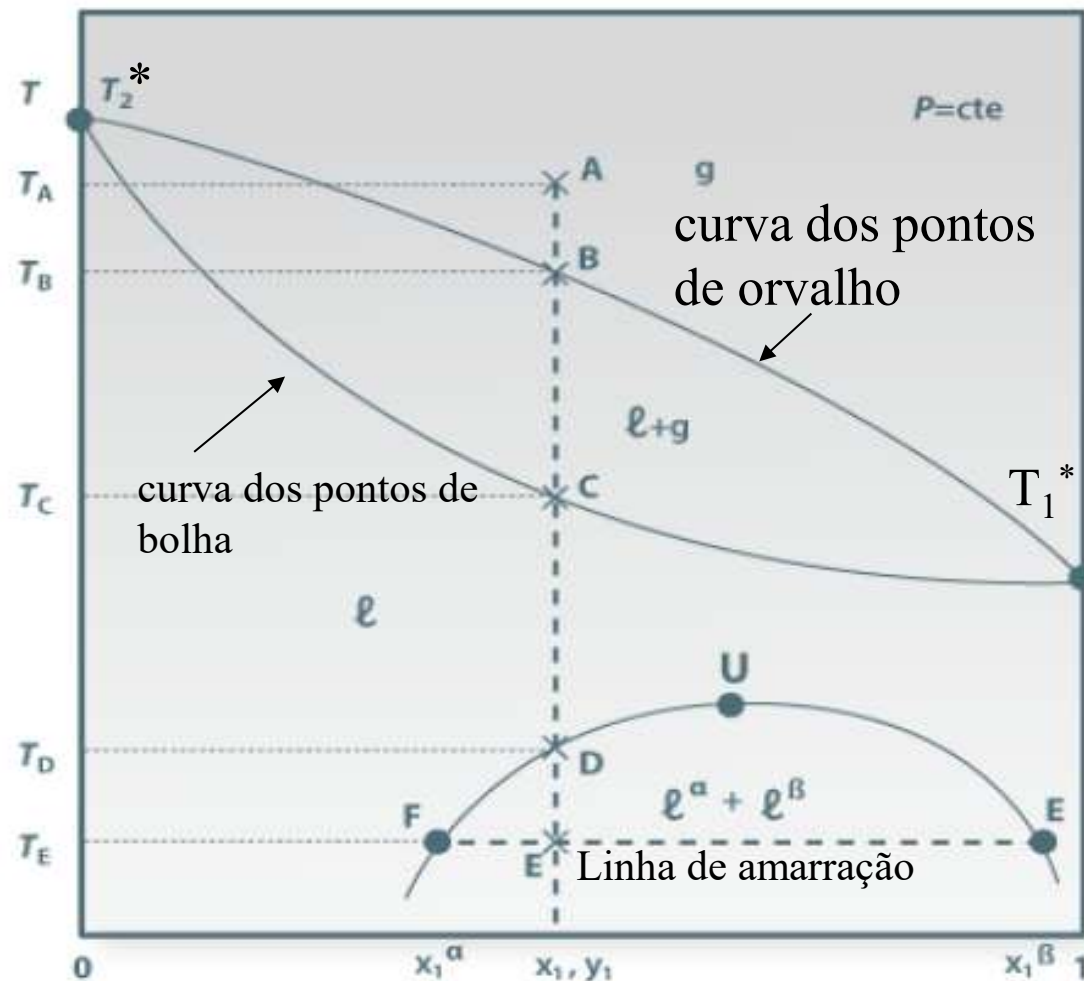
UAL e UBL – Curvas binodais.

AB – Linha de amarração. (Definem as composições no equilíbrio)



Diagramas de solubilidade representando ELL em sistemas a P constante

Partindo de uma mistura binária homogênea, gasosa, representada pelo ponto A, baixando sucessivamente a temperatura (a P cte), quando se atinge a temperatura T_B aparece a primeira gota de líquido (o ponto B está sobre a curva dos pontos de orvalho). Entre B e C, à medida que a temperatura diminui, a quantidade de matéria na fase líquida vai aumentando até que, à temperatura T_C , desaparece o último vestígio de gás.



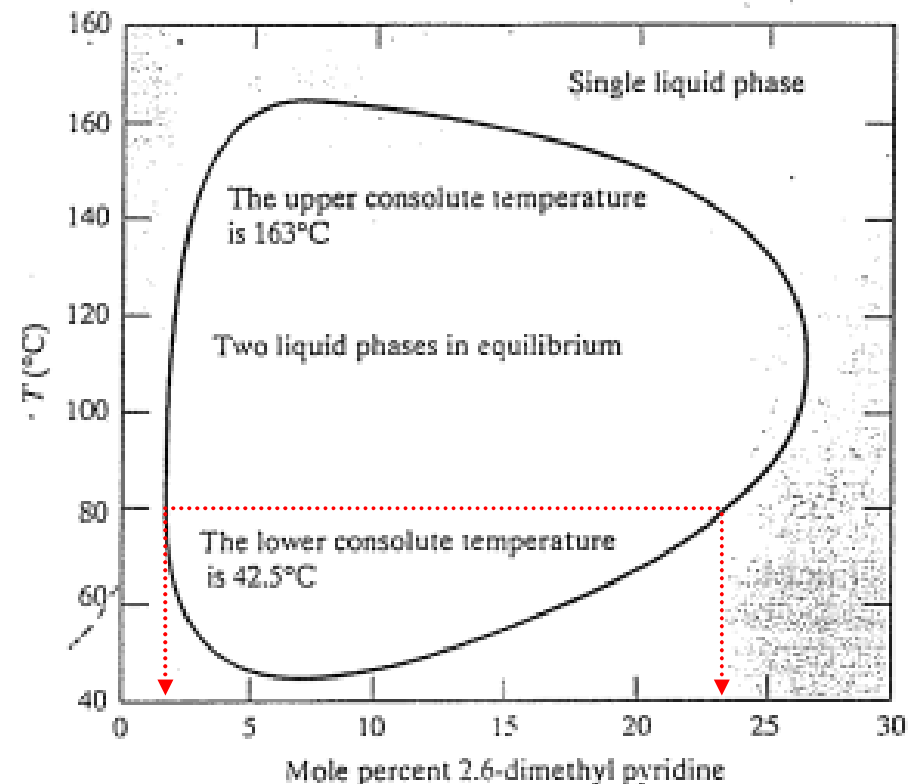
À temperatura T_D observa-se a formação de uma segunda fase líquida. Se a fase líquida pré-existente estiver agitada, o aparecimento da imiscibilidade (parcial) entre os dois líquidos pode ser facilmente detectado pela ocorrência de turbidez no sistema líquido. Abaixo da temperatura T_D têm-se duas fases líquidas, α e β , parcialmente miscíveis, em equilíbrio.

Sistemas reais exibem uma diversidade de comportamentos do ELL
A base termodinâmica para o cálculo do ELL é um modelo para G^E/RT .



Exemplo:

One kilogram of liquid 2,6-dimethyl pyridine (C_7H_9N , MW = 107.16) is mixed with 1 kg of water, and the mixture is heated to 80°C . Determine the compositions and total amounts of the two coexisting liquid phases.



Vale lembrar que:

$$\begin{array}{lcl} x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1 & \longrightarrow & x_2^\alpha = 1 - x_1^\alpha \\ x_1^\beta + x_2^\beta = 1 & & x_2^\beta = 1 - x_1^\beta \end{array}$$



Caso de baixíssima miscibilidade em binários líquidos:

$$\begin{array}{lcl} \text{Fase } \alpha & \left\{ \begin{array}{l} x_1^\alpha \rightarrow 0 \rightarrow \gamma_1^\alpha = \gamma_1^\infty \\ x_2^\alpha \rightarrow 1 \rightarrow \gamma_2^\alpha = 1 \end{array} \right. & \text{Fase } \beta \left\{ \begin{array}{l} x_1^\beta \rightarrow 1 \rightarrow \gamma_1^\beta = 1 \\ x_2^\beta \rightarrow 0 \rightarrow \gamma_2^\beta = \gamma_2^\infty \end{array} \right. \end{array}$$

Substituindo nas Eqs. do equilíbrio 64 e 65:

$$\begin{array}{ll} x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta & (1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha = (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta \\ x_1^\alpha \gamma_1^\infty = x_1^\beta & 1 - x_1^\alpha = (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\infty \end{array}$$

Explicitando as frações molares no equilíbrio:

$$x_1^\alpha = \frac{\gamma_2^\infty - 1}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1}$$

$$x_2^\alpha = \frac{\gamma_1^\infty (\gamma_2^\infty - 1)}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1}$$

Calculando os coeficientes de atividade na diluição infinita:

$$\gamma_1^\infty = \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}$$

$$\gamma_2^\infty = \frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha}$$

Composições e coeficientes de atividade para ELL em binários de baixa miscibilidade



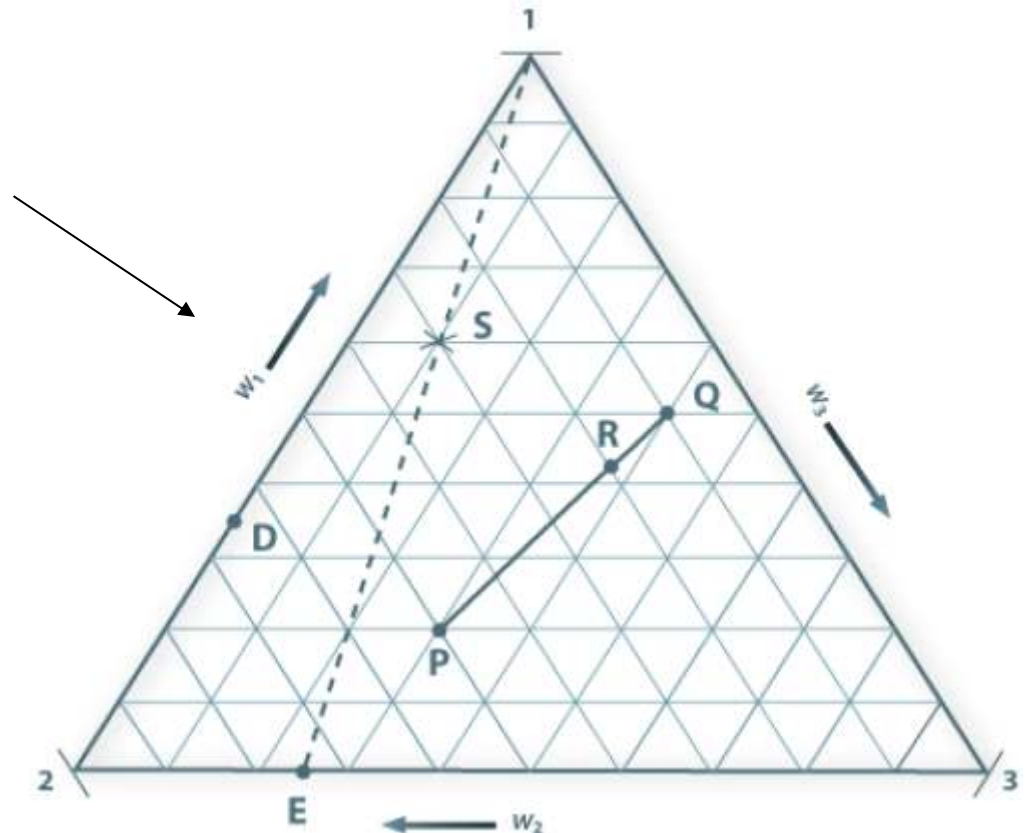
Diagramas ternários

Para representar sistemas ternários recorre-se à geometria dos prismas de base triangular onde às ordenadas se faz corresponder a temperatura ou a pressão e à base (um triângulo equilátero) se associa a composição dos componentes em fração molar (ou percentagens molares) (x_1 , x_2 e x_3) ou frações (ou percentagens ponderais) (w_1 , w_2 e w_3).



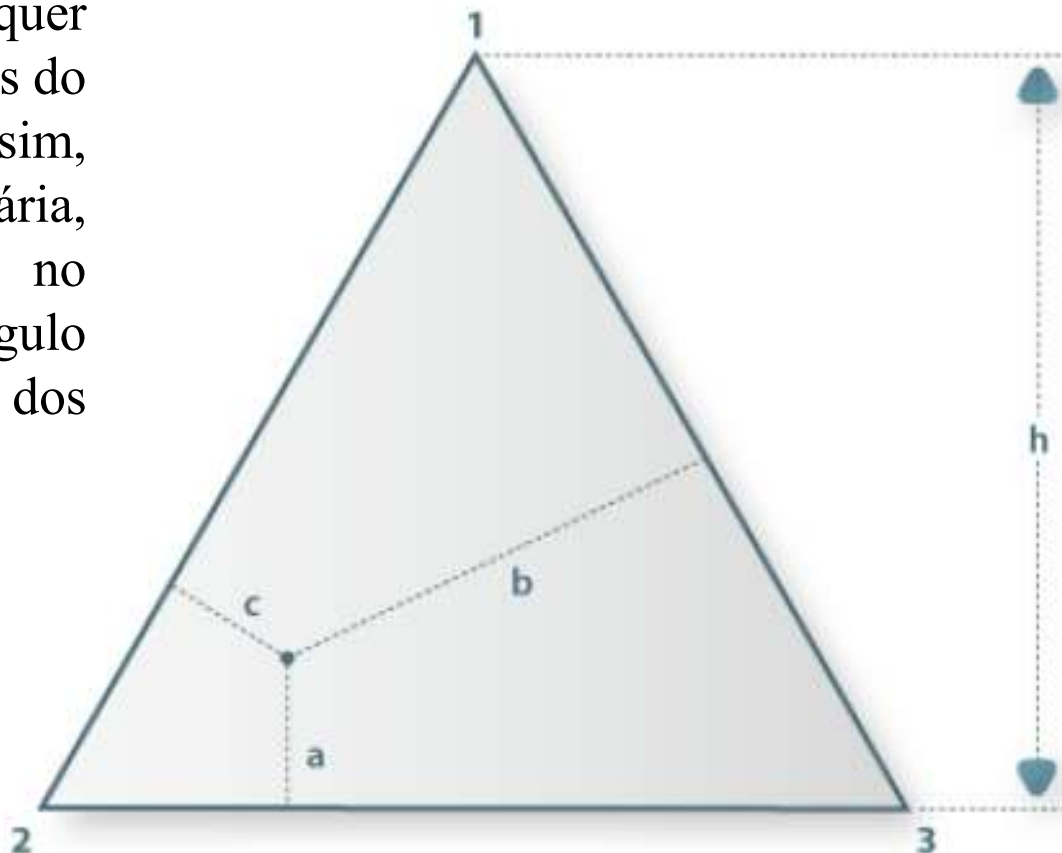
UTILIDADE NAS EXTRAÇÕES LIQUIDO/ LIQUIDO

Representação da composição de um sistema ternário. Os w_i são as frações ponderais dos componentes. Os vértices 1, 2 e 3 representam os componentes puros; D representa uma mistura binária dos componentes 1 e 2; E é uma mistura binária de 2 e 3; os pontos P, Q, R e S representam misturas dos três componentes (1, 2 e 3).



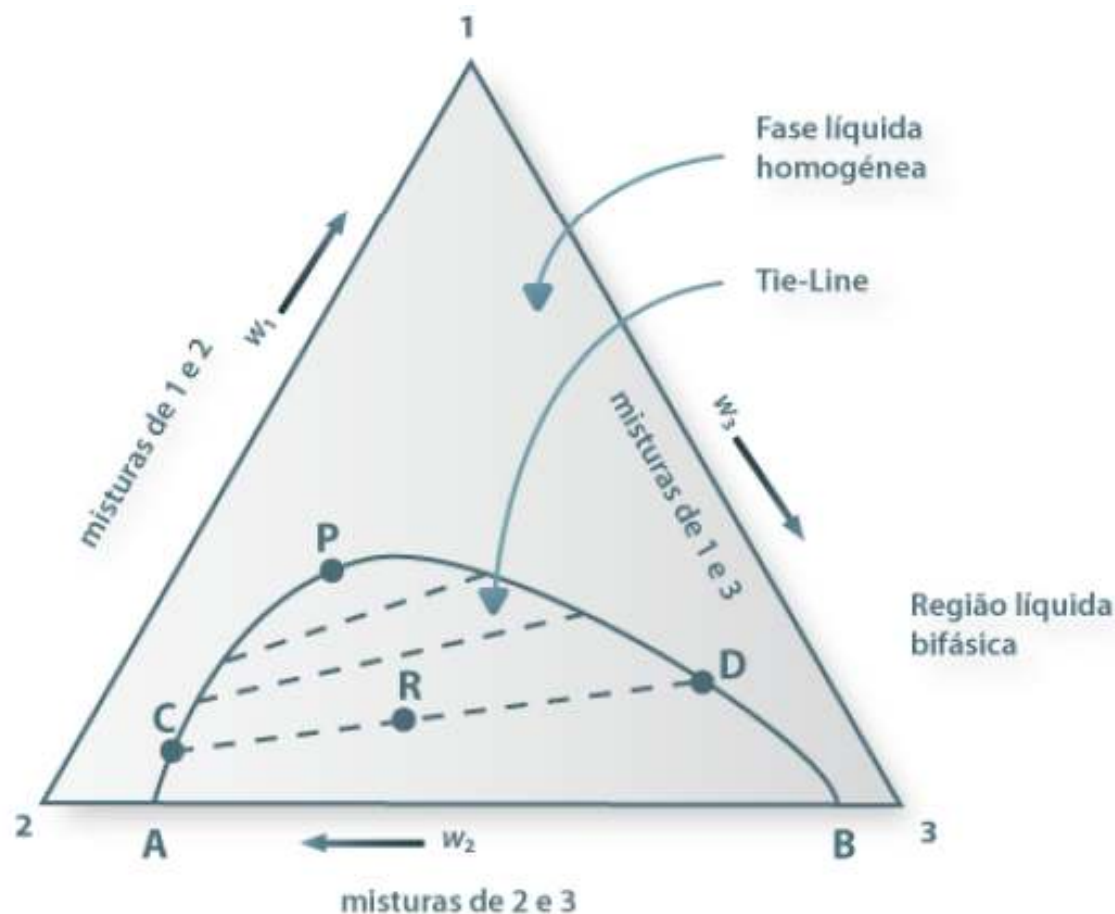


Aos vértices do triângulo fazem-se corresponder os componentes puros da mistura ternária. Qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa, assim, uma mistura binária, enquanto os pontos no interior do triângulo representam misturas dos três componentes,

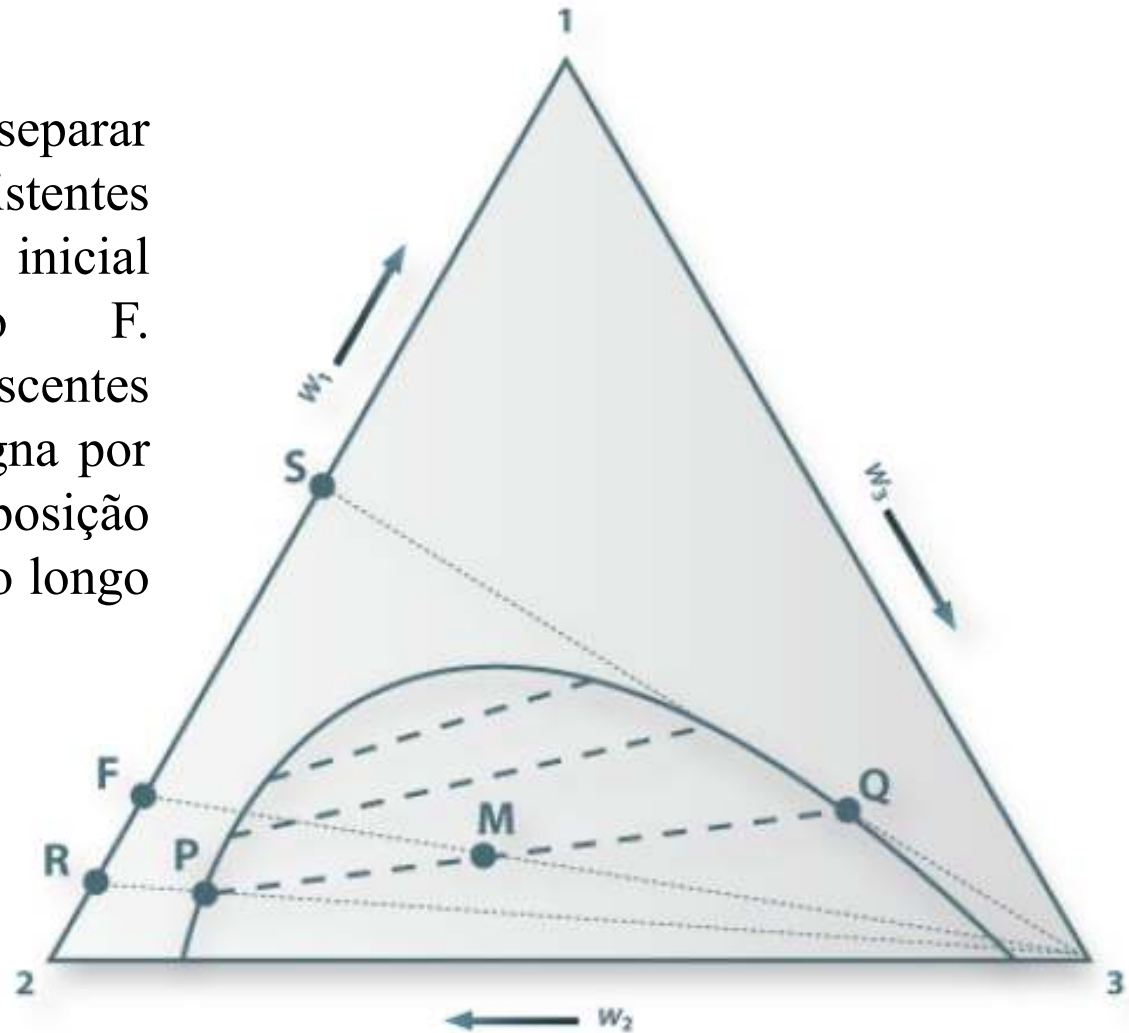


Triângulo equilátero utilizado na representação das variáveis de composição em sistemas ternários. A altura h é $h=a+b+c$, pelo que x_1 (ou w_1) $=a/h$, x_2 (ou w_2) $=b/h$ e x_3 (ou

Vamos agora ver como se interpretam geometricamente os diagramas de fases ternários onde os três componentes (1, 2 e 3) do sistema são líquidos à temperatura e à pressão consideradas. Se dois dos componentes forem parcialmente miscíveis, o diagrama representativo das diversas composições apresentará o aspecto ilustrado na Figura abaixo.



Admitamos que pretendamos separar as substâncias líquidas 1 e 2 existentes numa mistura (binária) inicial representada pelo ponto F. Adicionando quantidades crescentes de componente 3 (que se designa por solvente) à mistura F a composição global do sistema mover-se-á ao longo da reta [FM3].



Por adição de quantidade adequada do componente 3, a composição global do sistema (ternário) passa a ser representada pelo ponto M. Neste ponto o sistema é heterogêneo, separando-se em duas fases cujas composições são dadas pelos pontos P e Q.

Exemplo de algoritmo para calculos envolvendo ELL.



$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \quad (70)$$

$$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha = x_2^\beta \gamma_2^\beta \quad (71)$$

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1 \quad (72)$$

$$x_1^\beta + x_2^\beta = 1 \quad (73)$$

- 1- Chutar um valor para x_1^α ou x_1^β .
 - 2- Com a Eq 70, calcular o outro valor (x_1^α ou x_1^β).
 - 3- Com x_1^α , calcular x_2^α pela Eq 72.
 - 4- Com x_2^α , calcular x_1^β na Eq 71.
 - 5- Com x_2^β , calcular x_1^β na Eq 73.
 - 6- Comparar x_1^β calculado com o valor chutado.
- * Se a diferença for menor que a tolerância, esta é a solução;
- * Se a diferença for maior, repetir o procedimento.

Dificuldade: O Chute inicial de x_1^α ou x_1^β

Dica: Fazer uma tabela de $x_i \gamma_i$ versus x_i para procurar a região bifásica e ajudar na resolução das equações. Caso contrario haverá um numero muito grande de iterações.

NEM TODOS OS MODELOS DE G^E SÃO CAPAZES DE DESCREVER O ELL.

x_1^α	$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha$	$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha$
$\begin{matrix} \cdot \\ \text{a} \\ \cdot \end{matrix}$	$\begin{matrix} \cdot \\ = \\ \cdot \end{matrix}$	$\begin{matrix} \cdot \\ = \\ \cdot \end{matrix}$

Chute inicial

Região bifásica



O Equilíbrio Líquido/Líquido/Vapor - ELLV

As binodais do ELL podem interceptar a curva do ELV. **Isso faz aparecer o fenômeno do ELLV.**

No diagrama característico temperatura/composição, os pontos que representam os estados das 3 fases em equilíbrio estão sobre uma linha horizontal a T^* .

A T acima de T^* , o sistema pode exibir 1 fase líquida (β e α), ELV (dentro dos “envelopes”) e 1 fase vapor (V , acima dos envelopes).

A fase líquida β é dada pela composição a direita (D). A fase líquida α é dada pela composição a esquerda (C). O valor da composição do vapor pelo ponto E .

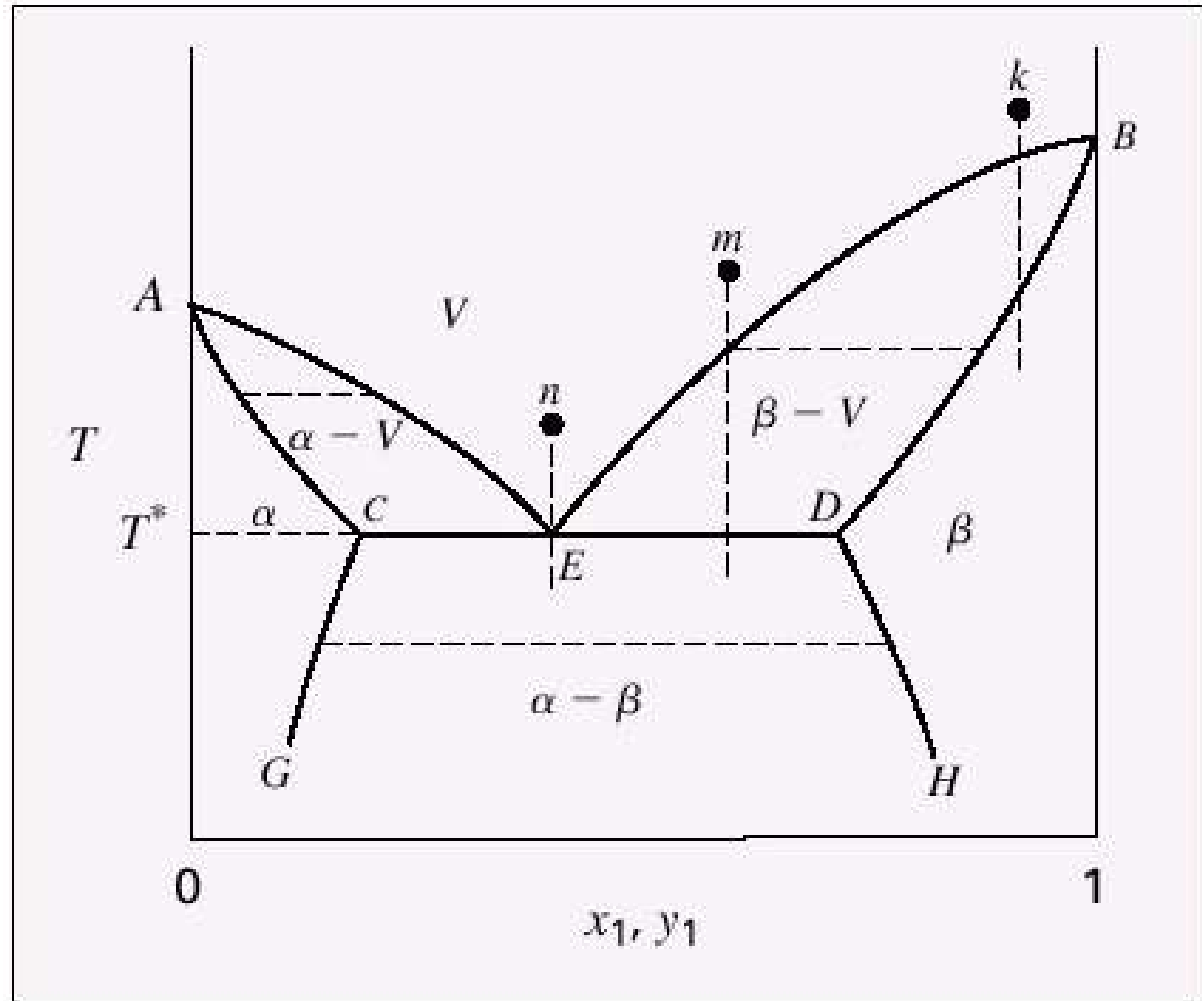


Diagrama Txy a P cte num sistema binário que tenha ELLV

Sistema binário

Na medida em que as pressões aumentam as 2 fases líquidas α e β tendem a se misturar.

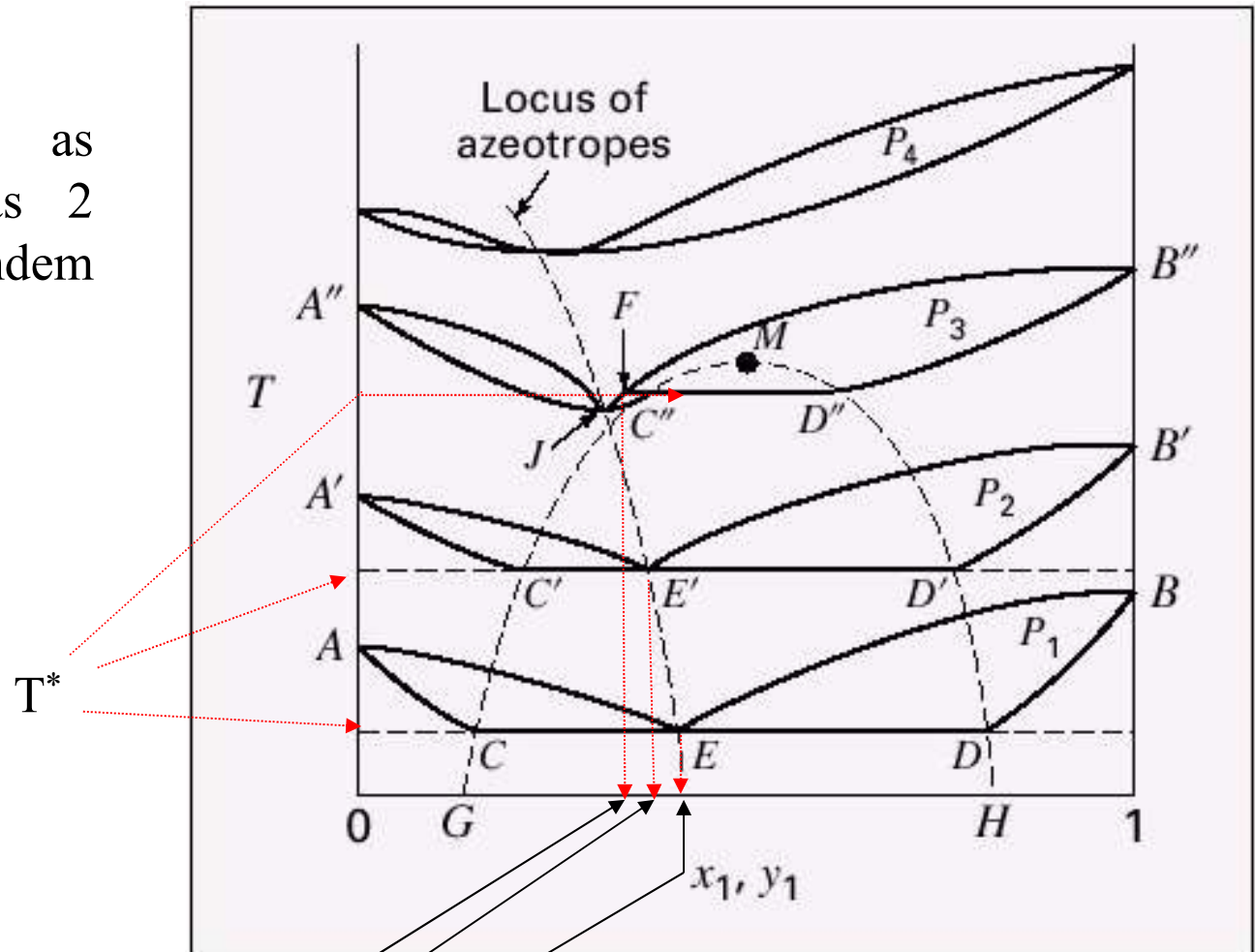


Diagrama Txy a varias pressões.

Sistema binário

y_1^*

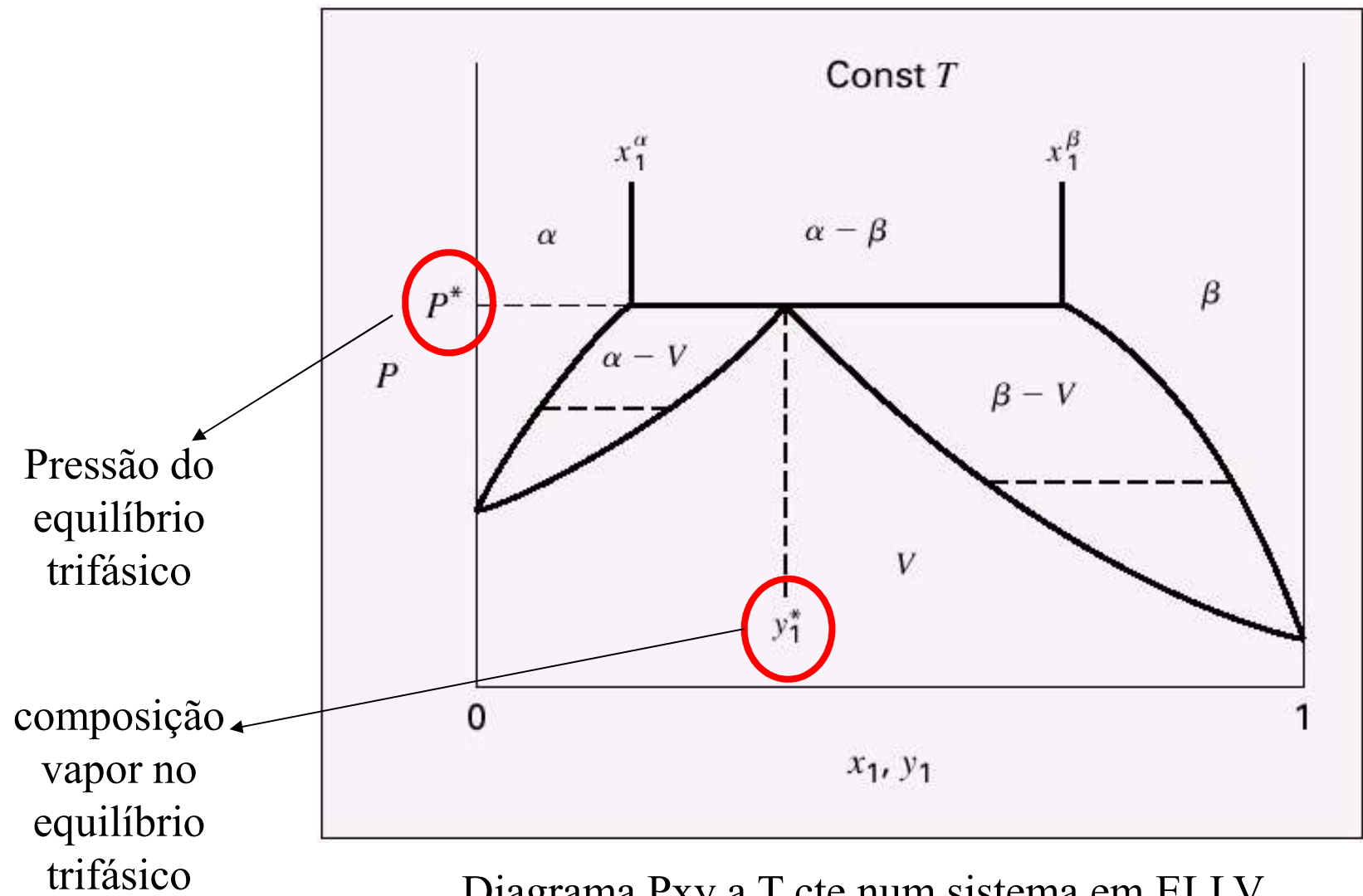


Diagrama Pxy a T cte num sistema em ELLV

Sistema binário

A baixa/moderada pressão, temos a Lei de Raoult Modificada para o ELLV:



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

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

$$\Phi_i = 1$$

Num binário, temos:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^* \quad (\text{A})$$

$$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^* \quad (\text{B})$$

$$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} = y_2^* P^* \quad (\text{C})$$

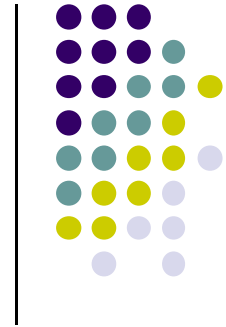
$$x_2^\beta \gamma_2^\beta P_2^{\text{sat}} = y_2^* P^* \quad (\text{D})$$

Vamos considerar as expressões para y_1^* e P^* :

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

No caso de 2 espécies que são **quase** imiscíveis:

$$x_1^\alpha \rightarrow 0 \quad \gamma_1^\alpha \rightarrow \gamma_1^\infty \quad x_1^\beta \rightarrow 1 \quad \gamma_1^\beta \rightarrow 1$$



$$(0)(\gamma_1^\infty) P_1^{\text{sat}} = P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^* \longrightarrow \gamma_1^\infty \rightarrow \infty$$

Analogamente para o componente 2:

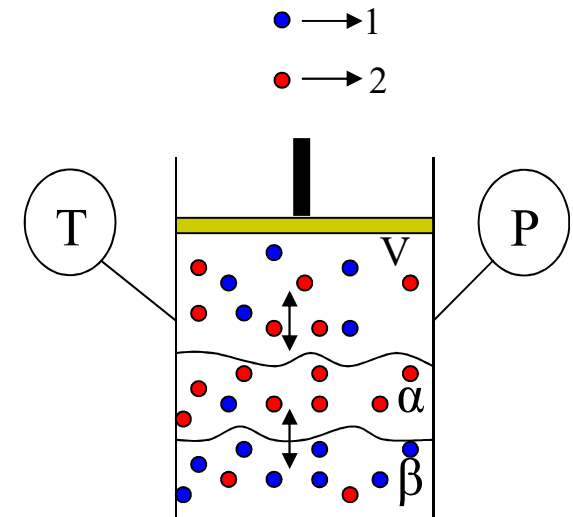
$$(0)(\gamma_2^\infty) P_2^{\text{sat}} = P_2^{\text{sat}} = y_2^* P^* \longrightarrow \gamma_2^\infty \rightarrow \infty$$

Somando as Eqs B e C para achar a P^* :

$$P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} \quad (74)$$

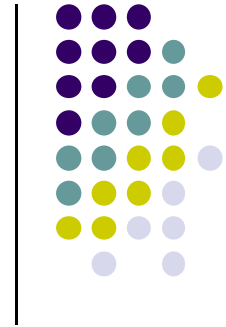
Por meio da Eq B achamos y_1^* :

$$y_1^* = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}}}{P^*} \quad (75)$$



No caso de 2 espécies que **são** imiscíveis:

$$x_2^\alpha = 1 \quad \gamma_2^\alpha = 1 \quad x_1^\beta = 1 \quad \gamma_1^\beta = 1$$



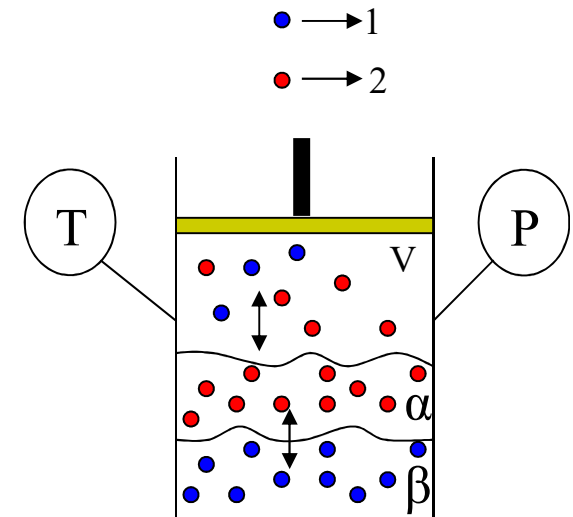
Assim, para a P^* , temos pela Eq 74:

$$P^* = P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}} \quad (76)$$

Substituindo a Eq. 76 na Eq. 75:

LEMBRANDO QUE: $x_1^\beta = 1 \quad \gamma_1^\beta = 1$

$$y_1^* = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}} \quad (77)$$

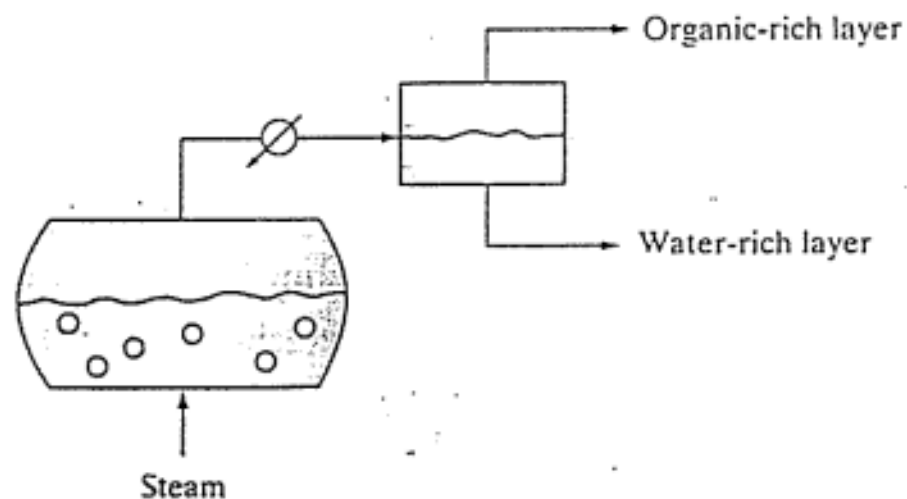




É desejável recuperar e reutilizar terebintina que tem sido utilizada como removedor de tinta. Terebintina pode ser considerada insolúvel em água e a terebintina contém traços de pigmentos de tinta essencialmente não voláteis e outras impurezas. O vapor é injetado para dentro de um recipiente que contém a mistura e a temperatura no recipiente é mantida a 100°C , removendo o vapor que se forma. Assumindo que o equilíbrio é mantido no recipiente, quantos kg de terebintina são obtidos para cada quilograma de vapor condensado?

O peso molecular da terebintina é de 140 e a sua pressão de vapor a 100°C é 0,177 bar.

O peso molecular da água é de 18 e a sua pressão de vapor a 100°C é 1,013 bar.



SOLUÇÃO:

2 espécies imiscíveis: terebintina(1)
água(2)



$$P^* = P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}$$

$$P^* = 1,013 + 0,177 = 1,190 \text{ bar}$$

$$y_1^* = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}}$$

Terebintina

$$y_1^* = \frac{0,177}{1,013 + 0,177} = 0,149 = 0,149 \text{ mol} \cdot 140 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 20,86 \text{ g}$$

Água

$$y_2^* = 1 - 0,149 = 0,851 \text{ mol} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 15,33 \text{ g}$$

1,36 kg de terebintina são obtidos para cada quilograma de vapor condensado