

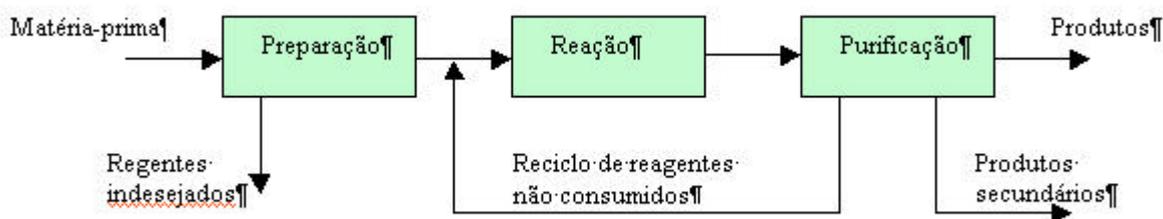
Capítulo 1: Introdução e Revisão de Conceitos Básicos

O problema do equilíbrio de fases:

Vivemos num mundo cheio de misturas de diferentes substâncias: o ar que respiramos, a comida que ingerimos, o combustível que usamos para transporte, etc. Nas atividades diárias de nossa vida, efetuamos uma série de ações que incluem a transferência de substâncias de uma mistura a outra: quando respiramos, o oxigênio do ar dissolve no sangue, e o CO_2 deixa o sangue e passa para o ar; no tradicional cafezinho, uma série de materiais solúveis em água são extraídos do pó de café. Em cada uma dessas experiências existe uma transferência de massa de uma fase à outra. Isto só acontece porque, quando duas fases são colocadas em contato, elas tendem a trocar seus componentes até que a composição de cada fase atinja um valor constante. Quando isto acontece, dizemos que foi atingido o estado de equilíbrio. A composição de equilíbrio de cada fase pode ser muito diferente, e é esta diferença que nos permite separar misturas por extração, destilação e outras operações de contato de fases. Estas composições de equilíbrio dependem de muitas variáveis, temperatura, pressão, natureza química e concentração inicial das substâncias na mistura. A termodinâmica do equilíbrio de fases procura estabelecer relações entre essas propriedades.

Equilíbrio de fases é então um tópico de fundamental importância para várias ciências, tanto físicas quanto biológicas; para a engenharia química é de especial interesse, já que a maior parte das operações de manufatura de produtos químicos é de contato entre fases. Extração, destilação, absorção, adsorção, lixiviação, são essenciais para a indústria química, e estão baseadas, pelo menos em parte, no equilíbrio de fases.

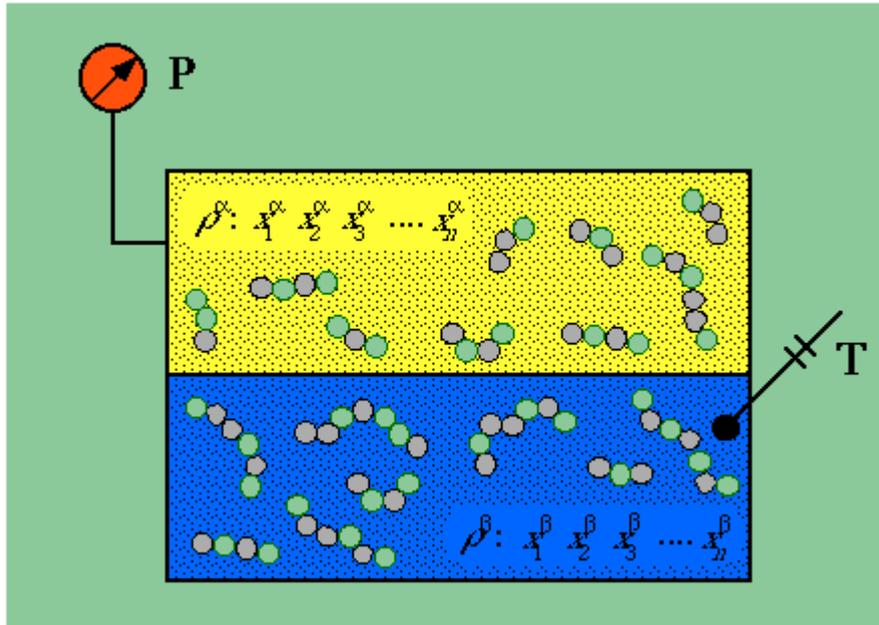
Na figura 1 podemos apreciar por que as operações de separação são tão importantes:



Se bem a parte central é a reação química, antes dela os reagentes devem ser preparados; freqüentemente é necessário separar os reagentes desejados daqueles que não são necessários ou que podem interferir na reação. Nos produtos, o produto principal deve ser separado dos secundários, e já que raramente uma reação é completa, os reagentes não consumidos devem ser separados também, para serem reciclados ao reator. Numa escala industrial, quase 50% dos investimentos numa planta química vão para as operações de separação.

O tipo de problema que a termodinâmica do equilíbrio de fases tenta resolver é exemplificado na figura 2. Nesta figura, α e β são duas fases homogêneas diferentes em equilíbrio, entendendo por fase homogênea em equilíbrio uma região do espaço onde as propriedades intensivas, isto é, aquelas que não dependem da massa, tamanho ou forma da fase, são uniformes. Efeitos tais como campos gravitacionais,

elétricos ou magnéticos, assim como efeitos de superfície são desprezados. Propriedades intensivas importantes no equilíbrio de fases são pressão, temperatura, densidade e composição (geralmente expressa como fração molar). Dadas algumas destas propriedades, queremos prever as restantes.



Se, por exemplo, a temperatura T e as frações molares $x_1^\alpha, x_2^\alpha \dots$ da fase α são conhecidas, o objetivo é encontrar as frações molares $x_1^\beta, x_2^\beta \dots$ da fase β e a pressão P . Outras combinações de quantidades conhecidas e desconhecidas também são possíveis.

O número de propriedades intensivas que devem ser conhecidas para poder encontrar as restantes, e que define o estado de equilíbrio de um sistema é dado pela regra das fases de Gibbs, que, na ausência de reação química, pode ser expressa como:

$$\text{Propriedades intensivas independentes} = \text{componentes} - \text{fases} + 2$$

Por exemplo, para um sistema de dois componentes e duas fases, o número de variáveis necessárias é 2. Nesse sistema, as variáveis de interesse geralmente são x_1^α, x_1^β, P e T . Duas dessas variáveis, quaisquer duas, devem ser especificadas antes que as outras possam ser encontradas. Como a soma das frações molares deve ser igual à unidade, x_2^α e x_2^β não são variáveis independentes.

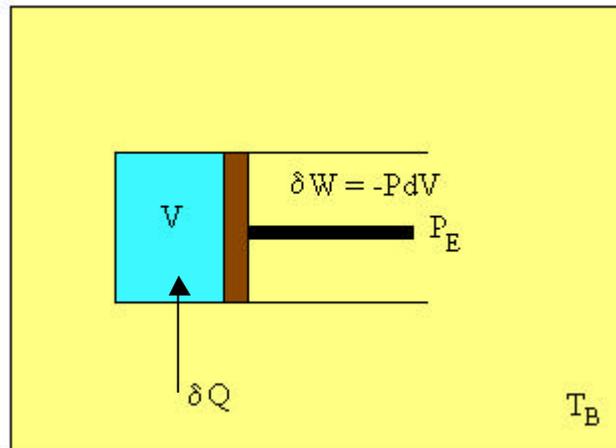
Antes de partir para a resolução do problema do equilíbrio de fases, será apresentada uma breve revisão da termodinâmica clássica.

Sistemas homogêneos fechados:

Um sistema homogêneo fechado é aquele sistema homogêneo (cujas propriedades intensivas são uniformes) que não pode trocar matéria com as vizinhanças, podendo, no entanto, trocar energia, na forma de calor ou trabalho. Deste modo, o número de moles dentro do sistema será constante, ou $dn_i = 0$ ($i = 1, \dots, m$).

Representemos um sistema fechado como uma porção do espaço que pode trocar energia com as vizinhanças, considerando as vizinhanças como dois corpos separados:

- um banho térmico a temperatura constante T_B , com o qual o sistema está em contato térmico
- um corpo externo a pressão constante P_E , com o qual o sistema está em contato volumétrico através de um êmbolo-pistão termicamente isolado



Para esse sistema, podemos escrever a 1° e 2° leis da termodinâmica:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.1)$$

"a mudança na energia interna é igual à diferença entre o calor fornecido ou retirado e o trabalho realizado por ou sobre o sistema"

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2)$$

"a mudança na entropia é maior ou igual ao calor fornecido ou retirado do sistema dividido pela temperatura"

A 1° lei é uma generalização da lei de conservação da energia, e introduz uma nova propriedade, a energia interna U . A energia interna é a forma na qual o sistema armazena energia, que lhe for fornecida ou retirada através das funções calor e trabalho. Calor e trabalho são formas de energia em trânsito, não armazenáveis, e que só fazem sentido nos limites do sistema e no momento da mudança. A energia interna, pelo contrário, é uma função de estado, quer dizer, depende apenas dos estados de equilíbrio inicial e final do sistema.

Estado de equilíbrio é aquele no qual o sistema não apresenta uma tendência espontânea à mudança, e o passo do sistema de um estado de equilíbrio inicial a um outro final é chamado de processo, podendo ser reversível ou irreversível.

Processo reversível é aquele no qual o sistema é mantido num estado de equilíbrio virtual durante todo o processo. Isto requer que a força motriz do processo (o potencial, ou a função potencial) seja

infinitesimal, de modo que a direção do processo possa ser invertida a qualquer momento, por um aumento ou uma diminuição infinitesimal da função potencial.

Processos irreversíveis são todos os processos reais que acontecem naturalmente, e que não são passíveis de uma inversão no seu sentido. O rio que desce pela montanha não costuma subir de volta. Podemos considerar o processo reversível como um limite ideal a ser aproximado, mas nunca atingido. O sinal de desigualdade na 2ª lei da termodinâmica refere-se, precisamente, aos processos irreversíveis.

A 2ª lei introduz também uma nova função de estado: a entropia S . A entropia aparece quando se analisa a troca de calor entre um sistema e as vizinhanças num processo reversível, de modo que $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$. Quando o processo é irreversível $\delta Q \neq TdS$, e o sinal de desigualdade se aplica.

Juntando a 1ª e 2ª leis,

$$\boxed{dU \leq T_B dS - P_E dV} \quad (1.3)$$

Se o processo é reversível, $T_B = T$ e $P_E = P$, a temperatura e a pressão do sistema,

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad (1.4)$$

onde TdS é o calor reversível δQ_{rev} , e PdV é o trabalho reversível δW_{rev} . Se o processo é irreversível,

$$dU < T_B dS - P_E dV \quad (1.5)$$

e $P_E \neq P$, $T_B \neq T$.

No entanto, como a energia interna é função de estado, a equação (1.4) pode ser aplicada tanto aos processos reversíveis quanto aos irreversíveis, só que no último caso, os termos TdS e PdV não podem ser identificados com calor ou trabalho.

Para obter a variação finita de uma propriedade termodinâmica durante um processo entre um estado de equilíbrio 1 e um estado de equilíbrio 2, uma equação como a (1.4) deve ser integrada sobre uma trajetória reversível, para poder usar as propriedades do sistema, que são uniformes nos estados de equilíbrio inicial e final.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1.6)$$

Já que U é uma função de estado, este resultado é independente da trajetória de integração, e é também independente do processo ser reversível ou irreversível; requer apenas que os estados inicial e final sejam estados de equilíbrio. Esta é a essência da termodinâmica reversível, onde se pode substituir uma trajetória irreversível real, usualmente de difícil descrição exata, por uma trajetória convenientemente reversível.

A equação (1.4) representa também uma relação termodinâmica fundamental. Se U é considerada uma função de duas variáveis, S e V , e se essa função U é conhecida, então todas as outras propriedades termodinâmicas podem ser obtidas por manipulação matemática. Por exemplo,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

e podemos chamar U, S, V de um grupo fundamental. Um outro aspecto importante é que U é uma função de potencial, quer dizer, é uma força motriz para um processo. Se rescrevemos a equação (1.3) com a restrição de volume e entropia constantes,

$$dU_{S,V} \leq 0 \tag{1.7}$$

Segundo a equação (1.7), a S e V constantes, U tende a um mínimo num processo irreversível e permanece constante num processo reversível. Já que todos os processos tendem naturalmente a um estado de equilíbrio, pode-se dizer que uma aproximação ao equilíbrio a S e V constantes é acompanhado por uma diminuição em U . A equação (1.7) nos fornece, então, um critério de equilíbrio para um sistema fechado.

Outras funções de potencial para sistemas fechados e outros grupos fundamentais podem ser obtidos usando diferentes pares das variáveis P, T, S e V como variáveis independentes na equação (1.4). O uso de transformadas de Legendre permite usar outros três pares de variáveis e manter as propriedades de uma equação fundamental.

Se pretendemos trocar os papéis das variáveis V e P na equação (1.4), de modo que P seja uma das variáveis independentes, definimos uma nova função, H , como sendo U mais o produto das quantidades a serem trocadas:

$$H = U + PV \tag{1.8}$$

onde H , a entalpia, é também uma função de estado, já que foi definida em termos de funções de estado. Derivando a equação (1.8) temos:

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \tag{1.9}$$

onde as variáveis independentes são agora S e P , formando um novo grupo fundamental: H, S, P . A entalpia H também é uma função de potencial: se restringimos as condições a S e P constantes, a equação (1.9) vira:

$$dH_{S,P} \leq 0 \tag{1.10}$$

Exatamente da mesma forma, se as variáveis de interesse são T e V, definimos a energia livre de Helmholtz:

$$A = U - TS \quad (1.11)$$

que resulta em:

$$\boxed{dA = -SdT - PdV} \quad (1.12)$$

Agora T e V são as variáveis independentes, e A, T, V são um outro grupo fundamental: A é uma função de potencial a T e V constante:

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (1.13)$$

Finalmente, trocando T, S e V na equação (1.4), de modo a usar T e P como variáveis independentes, definimos a energia livre de Gibbs:

$$G = U - TS \quad (1.14)$$

que resulta em:

$$\boxed{dG = -SdT + VdP} \quad (1.15)$$

e

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (1.16)$$

Na tabela 1 aparece um resumo das quatro equações fundamentais, o papel das quatro funções de estado U, H, A e G, como funções de potencial, um conjunto de equações conhecidas como relações de Maxwell e um conjunto de identidades que resultam das equações fundamentais. As relações de Maxwell são particularmente importantes, já que permitem relacionar as derivadas das propriedades, algumas difíceis de integrar, com outras, mais fáceis.

Tabela 1
Relações Termodinâmicas Importantes para um Sistema
Homogêneo Fechado

Definições de H, A e G

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ A &= U - TS \\ G &= U + PV - TS = H - TS = A + PV \end{aligned}$$

Equações Fundamentais

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & dA &= -SdT - PdV \\ dH &= TdS + VdP & dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

Funções de Potencial

$$\begin{aligned} dU_{S,V} &\leq 0 & dA_{T,V} &\leq 0 \\ dH_{S,P} &\leq 0 & dG_{T,P} &\leq 0 \end{aligned}$$

Relações de Maxwell

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \end{aligned}$$

Identidades

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Capacidades caloríficas e coeficientes de expansão e compressibilidade

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= C_v & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_v}{T} & \alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P &= C_p & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P &= \frac{C_p}{T} & \beta &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{aligned}$$

Sistemas homogêneos abertos:

Um sistema homogêneo aberto é aquele que, além de poder trocar energia na forma de calor e trabalho com as vizinhanças, pode também trocar matéria. Consideremos como as leis da termodinâmica se aplicam a um tal sistema.

Para um sistema fechado, consideramos U como sendo função de apenas duas variáveis, S e V , isto é:

$$U = U(S, V) \quad (1.17)$$

No entanto, num sistema aberto, existem outras variáveis adicionais, o número de moles dos vários componentes do sistema:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.18)$$

onde m é o número de componentes. O diferencial total é:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (1.19)$$

onde n_i refere-se a todos os números de moles e n_j a todos os números de moles com exceção do i -ésimo. As duas primeiras derivadas referem-se ao sistema fechado, e aparecem na tabela 1. O último termo pode ser rescrito, definindo uma nova função $\boldsymbol{\mu}$ como:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (1.20)$$

Desta maneira, a equação (1.19) pode ser rescrita:

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i} \quad (1.21)$$

que é uma equação fundamental para um sistema aberto, do mesmo modo que a equação (1.4) para um sistema fechado. A função $\boldsymbol{\mu}$ é uma propriedade intensiva, que depende da temperatura, pressão e composição do sistema. Mais importante ainda, é uma função de potencial, mas um potencial mássico, do mesmo modo que T é um potencial térmico e P é um potencial mecânico.

Usando as definições de H , A e G , equações (1.8), (1.11) e (1.14) e substituindo na equação (1.21), podemos obter:

$$\boxed{dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i} \quad (1.22)$$

$$\boxed{dA = -SdT - VdP + \sum_i \mu_i dn_i} \tag{1.23}$$

$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i} \tag{1.24}$$

Da definição de m , equação (1.20), e das equações (1.21), (1.22), (1.23) e (1.24), segue-se que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \tag{1.25}$$

Temos então quatro expressões para m , cada uma sendo a derivada de uma propriedade extensiva em relação à quantidade do componente em questão, e cada uma envolvendo um grupo fundamental de variáveis. m é a energia livre de Gibbs parcial molar, mas não é a energia interna, entalpia ou energia livre de Helmholtz parcial molar, já que as variáveis T e P, escolhidas arbitrariamente na definição das quantidades molares parciais, são as variáveis fundamentais para a energia livre de Gibbs, mas não para a energia interna, entalpia ou energia livre de Helmholtz.

Sistemas heterogêneos fechados e o equilíbrio:

Um sistema heterogêneo fechado é composto de duas ou mais fases, considerando cada fase como um sistema homogêneo aberto dentro do sistema total fechado. Consideremos as condições nas quais um sistema deste tipo estará em equilíbrio em relação aos três processos de transferência de calor, deslocamento da fronteira e transferência de massa.

Já temos quatro critérios de equilíbrio com diferentes restrições para um sistema fechado, como dados pelas equações (1.7), (1.10), (1.13) e (1.16). No entanto, esses critérios estão em termos dos quatro potenciais termodinâmicos extensivos, U, H, A e G. Podemos obter critérios mais úteis em termos das quantidades intensivas T, P e m . Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema deve ser uniforme através de todas as fases. Se m é um potencial intensivo mássico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo. Isto foi provado por Gibbs em 1875, e o resultado para um sistema heterogêneo fechado em equilíbrio com relação aos processos mencionados é:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \tag{1.26}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \tag{1.27}$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \tag{1.28}$$

onde os sobrescritos representam as fases e os subscritos representam os componentes. Este conjunto de equações fornece os critérios básicos do equilíbrio de fases para sistemas heterogêneos fechados, que englobam todos os casos de equilíbrio de nosso interesse.

A equação de Gibbs-Duhem e a regra das fases:

Podemos caracterizar completamente o estado intensivo de cada fase de um sistema em estado de equilíbrio interno com $m + 2$ variáveis: a pressão, a temperatura e o potencial químico de cada um dos m componentes na fase. No entanto, nem todas essas variáveis são independentes; entretanto, a equação de Gibbs-Duhem nos diz como essas variáveis estão relacionadas.

Consideremos uma fase qualquer dentro do sistema heterogêneo fechado como se fosse um sistema homogêneo. A equação fundamental em termos de U é a equação (1.21):

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Podemos integrar esta equação de um estado de massa zero ($U = S = V = n_1 = \dots = n_m = 0$) até um estado de massa finita (U, S, V, n_1, \dots, n_m) a temperatura, pressão e composição constante:

$$\int_0^U dU = T \int_0^S dS - P \int_0^V dV + \sum_i \mu_i \int_0^{n_i} dn_i \quad (1.29)$$

que resulta em:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (1.30)$$

Se adicionamos uma pequena quantidade de fase com a mesma temperatura, pressão e composição, obtemos um aumento finito da fase, o que leva a um aumento finito dos coeficientes da equação (1.30). Isto se expressa derivando a equação (1.30) para obter uma expressão geral:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (1.31)$$

Substituindo a equação (1.21) no lugar de dU e cancelando os termos correspondentes:

$$\boxed{SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0} \quad (1.32)$$

que é a equação de Gibbs-Duhem. Esta equação é fundamental para a termodinâmica de soluções líquidas, e será amplamente utilizada mais adiante. Por enquanto devemos notar que esta equação introduz uma restrição na variação simultânea de T , P e μ para uma fase simples. Daqui, das $m + 2$ variáveis intensivas que podem ser usadas para caracterizar uma fase, apenas $m + 1$ são independentes. A restrição introduzida pela equação de Gibbs-Duhem faz com que uma das variáveis seja dependente. Portanto, diz-se que uma fase tem $m + 1$ graus de liberdade.

Se cada uma das fases do sistema está em equilíbrio, o número total de variáveis independentes é $\pi(m + 1)$, já que para cada fase há $(m + 1)$ graus de liberdade, aplicando Gibbs-Duhem a cada fase. Se o sistema heterogêneo como um todo está em estado de equilíbrio, então existem $(\pi - 1)(m + 2)$ relações de equilíbrio entre as $\pi(m + 1)$ variáveis, dadas pelas equações (1.26), (1.27) e (1.28). Então o número de graus de liberdade, que é o número de variáveis intensivas menos o número de relações ou restrições, é:

$$F = \pi(m + 1) - (\pi - 1)(m + 2)$$

ou

$$F = m + 2 - \pi \tag{1.33}$$

Fugacidade, atividade e potencial químico:

Com a introdução do potencial químico por Gibbs, o problema do equilíbrio de fases foi completamente solucionado, numa base teórica. No entanto, o potencial químico é uma quantidade eminentemente abstrata, que não possui muita utilidade para cálculos práticos em engenharia química. Nosso objetivo deve ser relacionar o potencial químico com quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição. Para estabelecer essa relação, encontramos uma dificuldade aparente: não é possível calcular valores absolutos do potencial químico, mas apenas variações, que acompanham qualquer mudança arbitrária nas variáveis independentes. Isto se deve ao fato que as relações entre potencial químico e variáveis independentes estão na forma de equações diferenciais, que ao serem integradas dão origem às diferenças. Vejamos um exemplo: para uma substância pura i , a aplicação da equação de Gibbs-Duhem dá:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \tag{1.34}$$

onde s_i e v_i são a entropia e o volume molares. Integrando desde algum estado de referência (T°, P°) até um estado qualquer (T, P) :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^\circ, P^\circ) - \int_{T^\circ}^T s_i dT + \int_{P^\circ}^P v_i dP \tag{1.35}$$

Nesta equação as duas integrais podem ser avaliadas a partir de dados térmicos e volumétricos ao longo do intervalo de temperatura e pressão entre T° e T , e entre P° e P . Mas o potencial químico $\mu_i(T^\circ, P^\circ)$ é desconhecido. Daqui que o potencial químico num estado qualquer (T, P) pode ser expresso apenas relativo ao seu valor num estado arbitrário de referência (T°, P°) . Nossa inabilidade para computar valores absolutos do potencial químico introduz os estados de referência, comumente chamados de estados padrão ("standard states"). Os estados de referência introduzem uma constante nas nossas equações, mas o valor dessa constante não precisa ser conhecido, já que ao calcular a variação do potencial químico para o sistema, será cancelada.

Para realizar cálculos úteis, é desejável expressar o potencial químico em termos de uma função auxiliar que possa ser facilmente identificada com a realidade física. Esta função auxiliar foi desenvolvida

por Lewis, e é conhecida como *fugacidade*. Lewis considerou primeiro o potencial químico para um gás ideal puro, e depois generalizou seus resultados para todos os sistemas.

Da equação (1.34) pode-se ver que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i \quad (1.36)$$

Substituindo v_i pela equação dos gases ideais:

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (1.37)$$

e integrando a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{P}{P^o} \quad (1.38)$$

A equação (1.38) diz que, para um gás ideal, a variação do potencial químico num processo isotérmico de P^o até P , é igual ao produto de RT pelo logaritmo da razão das pressões P^o/P . Ou seja, a temperatura constante, a variação da quantidade termodinâmica abstrata m é uma simples função logarítmica de uma quantidade fisicamente real e facilmente mensurável, a pressão. No entanto, vale lembrar que a equação (1.38) é válida apenas para um gás ideal puro. Para generalizar este resultado, Lewis definiu uma função f chamada de fugacidade, de modo tal que, para um processo isotérmico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou misturado, ideal ou não ideal, a variação do potencial químico é:

$$\boxed{\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}} \quad (1.39)$$

Um ou outro, m^o ou f_i^o , é arbitrário, mas não podem ser escolhidos independentemente; quando um é escolhido, o outro é fixo.

Para um gás ideal puro, a fugacidade é igual à pressão, e para um componente i numa mistura de gases ideais, é igual à pressão parcial $y_i P$, onde y_i é a fração molar do componente i na mistura gasosa. Já que todos os sistemas, puros ou misturas, aproximam-se do comportamento de gás ideal a pressões muito baixas, a definição de fugacidade é completada pelo limite:

$$\frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad \text{quando } P \rightarrow 0 \quad (1.40)$$

Lewis designou a razão f/P^o como *atividade*, denotada pelo símbolo 'a'. A atividade de uma substância nos dá uma indicação de quão "ativa" ela é em relação ao seu estado de referência, já que dá uma medida da diferença entre o seu potencial químico no estado de interesse e no seu estado de referência. Como a equação (1.39) foi obtida para um processo isotérmico, a temperatura do estado de

referência deve ser a mesma no estado de interesse; no entanto, as pressões e composições dos dois estados não precisam ser (e freqüentemente não são) iguais.

A fugacidade é, então, uma "pressão corrigida", onde essas correções são devidas às não idealidades dos sistemas reais. O gás ideal não é apenas um caso limite para conveniência termodinâmica, mas corresponde a um modelo físico muito bem desenvolvido e baseado na teoria cinética da matéria.

Outra forma, inteiramente equivalente, de abordar a definição de fugacidade é analisar a relação da energia livre de Gibbs com a temperatura e a pressão:

$$dg_i = -s_i dT + v_i dP \quad (1.41)$$

e com a restrição a temperatura constante:

$$dg_i = v_i dP \quad (1.42)$$

Para um gás ideal:

$$dg_i^{\text{id}} = \frac{RT}{P} dP \quad (1.43)$$

ou

$$dg_i^{\text{id}} = RT d \ln P \quad (1.44)$$

que é uma relação extremamente simples e conveniente para relacionar o efeito da pressão sobre a energia livre de Gibbs. Infelizmente, é válida apenas para um gás ideal; no entanto, se a pressão P é substituída por uma "pressão corrigida", que leve em conta os desvios do comportamento de gás ideal, (1.44) pode ser aplicada a qualquer substância. Esta pressão corrigida não é outra coisa que a fugacidade, definida de modo tal que faça (1.44) universalmente válida:

$$\boxed{dg_i = RT d \ln f_i} \quad (1.45)$$

A fugacidade fornece uma transformação muito conveniente da equação fundamental do equilíbrio de fases, a igualdade entre os potenciais químicos das fases, equações (1.28). Para as fases α e β , respectivamente, a equação (1.39) vira:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\circ\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\circ\alpha}} \quad (1.46)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\circ\beta}} \quad (1.47)$$

Substituindo (1.46) e (1.47) nas relações de equilíbrio (1.28):

$$\mu_i^{o\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{o\alpha}} = \mu_i^{o\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{o\beta}} \quad (1.48)$$

Consideremos agora dois casos. Primeiro, suponhamos que o estado de referência das duas fases é o mesmo, isto é:

$$\mu_i^{o\alpha} = \mu_i^{o\beta} \quad (1.49)$$

e

$$f_i^{o\alpha} = f_i^{o\beta} \quad (1.50)$$

Esse conjunto de equações proporciona uma nova forma do critério de equilíbrio de fases em termos das fugacidades das fases no lugar dos potenciais químicos:

$$\boxed{f_i^\alpha = f_i^\beta} \quad (1.51)$$

Segundo, suponhamos que o estado de referência para as duas fases tenha a mesma temperatura mas não a mesma pressão nem composição. Nesse caso, relacionando os dois estados de referência através da equação (1.39):

$$\mu_i^{o\alpha} - \mu_i^{o\beta} = RT \ln \frac{f_i^{o\alpha}}{f_i^{o\beta}} \quad (1.52)$$

e substituindo (1.52) em (1.48), temos de novo a equação (1.51):

$$\boxed{f_i^\alpha = f_i^\beta}$$

A equação (1.51) nos diz que a condição de equilíbrio em termos de potenciais químicos pode ser substituída, sem perda de generalidade, por uma relação idêntica em termos de fugacidades. A equação (1.51) é exatamente análoga à equação (1.28), e, de um ponto de vista estritamente termodinâmico, tanto faz usar uma quanto a outra; entretanto, de um ponto de vista prático, uma equação com fugacidades é preferível a uma contendo potenciais químicos. Daqui para frente, este será o único critério de equilíbrio.

Nosso problema daqui para frente, e o objetivo deste curso, será estabelecer relações entre a fugacidade de um componente e as quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição. Um exemplo simplificado deste trabalho é o estabelecimento da conhecida lei de Raoult.

Consideremos a distribuição de equilíbrio de um componente numa mistura binária entre as fases líquida e vapor. Procuramos uma relação simples que descreva a relação da fração molar na fase líquida x , com a fração molar na fase vapor y . Para o componente 1, a condição de equilíbrio nos diz:

$$f_1^V = f_1^L \quad (1.53)$$

Para relacionar as fugacidades com as frações molares, começamos com duas suposições, uma para cada fase:

- Suposição 1. A fugacidade f_1^V , a pressão e temperatura constantes, é proporcional à fração molar y_1 :

$$f_1^V = y_1 f_{1\text{puro}}^V \quad (1.54)$$

onde $f_{1\text{puro}}^V$ é a fugacidade do componente 1 puro no estado de vapor, à mesma temperatura e pressão da mistura.

- Suposição 2. A fugacidade f_1^L , a pressão e temperatura constantes, é proporcional à fração molar x_1 :

$$f_1^L = x_1 f_{1\text{puro}}^L \quad (1.55)$$

onde $f_{1\text{puro}}^L$ é a fugacidade do componente 1 puro no estado de líquido, à mesma temperatura e pressão da mistura.

As suposições 1 e 2 equivalem a dizer que tanto a fase vapor quanto a líquida tem comportamento de solução ideal. Essas suposições são válidas apenas para condições muito limitadas, mas para misturas com componentes semelhantes (p.e., benzeno-tolueno) são aproximações razoáveis.

Substituindo (1.54) e (1.55) em (1.53), a relação de equilíbrio vira:

$$\boxed{y_1 f_{1\text{puro}}^V = x_1 f_{1\text{puro}}^L} \quad (1.56)$$

que é uma relação tipo solução ideal, usando apenas frações molares e fugacidades de componentes puros. Esta relação pode ainda ser simplificada por outras duas suposições.

- Suposição 3. O componente 1 vapor puro à mesma pressão e temperatura da mistura é um gás ideal. Portanto:

$$f_{1\text{puro}}^V = P \quad (1.57)$$

- Suposição 4. Os efeitos da pressão sobre a fugacidade da fase líquida são desprezíveis a pressões moderadas. Portanto, o vapor em equilíbrio com o componente 1 líquido puro à mesma temperatura T da mistura é um gás ideal:

$$f_{1\text{puro}}^L = P_1^{\text{sat}} \quad (1.58)$$

onde P_1^{sat} é a pressão de vapor do componente 1 líquido puro à temperatura T.

Substituindo (1.57) e (1.58) em (1.56), obtemos uma nova relação de equilíbrio:

$$\boxed{y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}}} \quad (1.59)$$

que é a expressão conhecida como lei de Raoult. Esta é uma equação de utilidade muito limitada, devido às suposições altamente simplificatórias que foram introduzidas, mas a sua derivação ilustra o procedimento geral mediante o qual, as equações em variáveis termodinâmicas abstratas podem ser traduzidas em equações fisicamente significativas.

Problemas:

- 1) Demonstre as relações de Maxwell da tabela 1.
- 2) Demonstre as identidades da tabela 1.
- 3) O coeficiente de expansão volumétrica α do mercúrio a 0°C é $18 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. O coeficiente de compressibilidade β é $5.32 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. Se o mercúrio for aquecido de 0°C até 1°C num sistema a volume constante, qual será o ΔP do sistema?
- 4) Encontre expressões para $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ e $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ para um gás cujo comportamento pode ser descrito pela equação de estado

$$P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$$

Encontre também as expressões para ΔS , ΔU , ΔH , ΔA e ΔG para um processo isotérmico.

- 5) Prove as seguintes identidades

$$\text{a) } -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P}\beta$$

$$\text{b) } TdS = C_PdT - \alpha VTdP$$

$$\text{c) } TdS = C_VdT + \frac{T\alpha}{\beta}dV$$

$$\text{d) } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = -C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

- 6) Demostre que $dS = \frac{\lambda}{\lambda-1}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{1}{\lambda-1}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$, onde $\lambda = \frac{C_P}{C_V}$