

Capítulo 2: Propriedades Termodinâmicas a partir de Dados Volumétricos

Para qualquer substância, pura ou numa mistura, todas as propriedades termodinâmicas de interesse no equilíbrio de fase podem ser calculadas a partir de dados térmicos ou volumétricos. Para uma dada fase, os dados térmicos (calor específico) fornecem informações sobre como algumas propriedades variam com a temperatura, enquanto os dados volumétricos fornecem informações sobre como algumas propriedades variam com a pressão ou a densidade, a temperatura constante. Quando ocorre uma mudança de fase, termos térmicos e volumétricos adicionais são necessários para caracterizar a mudança. Neste capítulo, será dada uma maior ênfase à influência dos dados volumétricos sobre as propriedades termodinâmicas.

A função termodinâmica de interesse fundamental no equilíbrio de fase, como foi visto no capítulo anterior, é a fugacidade, que está diretamente relacionada ao potencial químico; no entanto, o potencial químico está diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs, que, pela sua vez, é definida pela entalpia e a entropia. Portanto, um bom ponto de partida para a discussão do cálculo de fugacidade com dados volumétricos é a questão de como a entalpia e a entropia estão relacionadas à pressão, a temperatura e composição constante. Por outro lado, o potencial químico também está diretamente relacionado com a energia livre de Helmholtz, definida em termos de energia interna e entropia, em cujo caso o ponto de partida seria como estas duas funções estão relacionadas ao volume, a temperatura e composição constante. As respostas a estas questões podem ser facilmente encontradas usando as relações de Maxwell, com as quais poderemos obter equações exatas para U , H , S , A e G , das quais poderemos derivar o potencial químico e a fugacidade.

Propriedades termodinâmicas com T e P como variáveis independentes:

Se consideramos uma mistura homogênea com composição constante, da regra das fases sabemos que são necessárias duas variáveis especificadas para definir o estado do sistema. Começaremos com o caso onde essas variáveis são a temperatura e a pressão.

A temperatura e composição constantes, podemos usar uma relação de Maxwell para obter o efeito da pressão sobre a entalpia e a entropia:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

de onde:

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_T} dP \quad (2.1)$$

e, a partir da definição de entalpia,

$$dH = VdP + TdS$$

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP \quad (2.2)$$

As equações (2.1) e (2.2) formam a base para a derivação das equações desejadas, expressões para U, H, S, A, G e μ_i em função da pressão, a temperatura e composição constante. Primeiro, encontram-se as expressões para H e S, e as outras propriedades vem das definições:

$$U = H - PV \quad (2.3)$$

$$A = H - PV - TS \quad (2.4)$$

$$G = H - TS \quad (2.5)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.6)$$

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (2.7)$$

Todas as integrações são feitas a temperatura e composição constante. Os resultados estão nas equações (2.8) a (2.14), com os símbolos:

h_i^0 = entalpia molar do componente puro i como gás ideal à temperatura T

s_i^0 = entropia molar do componente puro i como gás ideal à temperatura T e 1 bar

$\mu_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0$

$f_i^0 = 1$ bar

n_i = número de moles do componente i

n_T = número total de moles

$y_i = \frac{n_i}{n_T}$ fração molar do componente i

As propriedades extensivas designadas por letras maiúsculas representam propriedades totais para n_T moles, e portanto, não estão na base molar. Propriedades extensivas na base molar estão denotadas por letras minúsculas. A pressão está em bar.

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP + \sum_i n_i h_i^0 \quad (2.8)$$

$$S = \int_0^P \left[\frac{n_T R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - R \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i s_i^0 \quad (2.9)$$

$$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP + \sum_i n_i h_i^\circ - PV \quad (2.10)$$

$$A = \int_0^P \left[V - \frac{n_T RT}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P - PV + \sum_i n_i (h_i^\circ - Ts_i^\circ) \quad (2.11)$$

$$G = \int_0^P \left[V - \frac{n_T RT}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i (h_i^\circ - Ts_i^\circ) \quad (2.12)$$

$$\mu_i = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln y_i P + h_i^\circ - Ts_i^\circ \quad (2.13)$$

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.14)$$

Nas equações (2.13) e (2.14), a quantidade $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ é o volume molar parcial do componente i , e pode ser denotado por \bar{v}_i . A quantidade adimensional $\frac{\hat{f}_i}{y_i P}$ é chamada de coeficiente de fugacidade, e pode ser denotado por $\hat{\phi}_i$. Deste modo, (2.14) pode ser reescrita como:

$$\boxed{RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP} \quad (2.15)$$

O conjunto de equações (2.8) a (2.15) nos permite calcular todas as propriedades termodinâmicas desejadas para qualquer substância relativa ao estado de gás ideal a 1 bar e à mesma temperatura e composição, desde que tenhamos dados PVT na forma de uma equação de estado:

$$V = \Psi(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (2.16)$$

Estos dados PVT devem estar disponíveis não apenas para a pressão P onde queremos calcular as propriedades, mas para o intervalo completo de pressão 0 a P . Para um componente puro, $\bar{v}_i = v_i$, o volume molar do componente i puro, e (2.15) pode ser simplificada para:

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.17)$$

ou, usando a definição de fator de compressibilidade:

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} \quad (2.18)$$

para:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right)_{i \text{ puro}} = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (2.19)$$

A fugacidade de qualquer componente i numa mistura é dada então pelas equações (2.14) ou (2.15), que não são apenas gerais e exatas, mas também extremamente simples. Então, qual é o verdadeiro problema no cálculo de fugacidades e relações de equilíbrio? O problema está na equação de estado (2.16), onde Ψ é um símbolo vago, significando “alguma função”. Esta função pode ser uma função analítica simples (equações cúbicas ou do virial, por exemplo), ou pode ser uma tabela com dados volumétricos para serem integrados ou diferenciados. Desafortunadamente, não existe ainda uma equação de estado completamente válida, aplicável a um grande número de substâncias e suas misturas ao longo de amplos intervalos de pressão e temperatura, incluindo fases condensadas. Existem algumas boas equações de estado, úteis para uma classe limitada de substâncias e para condições também limitadas. No entanto, quase sempre estas equações são explícitas na pressão, e não no volume. Portanto, faz-se necessário derivar as propriedades termodinâmicas em função das variáveis independentes T e V , como será visto na seguinte seção. Mas antes disso, estudaremos algumas aplicações da equação (2.14), com T e P como variáveis independentes.

Exemplo 1. Consideremos a fugacidade de um componente i numa mistura de gases ideais. Nesse caso, a equação de estado é:

$$V = \frac{n_T RT}{P} \quad (2.20)$$

e o volume molar parcial de i é:

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P} \quad (2.21)$$

Substituindo estas quantidades em (2.14) obtemos:

$$\hat{f}_i = y_i P \quad (2.22)$$

Quer dizer, para uma mistura de gases ideais, a fugacidade de um componente é igual à sua pressão parcial.

Exemplo 2. Consideremos agora uma mistura que segue a lei de Amagat para todo o intervalo de pressões até a pressão de interesse. A lei de Amagat estabelece o volume de uma mistura como a soma dos volumes dos componentes puros, isto é:

$$V = \sum_i n_i v_i \quad (2.23)$$

Esta equação nos diz que, a temperatura e pressão constantes, não há mudanças no volume total durante o processo de mistura. Se não há mudanças no volume total, então o volume parcial molar do componente é igual ao volume molar do componente puro, como pode-se ver, derivando (2.23):

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = v_i \quad (2.24)$$

Substituindo em (2.14):

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.25)$$

mas o lado direito de (2.25) é igual ao lado direito de (2.17); portanto os lados esquerdos são também iguais, de onde:

$$\boxed{\hat{f}_i = y_i f_{i \text{ puro}}} \quad (2.26)$$

ou

$$\hat{\phi}_i = \phi_{i \text{ puro}}$$

que é a chamada regra das fugacidades de Lewis. Esta é uma equação particularmente simples, e portanto é bastante usada para avaliar fugacidades em misturas gasosas. No entanto, não é muito confiável, já que está baseada nas fortes simplificações introduzidas pela lei de Amagat. De fato, a regra de Lewis admite que, a pressão e temperatura constantes, o coeficiente de fugacidade de i é independente da composição da mistura, e é independente da natureza dos outros componentes na mistura. Estas suposições são muito fortes, já que, pela ação das forças intermoleculares, podemos presumir que os desvios do comportamento de gás ideal dependem não apenas da temperatura e a pressão, mas também da quantidade relativa e natureza química dos outros componentes da mistura. No entanto, a regra de Lewis é freqüentemente usada por causa da sua simplicidade para cálculos práticos. Pode-se esperar que o volume parcial molar de um componente i seja próximo do volume molar de i puro, quando as forças intermoleculares na mistura sejam similares às forças intermoleculares no estado puro. Quanto maior a diferença entre os ambientes da mistura e do componente puro, maior a diferença entre os volumes molar e parcial molar, e maior o desvio do comportamento de gás ideal.

Uma das dificuldades práticas encontradas no uso da regra de Lewis para resultados de equilíbrio líquido-vapor é a necessidade freqüente de introduzir estados hipotéticos arbitrários. À temperatura da mistura, acontece com freqüência que a pressão total P excede a pressão de saturação de i , P_i^{sat} . Nesse caso, $\phi_{i \text{ puro}}$, o coeficiente de fugacidade do componente i puro como gás ideal à temperatura e pressão da mistura, não tem nenhum significado físico, já que o gás i puro não existe fisicamente nessas condições. O cálculo de $\phi_{i \text{ puro}}$ sob tais condições requer suposições arbitrarias sobre a natureza do gás hipotético, o que pode levar a grandes desvios.

Exemplo 3. Consideremos agora um caso mais real: uma mistura binária a pressões moderadas, cujo comportamento pode ser descrito pela equação de estado de Van der Waals, que pode ser escrita como:

$$Pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \text{termos em } P^2, P^3, \text{ etc.} \quad (2.27)$$

onde a e b são constantes para cada componente puro. Precisamos achar uma expressão para o volume molar parcial para poder calcular a fugacidade por (2.14). Rescrevamos então a equação numa base total, e não molar, substituindo $V = n_T v$:

$$V = \frac{n_T RT}{P} + n_T b - \frac{n_T a}{RT} \quad (2.28)$$

Derivando em relação a n_1 (os subscritos 1 e 2 são para os dois componentes da mistura):

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = \frac{RT}{P} \frac{\partial n_T}{\partial n_1} + \frac{\partial n_T b}{\partial n_1} - \frac{1}{RT} \frac{\partial n_T a}{\partial n_1} \quad (2.29)$$

Para especificar as derivadas onde entram a e b , precisamos ver como essas constantes variam com a composição. Essa variação é dada por regras de mistura; neste caso, as regras propostas originalmente por Van der Waals (“regra clássica tipo um fluido”) são:

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} + y_2^2 a_2 \quad (2.30)$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \quad (2.31)$$

que podem ser rescritas em termos de n_T , n_1 e n_2 :

$$n_T a = \frac{n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 \sqrt{a_1 a_2} + n_2^2 a_2}{n_T} \quad (2.32)$$

$$n_T b = n_1 b_1 + n_2 b_2 \quad (2.33)$$

Desse modo, o volume molar parcial, (2.29), fica:

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{RT}{P} + b_1 - \frac{1}{RT} \frac{n_T (2n_1 a_1 + 2n_2 \sqrt{a_1 a_2}) - n_T^2 a}{n_T^2} \quad (2.34)$$

Rearranjando e substituindo em (2.14), obtemos o resultado final:

$$\hat{\phi}_1 = \frac{\hat{f}_1}{y_1 P} = \exp \left\{ \left[b_1 - \frac{a_1}{RT} \right] \frac{P}{RT} \right\} \exp \left\{ \frac{[\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2}]^2 y_2^2 P}{(RT)^2} \right\} \quad (2.35)$$

A equação (2.35) contém dois fatores exponenciais que atuam como correções para a não-idealidade. O primeiro termo de correção é independente do componente 2, mas o segundo não, já que contém a_2 e y_2 . Se rescrevemos (2.35) usando a condição limite $f_1 \rightarrow f_{1 \text{ puro}}$ quando $y_2 \rightarrow 0$, temos:

$$f_{1 \text{ puro}} = P \exp \left\{ \left[b_1 - \frac{a_1}{RT} \right] \frac{P}{RT} \right\} \quad (2.36)$$

de modo que:

$$f_1 = y_1 f_{1 \text{ puro}} \exp \left\{ \frac{[\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2}]^2 y_2^2 P}{(RT)^2} \right\} \quad (2.37)$$

Quando a equação é escrita deste modo, é fácil perceber que a exponencial em (2.37) é um termo de correção à regra das fugacidades de Lewis, equação (2.26).

Exemplo 4. Por último, consideremos a fugacidade de um líquido ou de um sólido puro. Tais fugacidades são importantes porque esses estados são usados freqüentemente como estados de referência em equilíbrio de fases. As fugacidades de fases condensadas podem ser calculadas com as mesmas expressões que a fase vapor, já que a equação (2.17) é uma equação geral, não limitada apenas à fase vapor.

Para calcular a fugacidade de um sólido ou líquido puro a pressão e temperatura dadas, P e T , separemos a integral em (2.17) em duas partes: a primeira fornece a fugacidade do vapor saturado a T e P^{sat} ; a segunda fornece a correção devida à compressão da fase condensada até a pressão P . Se usamos os superescritos *sat* e *con* para as fases saturada e condensada, (2.17) pode ser escrita:

$$RT \ln \frac{f_i^{\text{con}}}{P} = \int_0^{P_i^{\text{sat}}} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \left(v_i^{\text{con}} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.38)$$

O primeiro termo representa a fugacidade do vapor saturado puro, que é igual à fugacidade do líquido ou sólido saturado puro, já que as fases saturadas estão em equilíbrio. Portanto:

$$RT \ln \frac{f_i^{\text{con}}}{P} = RT \ln \frac{f_i^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} + \int_{P_i^{\text{sat}}}^P v_i^{\text{con}} dp - RT \ln \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \quad (2.39)$$

que pode ser rearranjada para:

$$f_i^{\text{con}} = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \exp \left(\int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{v_i^{\text{con}}}{RT} dP \right) \quad (2.40)$$

A equação (2.40) nos diz que a fugacidade de um componente puro condensado a T e P pode ser, numa primeira aproximação, igual à sua pressão de saturação à temperatura T. Para melhorar essa aproximação, duas correções são incorporadas. Primeiro, o coeficiente de fugacidade ϕ_i^{sat} corrige os desvios do vapor saturado do comportamento de gás ideal. Segundo, a correção exponencial (chamada de correção de Poynting), leva em conta que o líquido ou sólido está a uma pressão P diferente da pressão de saturação P_i^{sat} . De forma geral, o volume de um líquido ou sólido é função da temperatura e pressão, mas a condições longe do ponto crítico, uma fase condensada pode ser considerada incompressível, de modo que (2.40) é simplificada para:

$$f_i^{\text{con}} = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \exp\left(\frac{v_i^{\text{con}} (P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right) \quad (2.41)$$

As duas correções são freqüentemente pequenas e algumas vezes podem ser desprezadas. Se a temperatura T é tal que P_i^{sat} seja baixa (< 1 bar, por exemplo) então ϕ_i^{sat} é aproximadamente a unidade. A correção de Poynting é pequena a baixas pressões, mas fica maior a medida que a pressão aumenta ou a temperatura diminui. Quando a pressão é muito grande (próxima do ponto crítico) a fase condensada já não pode mais ser considerada incompressível, e (2.40) deve ser usada no lugar de (2.41).

Propriedades termodinâmicas com T e V como variáveis independentes:

Como já foi dito, as propriedades volumétricas de fluidos podem ser expressas de modo mais simples por equações de estado explícitas na pressão, e não no volume. Por isso, é mais conveniente calcular propriedades termodinâmicas em termos das variáveis independentes T e V.

A temperatura e composição constantes, podemos usar as relações de Maxwell para expressar o efeito do volume sobre a entropia e a energia interna:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_T}$$

de onde:

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_T} dV \quad (2.42)$$

e, da definição da energia interna,

$$dU = TdS - PdV$$

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_T} - P \right] dV \quad (2.43)$$

Essas equações formam a base para as expressões desejadas das propriedades termodinâmicas em função de V e T. O processo é análogo ao desenvolvimento das expressões para P e T, equações (2.8) a (2.14), com a mesma notação, adicionando

$$\mu_i^0 = h_i^0 - RT = \text{energia interna molar do componente puro } i \text{ como gás ideal à temperatura } T$$

Mais uma vez, acham-se primeiro as expressões para U e S, e as outras propriedades são derivadas das definições:

$$H = U + PV \quad (2.44)$$

$$A = U + TS \quad (2.45)$$

$$G = U + PV - TS \quad (2.46)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.47)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (2.48)$$

O resultado aparece nas equações (2.49) a (2.55). As unidades da quantidade V/n_iRT são bar^{-1} . Como as variáveis independentes são T e V, não é necessário adicionar termos para mudança de fase quando as equações são aplicada à fase condensada. Todas as integrações são feitas a temperatura constante.

$$U = \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (2.49)$$

$$S = \int_V^\infty \left[\frac{n_T RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^0 \quad (2.50)$$

$$H = \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_T} \right] dV + PV + \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (2.51)$$

$$A = \int_V^\infty \left[P - \frac{n_T RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (2.52)$$

$$G = \int_V^\infty \left[P - \frac{n_T RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + PV + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (2.53)$$

$$\mu_i = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^\circ - Ts_i^\circ \quad (2.54)$$

$$\boxed{RT \ln \hat{\phi}_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z} \quad (2.55)$$

A equação (2.55) fornece a fugacidade de um componente i numa mistura em termos das variáveis independentes T e V , e é completamente análoga a (2.14), que fazia a mesma coisa em termos de P e T . No entanto, além da mudança das variáveis independentes, há uma outra diferença: enquanto em (2.14) a quantidade chave era \bar{v}_i , o volume molar parcial de i , em (2.55) a quantidade chave é $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$, que não é a pressão molar parcial de i .

Para um componente puro, (2.55) vira:

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \int_V \left[\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z + RT(z-1) \quad (2.56)$$

que não é uma equação particularmente útil; nesse sentido, (2.17) é superior. No entanto, para misturas, (2.55) é geralmente mais útil que (2.14), porque estas equações nos permitem calcular todas as propriedades termodinâmicas de uma substância relativa ao gás ideal a 1 bar e à mesma temperatura e composição, sempre que tenhamos informação volumétrica disponível na forma:

$$P = \Psi(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (2.57)$$

e quase todas as equações de estado têm esta forma.

Exemplo 5. Para ilustrar a aplicabilidade de (2.55), consideremos mais uma vez uma mistura cujo comportamento pode ser descrito pela equação de Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.58)$$

escrita aqui de modo explícito na pressão. Expressando (2.58) numa base total ao invés de uma base molar, $v = V/n_T$:

$$P = \frac{n_T RT}{V - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{V^2} \quad (2.59)$$

Diferenciando (2.59) em relação a n_i , temos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \left(\frac{\partial n_T b}{\partial n_i}\right)}{(V - n_T b)^2} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial n_T a}{\partial n_i} \quad (2.60)$$

Usando as regras de mistura clássicas tipo um fluido:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (2.61)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (2.62)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (2.63)$$

com algum algebrismo e rearranjo, obtemos o resultado desejado:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \ln \frac{v}{v - b} + \frac{b_i}{v - b} - \frac{2\sqrt{a_i} \sum_j y_j \sqrt{a_j}}{vRT} - \ln z \quad (2.64)$$

Então, para calcular a fugacidade de um componente numa mistura a uma dada temperatura, pressão e composição, devemos primeiro calcular a e b para a mistura com as regras de mistura (2.61) a (2.63). Com essas constantes e a equação de estado (2.59), encontramos o volume molar, que é a raiz da equação de estado. Uma vez achado o volume molar, calcula-se o fator de compressibilidade z e a fugacidade é encontrada por (2.64).

Este processo pode ser aplicado a qualquer outra equação de estado, com quaisquer outras regras de mistura.

Equilíbrio de fases a partir de propriedades volumétricas:

No capítulo 1 indicamos que o propósito da termodinâmica do equilíbrio de fases é prever as condições de pressão, temperatura e composição que ocorrem quando duas ou mais fases estão em equilíbrio. As equações termodinâmicas que determinam o estado de equilíbrio também foram estabelecidas, como a igualdade das temperaturas, pressões e fugacidades através de todas as π fases e para todos os m componentes do sistema:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.65)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.66)$$

$$\begin{array}{l}
 \hat{f}_1^{(1)} = \hat{f}_1^{(2)} = \dots = \hat{f}_1^{(\pi)} \\
 \cdot \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \cdot \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \cdot \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \hat{f}_m^{(1)} = \hat{f}_m^{(2)} = \dots = \hat{f}_m^{(\pi)}
 \end{array} \tag{2.67}$$

Para encontrar as condições que satisfazem essas equações, é necessário ter um método para avaliar as fugacidades de cada componente em cada fase. Esse método é dado pelas equações (2.14) ou (2.55), que são ambas válidas para qualquer componente em qualquer fase. Com essas equações, e uma equação de estado explícita em P ou em V, o problema do equilíbrio de fases é completamente resolvido.

Exemplo 6. Para ilustrar o método geral, consideremos o equilíbrio líquido-vapor num sistema com m componentes. Suponhamos que a pressão P e as composições da fase líquida x_1, x_2, \dots, x_m são conhecidas, e que queremos encontrar a temperatura T e as composições da fase vapor y_1, y_2, \dots, y_m . Admitindo que dispomos de uma equação de estado explícita na pressão e aplicável a todos os componentes e as suas misturas ao longo do intervalo completo de densidades entre zero e a densidade de interesse, podemos calcular a fugacidade de cada componente em cada fase, usando a equação (2.55).

As incógnitas são:

y_1, y_2, \dots, y_m	(m - 1) frações molares
T	temperatura
v^V, v^L	volumes molares das duas fases no equilíbrio
+	
(m + 2)	incógnitas

As equações independentes são:

$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$	m equações (2.55)
$P = \Psi(v^V, y_1, y_2, \dots, T)$	equação de estado, aplicada a
$P = \Psi(v^L, x_1, x_2, \dots, T)$	ambas as fases, líquida e vapor
+	
(m + 2)	equações independentes

Já que o número de incógnitas é igual ao número de equações independentes, todas as incógnitas podem ser calculadas pela solução simultânea de todas as equações. O esforço computacional necessário é, sem dúvida, muito grande, especialmente quando a equação de estado é complicada e o número de componentes é alto. Mas com o desenvolvimento, nos últimos anos, de computadores cada vez mais potentes e rápidos, este deixou de ser um fator limitante. No capítulo 4 estudaremos o cálculo de fugacidades em diversos sistemas usando diversas equações de estado e diversas regras de mistura, mas antes disso, no capítulo 3 estudaremos o cálculo de fugacidades numa mistura líquida através das funções de excesso.

Problemas:

1) O comportamento volumétrico de certos gases pode ser descrito por: $P = \frac{RT}{V-b}$, onde $b = \sum y_i b_i$, é função apenas da composição. Ache as expressões para $\ln \hat{\phi}_i$ e $\ln \hat{f}_i$.

2) Considere um líquido puro incompressível com $v_i^{\text{con}} = 100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $T = 300 \text{ K}$ e $P_i^{\text{sat}} = 35 \text{ bar}$. Considerando a fase vapor como gás ideal, calcule as fugacidades às seguintes pressões:

- a) 36 bar
- b) 45 bar
- c) 135 bar
- d) 1035 bar

Em quais desses casos a correção de Poynting pode ser desprezada? Justifique.

3) Faça um gráfico para a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de nitrogênio puro a 100 K no intervalo de pressão entre 0 e 25 bar. A pressão de vapor do N_2 a 100 K é 7.78 bar.

Considere para a fase vapor $z = 1 + B'P + C'P^2$, e para a fase líquida $v^L = a + bP + cP^2$, onde:

$$\begin{aligned} B' &= -2.01 \times 10^{-2} \text{ bar}^{-1} \\ C' &= -3.50 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-2} \\ a &= 40.87 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ b &= -3.47 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{mol bar} \\ c &= 8.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol bar}^2 \end{aligned}$$

4) A 50°C e 40 atm, a fugacidade do soluto em uma mistura líquida binária pode ser representada por

$$\hat{f}_2 = 95x_2 - 110x_2^2 + 47x_2^3$$

Nas condições dadas, determine:

- a) a fugacidade do soluto puro
- b) o coeficiente e fugacidade do soluto puro
- c) a constante de Henry do soluto
- d) o coeficiente de atividade do soluto, baseado no soluto puro a 50°C e 40 atm como estado de referência, para uma fração molar de soluto de 0.6
- e) o coeficiente de atividade do soluto, baseado na solução infinitamente diluída a 50°C e 40 atm como estado de referência, para uma fração molar de soluto de 0.6.