

Capítulo 3: Fugacidades em Misturas Líquidas: Funções de Excesso

O cálculo de fugacidades em misturas líquidas segue uma técnica simples: primeiro é definida uma solução ideal, e depois são calculados os desvios em termos das chamadas funções de excesso. Estas funções proporcionam expressões para o cálculo de fugacidades via os chamados coeficientes de atividade, que são definidos em função da energia livre de Gibbs molar parcial. Então, vamos começar pela definição destas quantidades.

A solução ideal:

Um modelo extremamente útil, assim como o gás ideal, é a solução ideal, que é um comportamento padrão com o qual os comportamentos reais das soluções podem ser comparados. Uma solução ideal é formalmente definida como aquela cujo comportamento segue:

$$\bar{g}_i^{\text{id}} = g_i + RT \ln x_i \quad (3.1)$$

quer dizer, a energia livre de Gibbs parcial molar de um componente em solução ideal é igual à energia livre de Gibbs molar do componente puro mais o efeito da concentração. Esta equação é completamente similar à equação (1.44), definida para um gás ideal. Todas as outras propriedades termodinâmicas de uma solução ideal surgem desta equação, usando as relações de Maxwell e as identidades estudadas no capítulo 1. Por exemplo:

$$\bar{s}_i^{\text{id}} = -\left(\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_P - R \ln x_i$$

ou

$$\boxed{\bar{s}_i^{\text{id}} = s_i - R \ln x_i} \quad (3.2)$$

Da mesma forma:

$$\bar{h}_i^{\text{id}} = g_i + RT \ln x_i + Ts_i - RT \ln x_i$$

ou

$$\boxed{\bar{h}_i^{\text{id}} = h_i} \quad (3.3)$$

e

$$\bar{v}_i^{\text{id}} = \left(\frac{\partial \bar{g}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T$$

ou

$$\boxed{\bar{v}_i^{\text{id}} = v_i} \quad (3.4)$$

Estas equações querem dizer que a entalpia e o volume parciais molares do componente i na mistura são iguais à entalpia e o volume molares do componente i puro à mesma temperatura e pressão; quer dizer, a formação de uma solução ideal acontece sem absorção ou liberação de calor, e sem mudanças no volume da mistura.

As propriedades totais da solução ideal são calculadas simplesmente pela soma das propriedades dos componentes:

$$\boxed{g^{\text{id}} = \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \ln x_i} \quad (3.5)$$

$$\boxed{s^{\text{id}} = \sum_i x_i s_i - R \sum_i x_i \ln x_i} \quad (3.6)$$

$$\boxed{v^{\text{id}} = \sum_i x_i v_i} \quad (3.7)$$

$$\boxed{h^{\text{id}} = \sum_i x_i h_i} \quad (3.8)$$

Uma expressão para a fugacidade de uma solução ideal aparece quando se combinam a definição de fugacidade, eq. (1.39), escrita para uma solução ideal:

$$\bar{g}_i^{\text{id}} - \bar{g}_i^{\circ} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^{\text{id}}}{f_i^{\circ}}$$

com a eq. (3.1), originando:

$$g_i + RT \ln x_i - g_i^{\circ} - RT \ln f_i^{\circ} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^{\text{id}}}{f_i^{\circ}}$$

Mas da eq. (1.45) temos que:

$$g_i = g_i^{\circ} + RT \ln f_{i \text{ puro}}$$

Então

$$RT \ln f_{i \text{ puro}} + RT \ln x_i = RT \ln \hat{f}_i^{\text{id}} \text{ ou simplesmente}$$

$$\boxed{\hat{f}_i^{\text{id}} = x_i f_{i \text{ puro}}} \quad (3.9)$$

que é a regra das fugacidades de Lewis e Randall, já mencionada no capítulo 1. Esta equação mostra que a fugacidade de um componente i numa solução ideal é proporcional à sua concentração; a constante de proporcionalidade é a fugacidade do componente i puro à mesma pressão e temperatura da solução.

Outro tipo de solução ideal pode ser definida, com o mesmo critério de proporcionalidade entre fugacidade e concentração. Observemos a figura 1, onde é representada a dependência da fugacidade com a concentração para uma solução binária real. Podemos ver que a linha cheia, representando o comportamento da solução real, fica tangente com a reta da regra de Lewis-Randall no limite $x_i \rightarrow 1$. Podemos ver também que, no outro limite, a fugacidade do componente em solução é zero quando $x_i \rightarrow 0$. Isto quer dizer que a razão \hat{f}_i/x_i é indeterminada neste limite, e, por aplicação da regra de derivação de l'Hopital, temos:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right)_{x_i=0} \equiv k_i \quad (3.10)$$

Esta equação define a constante de Henry k_i , a inclinação de uma reta tangente à curva real da fugacidade no limite $x_i \rightarrow 0$. Então a lei de Henry,

$$\boxed{\hat{f}_i = k_i x_i} \quad (3.11)$$

que também diz que a fugacidade de um componente em solução é proporcional à sua concentração, é uma outra idealidade, mas que vale apenas nas vizinhanças do limite $x_i \rightarrow 0$. Neste caso, a constante de Henry faz as vezes de constante de proporcionalidade no lugar da fugacidade do componente puro. Normalmente se diz que as soluções que seguem a lei de Henry se encontram a diluição infinita.

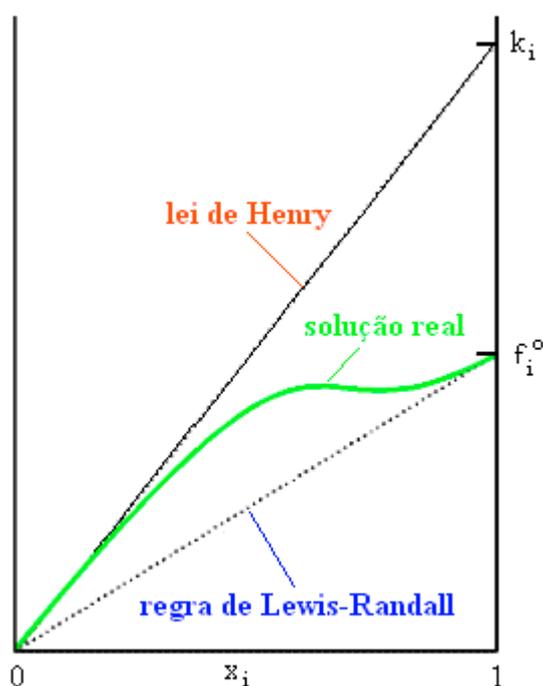


Figura 1. Dependência da fugacidade com a composição (mistura binária)

Misturas de fluidos reais não formam soluções ideais, embora misturas de líquidos de natureza química similar possam exibir um comportamento próximo à idealidade. Os termos de correção que relacionam as propriedades da solução real às da solução ideal são chamados funções de excesso.

Funções de excesso:

Funções de excesso são as propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal às mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. Por exemplo, G^E , a energia livre de Gibbs de excesso, é definida como:

$$G^E \equiv G_{(\text{solução real a } T, P, x)} - G_{(\text{solução ideal a } T, P, x)} \quad (3.12)$$

Definições similares podem ser escritas para o volume de excesso, V^E , a entalpia de excesso, H^E , a energia interna de excesso, U^E , a entropia de excesso, S^E , e a energia livre de Helmholtz de excesso, A^E . As relações entre as funções de excesso são as mesmas que entre as funções totais:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (3.13)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (3.14)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (3.15)$$

Da mesma maneira, as derivadas parciais das funções extensivas de excesso são análogas às das funções totais, como por exemplo:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} = V^E, \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial V} \right)_{P,x} = -S^E, \quad \text{etc}$$

Relações completamente equivalentes podem escrever-se também para as propriedades em base molar, representadas por letras minúsculas. Funções de excesso podem ser positivas ou negativas, representando desvios positivos ou negativos em relação ao comportamento da solução ideal.

Funções de excesso parciais molares também são definidas numa maneira análoga à usada nas propriedades termodinâmicas parciais molares. Se M é uma propriedade extensiva, então, \bar{m}_i , que é a M parcial molar de i , é definida como:

$$\bar{m}_i \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (3.16)$$

e, do teorema de reciprocidade de Euler, sabemos que:

$$M = \sum_i \bar{m}_i n_i \quad (3.17)$$

Da mesma maneira:

$$\bar{m}_i^E = \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3.18)$$

$$\boxed{M^E = \sum_i \bar{m}_i^E n_i} \quad (3.19)$$

Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso parcial molar mais útil é a energia livre de Gibbs de excesso, que está ligada diretamente ao coeficiente de atividade. A entalpia e entropia parciais molares estão relacionadas às derivadas do coeficiente de atividade com a temperatura e a pressão, respectivamente.

Atividade e coeficientes de atividade:

A atividade de um componente i numa mistura a uma dada pressão, temperatura e composição é definida como a razão entre a fugacidade do componente i nas mesmas condições e a fugacidade de i no estado de referência, que é um estado com a mesma temperatura da mistura e com uma dada condição específica de pressão e composição:

$$a_i(T, P, x) \equiv \frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{f_i(T, P^\circ, x^\circ)} \quad (3.20)$$

onde P° e x° são as condições arbitrárias, mas especificadas, de pressão e composição, respectivamente.

O coeficiente de atividade γ_i aparece quando se integra a equação (1.45) para uma solução real, de um estado i puro a T e P até um estado em solução às mesmas T e P :

$$\bar{g}_i - g_{i \text{ puro}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_{i \text{ puro}}} \quad (3.21)$$

Adicionando e subtraindo o termo $RT \ln x_i$ no lado direito de (3.21):

$$\bar{g}_i - g_{i \text{ puro}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_{i \text{ puro}}} + RT \ln x_i \quad (3.22)$$

onde a razão $\hat{f}_i / (x_i f_{i \text{ puro}})$ é a definição do coeficiente de atividade:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_{i \text{ puro}}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.23)$$

se consideramos o estado de referência como o componente puro.

Para uma solução ideal, (3.21) se escreve:

$$\bar{g}_i^{\text{id}} - g_{i \text{ puro}} = RT \ln x_i \quad (3.24)$$

Se subtraímos (3.24) de (3.22) para eliminar o termo $RT \ln x_i$, temos:

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{id}} = RT \ln \gamma_i \quad (3.25)$$

mas o lado esquerdo não é outra coisa que a definição da energia livre de Gibbs de excesso parcial molar, de modo que:

$$\bar{g}_i^{\text{E}} = \left(\frac{\partial n g^{\text{E}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (3.26)$$

Substituindo (3.26) em (3.19), obtemos a expressão para a energia livre de Gibbs de excesso molar:

$$g^{\text{E}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.27)$$

ou total:

$$G^{\text{E}} = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (3.28)$$

Outras funções de excesso parciais molares aparecem quando consideramos as derivadas do coeficiente de atividade com temperatura e pressão. Da definição do coeficiente de atividade, eq. (3.23), temos que

$$\ln \gamma_i = \ln \hat{f}_i - \ln x_i - \ln f_{i \text{ puro}} \quad (3.29)$$

Usando duas relações termodinâmicas exatas (que não serão demonstradas):

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{h}_i - h_i^{\text{id}}}{RT^2} \quad \left(\frac{\partial \ln f_{i \text{ puro}}}{\partial T} \right)_P = -\frac{h_i - h_i^{\text{id}}}{RT^2} \quad (3.30)$$

e

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad \left(\frac{\partial \ln f_{i \text{ puro}}}{\partial P} \right)_T = \frac{v_i}{RT} \quad (3.31)$$

e derivando (3.29), primeiro em relação à temperatura, mantendo P e x constantes:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \frac{h_{i \text{ puro}} - \bar{h}_i}{RT^2} = -\frac{\bar{h}_i^{\text{E}}}{RT^2} \quad (3.32)$$

e depois em relação à pressão, mantendo T e x constantes:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i - V_{i \text{ puro}}}{RT} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (3.33)$$

Como foram definidos dois tipos de solução ideal, um pela regra de Lewis-Randall e outro pela lei de Henry, na verdade a definição do coeficiente de atividade, eq. (3.23) tem duas formas diferentes:

$$\gamma_2 = \frac{\hat{f}_2}{x_2 f_{2 \text{ puro}}} \quad (3.34)$$

$$\gamma_2^* = \frac{\hat{f}_2}{x_2 k_2} \quad (3.35)$$

O asterisco na definição do coeficiente de atividade pela lei de Henry significa que este coeficiente é normalizado (transformado na unidade) de maneira assimétrica. Isto quer dizer o seguinte: se os coeficientes de atividade são definidos para uma solução ideal de Lewis-Randall, então, para cada componente, a normalização é:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quando } x_i \rightarrow 1 \quad (3.36)$$

Já que esta normalização é válida para ambos os componentes, soluto e solvente, é chamada de normalização simétrica. No entanto, se os coeficientes de atividade são definidos para uma solução ideal de Henry, ou solução ideal diluída, a normalização é:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1 \text{ quando } x_1 \rightarrow 1 && \text{(solvente)} \\ \gamma_2^* &\rightarrow 1 \text{ quando } x_2 \rightarrow 0 && \text{(soluto)} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Esta normalização é dita assimétrica porque é diferente para o solvente e para o soluto.

Redução de dados:

Redução de dados é uma técnica utilizada para transformar um conjunto de dados experimentais de equilíbrio de fases numa simples expressão matemática para a energia livre de Gibbs em excesso. Os modelos de g^E que serão estudados nas seções seguintes podem ser obtidos através desta técnica. Estudaremos a técnica de redução de dados através de um exemplo concreto.

Exemplo 1. Dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema binário metil etil cetona (1) / tolueno (2) a 50°C aparecem na tabela abaixo.

P, kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	g^E/RT	g^E/x_1x_2RT
12,30	0,0000	0,0000		0,000	0,000	
15,51	0,0895	0,2716	0,266	0,009	0,032	0,389
18,61	0,1981	0,4565	0,172	0,025	0,054	0,342
21,63	0,3193	0,5934	0,108	0,049	0,068	0,312
24,01	0,4232	0,6815	0,069	0,075	0,072	0,297
25,92	0,5119	0,7440	0,043	0,100	0,071	0,283
27,96	0,6096	0,8050	0,023	0,127	0,063	0,267
30,12	0,7135	0,8639	0,010	0,151	0,051	0,248
31,75	0,7934	0,9048	0,003	0,173	0,038	0,234
34,15	0,9102	0,9590	-0,003	0,237	0,019	0,227
36,09	1,0000	1,0000	0,000		0,000	

Nesta tabela, as três primeiras colunas são os dados experimentais Pxy. As colunas 4 e 5 representam os valores do coeficiente de atividade, calculados da definição:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_{i,\text{puro}}} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

Aqui, a fugacidade do componente em solução é representada pela fugacidade do vapor em equilíbrio com a mesma, e a fugacidade do componente puro é representada pela pressão de saturação, suposições simplificadoras já feitas no capítulo 1. Estes valores são utilizados para calcular o valor da energia livre de Gibbs em excesso, segundo a eq. (3.27):

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

São estes os valores que aparecem na coluna 6 da tabela. Por último, estes valores são divididos pelo produto x_1x_2 , fornecendo a última coluna da tabela. Estes dados são representados nas duas figuras abaixo.

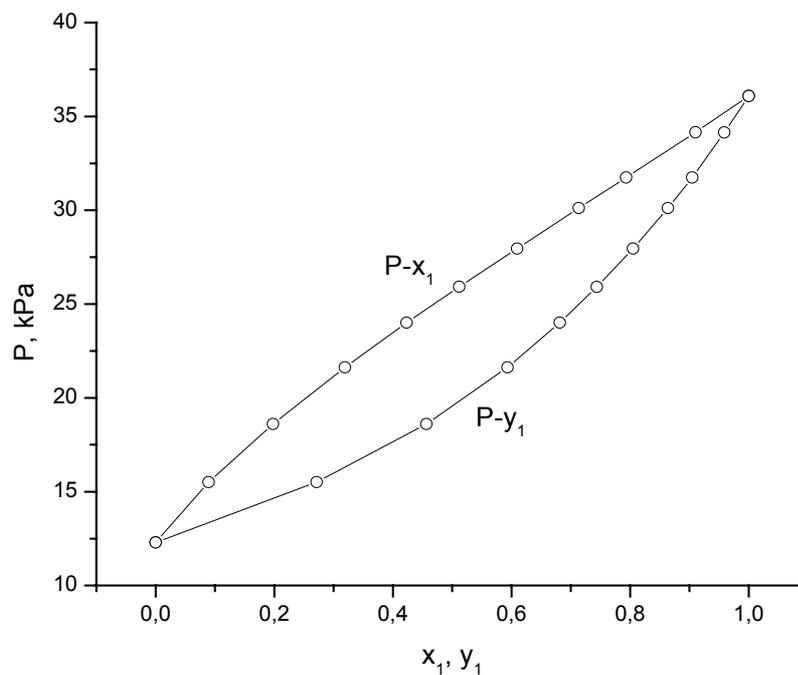


Figura A

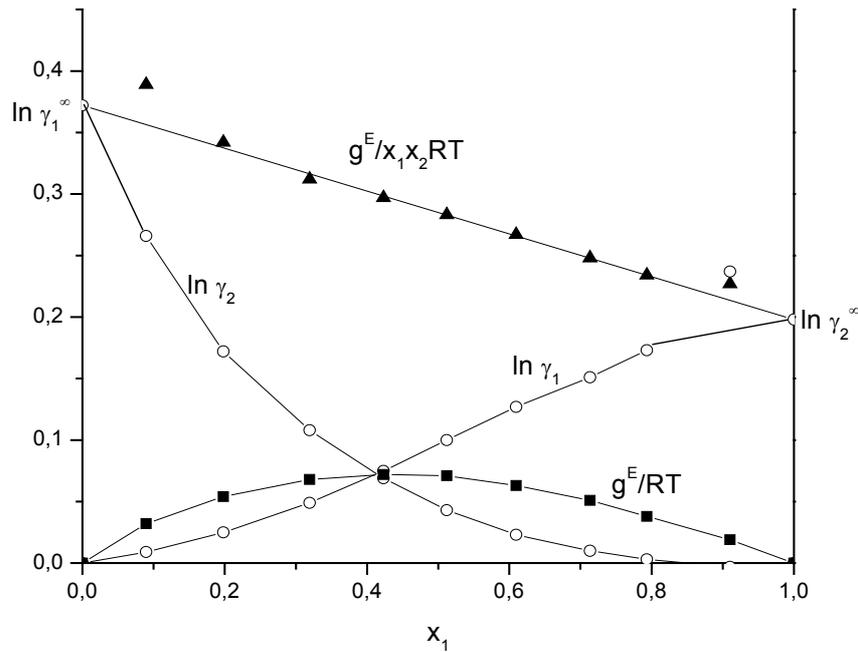


Figura B

As quatro funções termodinâmicas para as quais existem valores experimentais, $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$, g^E/RT e g^E/x_1x_2RT , são todas propriedades da fase líquida. A figura B mostra como todas estas propriedades variam com a composição. Já que os coeficientes de atividade se aproximam à unidade quando o componente fica puro, é claro que $\ln \gamma_i \rightarrow 0$ quando $x_i \rightarrow 1$. No outro limite, quando $x_i \rightarrow 0$ e o componente fica infinitamente diluído, $\ln \gamma_i$ se aproxima a um determinado limite finito, que denominamos $\ln \gamma_i^\infty$. Então, a energia livre de Gibbs em excesso, dada por (3.27), pode ser escrita, para os limites mencionados:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{g^E}{RT} = (0) \ln \gamma_1 + (1)(0) = 0$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{g^E}{RT} = (1)(0) + (0) \ln \gamma_2^\infty = 0$$

Portanto, fica claro que o valor de g^E/RT (e o de g^E) é zero, tanto para $x_1 = 0$ quanto para $x_1 = 1$, como aparece na figura B. Por último, a função g^E/x_1x_2RT também é zero. Pode ser demonstrado, através da equação de Gibbs-Duhem, que, nos limites $x_1 \rightarrow 0$ e $x_1 \rightarrow 1$, esta função pode ser identificada com os coeficientes de atividade a diluição infinita:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{g^E}{x_1x_2RT} = \ln \gamma_1^\infty$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{g^E}{x_1x_2RT} = \ln \gamma_2^\infty$$

Este resultado aparece também na figura B.

Das funções representadas na figura B, a que melhor pode ser descrita por uma equação matemática simples é g^E/x_1x_2RT , que pode ser aproximada por uma linha reta. Esta relação linear pode ser representada matematicamente por:

$$\frac{g^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2$$

onde A_{12} e A_{21} são constantes ajustáveis. Uma forma alternativa desta relação é:

$$\frac{g^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2 \quad (I)$$

Expressões para $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ podem ser derivadas diretamente desta equação, aplicando a eq. (3.26):

$$\bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial ng^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = RT \ln \gamma_i$$

Então:

$$\ln \gamma_1 = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial ng^E}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = n_2 \left[(A_{21}n_1 + A_{12}n_2) \left(\frac{1}{(n_1 + n_2)^2} - \frac{2n_1}{(n_1 + n_2)^3} \right) + \frac{n_1 A_{21}}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

Transformando os números de moles em frações molares e simplificando:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (II)$$

Do mesmo modo:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (III)$$

Estas são as equações de Margules, que serão estudadas com mais detalhes nas seções seguintes, e que constituem um modelo bastante usado para soluções simples. Para as condições limites, quando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A_{12}$, e quando $x_1 = 1$, $\ln \gamma_1^\infty = A_{21}$. As curvas da figura B para g^E/RT , $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ representam exatamente as equações (I), (II) e (III), com os valores de $\ln \gamma_1^\infty$ e $\ln \gamma_2^\infty$ determinados pela extrapolação das curvas. Da figura, os valores das constantes (iguais aos valores dos logaritmos dos coeficientes de atividade a diluição infinita) são $A_{12} = 0,372$ e $A_{21} = 0,198$. Estes são os valores dos interceptos da reta g^E/x_1x_2RT com os eixos $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$. O que foi feito aqui é uma redução dos dados experimentais Pxy a uma equação matemática simples para a energia livre de Gibbs em excesso:

$$\frac{g^E}{RT} = (0,198 x_1 + 0,372 x_2)x_1x_2$$

Esta equação guarda toda a informação experimental disponível numa forma concisa. De fato, com esta equação, os dados originais podem ser reproduzidos, o que se denomina correlação.

A definição do coeficiente de atividade, que pode ser escrita como relação de equilíbrio:

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

pode ser escrita para os componentes 1 e 2:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \quad \text{e} \quad y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

A soma destas equações permite calcular a pressão do sistema:

$$\boxed{P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}} \quad (\text{IV})$$

e as composições da fase vapor:

$$\boxed{y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{P}} \quad \text{e} \quad \boxed{y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{P}} \quad (\text{V})$$

Desta forma, conhecendo os valores das constantes A_{12} e A_{21} , os valores dos coeficientes de atividade γ_1 e γ_2 podem ser determinados pelas equações de Margules; as pressões de saturação podem ser tomadas como as experimentais ou podem ser obtidas de correlações como a equação de Antoine ou a de Wagner. Com estas quantidades, a pressão do sistema e as composições das fase vapor podem ser calculadas, para valores arbitrários de x_1 , das equações (IV) e (V). Os resultados para estes cálculos aparecem na figura A como linhas sólidas, e é muito claro que este modelo representa bem o sistema.

Coefficientes de atividade através de funções de excesso em misturas binárias:

A uma dada temperatura fixa, a energia livre de Gibbs molar em excesso g^E de uma mistura depende da composição da mistura, e, em menor grau, da pressão. A pressões baixas ou moderadas, longe das condições críticas, o efeito da pressão é o suficientemente pequeno como para ser desprezado, e não será considerado na nossa análise.

Consideremos uma mistura binária na qual as propriedades de excesso sejam tomadas em relação a uma solução ideal cujo estado de referência é o líquido puro à temperatura e pressão da mistura. Nesse caso, qualquer expressão para g^E deve obedecer as condições limite:

$$g^E = 0 \quad \text{quando} \quad x_1 = 0$$

$$g^E = 0 \quad \text{quando} \quad x_2 = 0$$

como já foi apontado no Exemplo 1.

Existem vários modelos que satisfazem esta condição e que representam bem determinados tipos de sistemas, dependendo sempre das suposições feitas para deduzir a relação de g^E com a composição. Alguns destes modelos são:

a) Equação de Margules de dois sufixos:

A expressão mais simples que satisfaz as condições dadas é:

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (3.38)$$

onde A é uma constante empírica com unidades de energia, característica do par de componentes 1 e 2, e que depende da temperatura mas não da composição. A equação (3.38) imediatamente pode fornecer expressões para os coeficientes de atividade por substituição em (3.26):

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

originando:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (3.39)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (3.40)$$

As equações (3.39) e (3.40) são chamadas de equações de Margules de dois sufixos, e fornecem uma boa representação para muitas misturas líquidas simples, quer dizer, para misturas de moléculas similares em tamanho, forma e natureza química. As duas equações são simétricas: quando $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ são plotados em função de x_1 (ou x_2), as duas curvas são imagens especulares uma da outra. A diluição infinita, os coeficientes de atividade dos dois componentes são iguais:

$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (3.41)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (3.42)$$

A constante A pode ser positiva ou negativa, e embora em geral seja função da temperatura, freqüentemente é constante para um pequeno intervalo da mesma, em sistemas simples.

b) Expansão de Redlich-Kister:

A equação (3.38) é uma relação muito simples; no caso geral, uma equação mais complexa é necessária para representar adequadamente g^E para uma mistura binária. Uma extensão conveniente de (3.38) é uma expansão em série de potências:

$$g^E = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots \right] \quad (3.43)$$

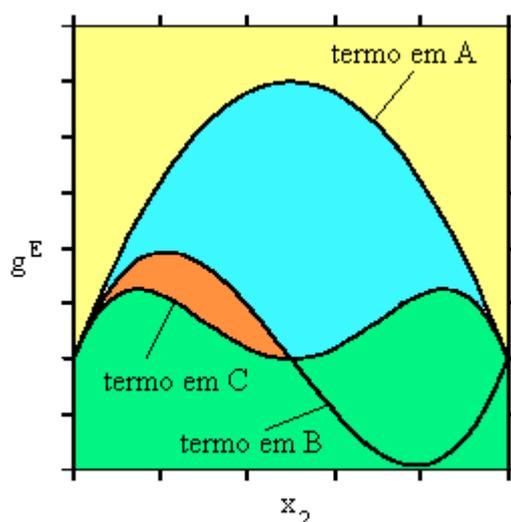
onde B , C , D ,... são parâmetros adicionais, dependentes da temperatura, que devem ser determinados a partir de dados experimentais. A equação (3.43) é conhecida como expansão de Redlich-Kister, e, depois de substituída em (3.26), origina:

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C + 7D)x_2^2 - 4(B + 4C + 9D)x_2^3 + 12(C + 5D)x_2^4 - 32Dx_2^5 + \dots \quad (3.44)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C - 7D)x_1^2 + 4(B - 4C + 9D)x_1^3 + 12(C - 5D)x_1^4 + 32Dx_1^5 + \dots \quad (3.45)$$

O número de parâmetros (A, B, C, D,...) que devem ser usados para representar os dados depende da complexidade molecular da solução, da qualidade dos dados experimentais e da quantidade de pontos disponíveis. Dados típicos de equilíbrio líquido-vapor reportados na literatura no justificam o uso de mais de duas ou três constantes; seria necessário um conjunto de dados muito extenso e muito preciso para garantir o uso de quatro ou mais parâmetros.

A expansão de Redlich-Kister fornece uma ferramenta algébrica muito flexível para representar g^E . O primeiro termo (da equação de Margules de dois sufixos) é simétrico em x e proporciona a forma de uma parábola quando g^E é plotado em função de x. Os termos de potências ímpares [B, D,...] são assimétricos em x e portanto tendem a inclinar a parábola para a direita ou esquerda. Os termos de potências pares [C, E,...] são simétricos em x e tendem a achatá-la ou esticá-la. Isto pode ser visto na figura abaixo, onde aparecem os primeiros três termos da expansão de Redlich-Kister para valores unitários das constantes A, B e C.



A expansão de Redlich-Kister proporciona não apenas um método conveniente para representar os coeficientes de atividade da fase líquida, mas também um esquema de classificação de diferentes tipos de soluções. Para mostrar isto, nas três figuras a continuação, tomadas do trabalho original de Redlich et al. (1952), aparecem γ_1 e γ_2 plotados como $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função de x_1 . De (3.44) e (3.45) podemos obter:

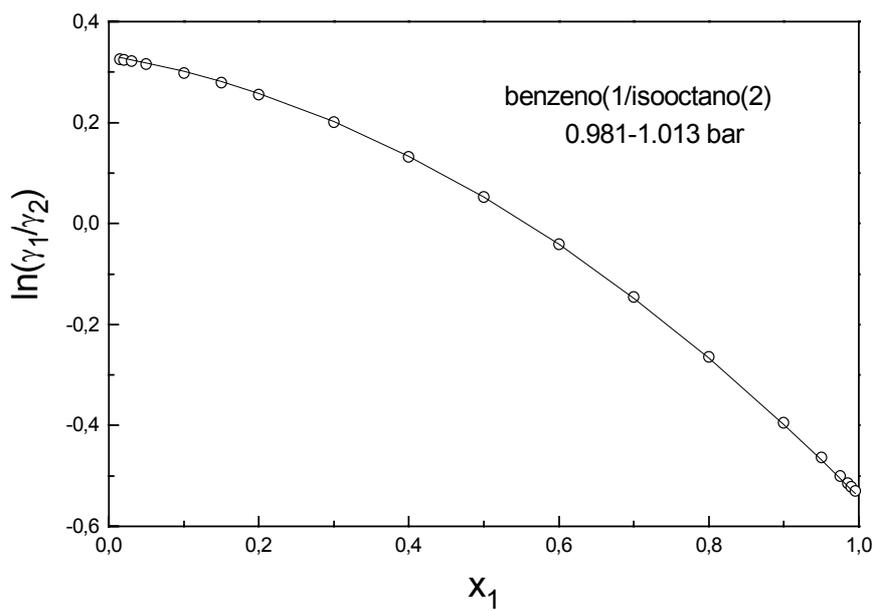
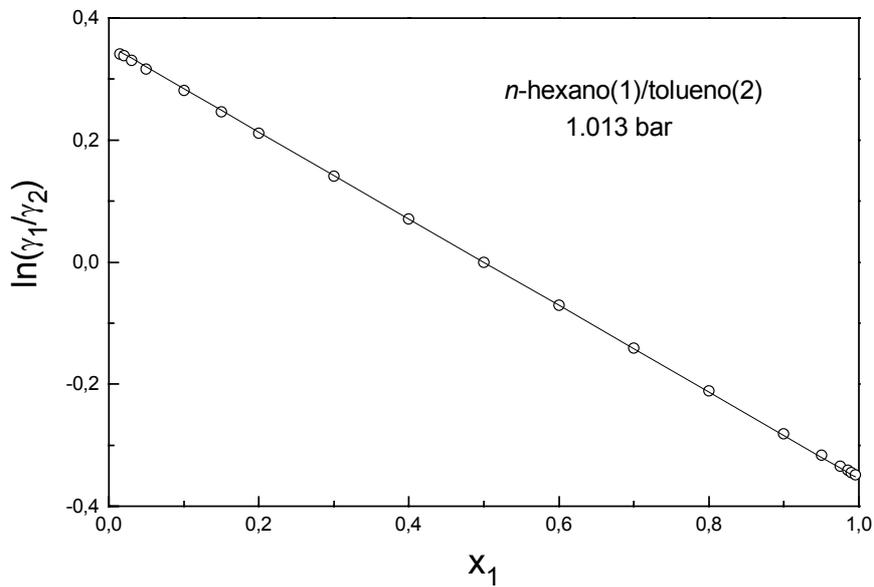
$$RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = A(x_2 - x_1) + B(6x_1x_2 - 1) + C(x_1 - x_2)(8x_1x_2 - 1) + D(x_1 - x_2)^2(10x_1x_2 - 1) + \dots \quad (3.46)$$

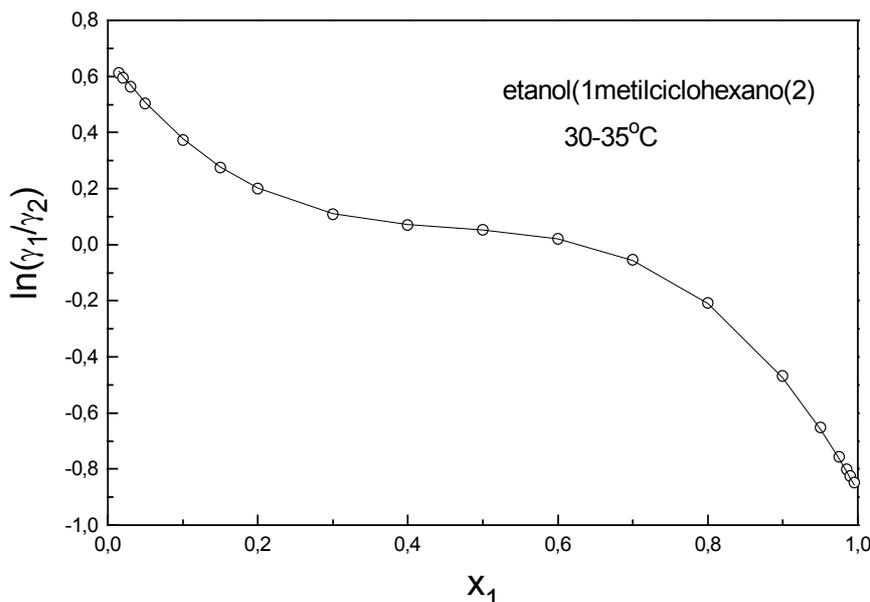
Para soluções simples, $B = C = D = \dots = 0$, e o gráfico é uma linha reta, como na primeira figura, para *n*-hexano/tolueno.

Na segunda figura aparecem os dados para uma solução um pouco mais complexa. Neste caso o gráfico tem alguma curvatura, e dois parâmetros são necessários. Embora as misturas nas duas figuras anteriores sejam similares (uma parafina e um aromático), a mistura 2 é mais complicada por causa da diferença no tamanho das moléculas dos componentes.

Na terceira figura temos uma mistura de comportamento muito mais complexo. O gráfico não tem apenas uma curvatura, mas também um ponto de inflexão. Por isso quatro parâmetros

foram necessários para fornecer uma representação adequada. A complexidade nesta solução (um álcool e um hidrocarboneto saturado) deve-se à presença de pontes de hidrogênio na molécula de álcool.





O número de parâmetros em (3.46) requeridos para representar os coeficientes de atividade de uma mistura binária dá uma indicação da complexidade aparente da mistura, fornecendo um critério para classificação. Quando quatro ou mais parâmetros são necessários para representar uma mistura, dizemos que esta é complexa, enquanto quando apenas um parâmetro é necessário, dizemos que a mistura é simples. A maior parte das misturas em sistemas não eletrolíticos são de complexidade intermediária e requerem dois ou três parâmetros.

É óbvio que tal tipo de classificação é necessariamente arbitrária, e apenas porque um bom ajuste de dados foi obtido com um ou dois parâmetros não podemos concluir que a mistura seja realmente simples; em muitos casos o bom ajuste é apenas um caso fortuito. Por exemplo, misturas binárias de álcoois (tais como metanol/etanol), são altamente complexas por causa da presença de vários tipos de pontes de hidrogênio; no entanto, muitas vezes é possível representar g^E deste tipo de misturas com uma equação de um ou dois parâmetros.

c) Expansão de Wohl e equações derivadas:

A expansão de Wohl é um método geral para representar g^E que pode ser estendido para misturas multicomponentes, e tem como vantagem o fato de poder atribuir algum significado físico a cada um dos seus parâmetros. Wohl expressou g^E de uma solução binária como uma série de potências em z_1 e z_2 , as frações efetivas volumétricas dos dois componentes:

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3 + 4a_{1222}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + \dots \quad (3.47)$$

onde

$$z_1 \equiv \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2}, \quad z_2 \equiv \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2}$$

A expansão de Wohl contém dois tipos de parâmetros, q 's e a 's. Os q 's são os volumes efetivos das moléculas; q_i é uma medida do tamanho da molécula i , ou a sua esfera de influencia na

solução. Uma molécula grande tem um q maior que uma molécula pequena, e, em misturas de líquidos não polares de forma similar, uma boa aproximação é supor que a razão entre os q 's das moléculas é igual à razão entre os volumes molares de líquido dos componentes puros. Os a 's são parâmetros de interação cujo significado físico, embora não precisamente, é em certa maneira similar ao dos coeficientes do virial¹. O parâmetro a_{12} é uma constante característica da interação entre as moléculas 1 e 2; o parâmetro a_{112} é uma constante característica da interação entre três moléculas, dois do componente 1 e uma do componente 2, e assim por diante. Admite-se que a probabilidade de qualquer par vizinho consistente numa molécula de 1 e uma molécula de 2 é $2z_1z_2$; da mesma maneira, a probabilidade de qualquer trinca vizinha consistente nas moléculas 1, 1 e 2 é $3z_1^2z_2$, e assim por diante. '

Quando a energia livre de Gibbs em excesso é expressa em relação a uma solução ideal de Lewis-Randall, como em (3.47), aparecem apenas interações envolvendo moléculas diferentes, isto é, termos do tipo z_1^2, z_1^3, \dots e z_2^2, z_2^3, \dots não aparecem na equação. Isto é uma consequência necessária da condição limite que diz que g^E é zero quando x_1 ou x_2 são zero. No entanto, se g^E é expressa em relação a uma solução ideal de Henry, que está diluída no componente 2, por exemplo, então a expansão de Wohl toma a forma:

$$\frac{g^{E*}}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = -a_{22}z_2^2 - a_{222}z_2^3 - a_{2222}z_2^4 - \dots \quad (3.48)$$

Neste caso, a_{22} é o coeficiente da auto-interação entre duas moléculas do componente 2, a_{222} é o coeficiente de auto-interação entre três moléculas do componente 2, e assim por diante. Como a solução ideal está muito diluída no componente 2, é a interação entre estas moléculas que origina os desvios do comportamento ideal, e não as interações entre moléculas de tipo 1 e 2.

A expansão de Wohl (3.47) é uma equação geral, e dá origem a várias outras equações, dependendo do truncamento e das suposições admitidas. Vejamos algumas das equações derivadas da expansão de Wohl.

Exemplo 2. Equações de Van Laar.

Consideremos o caso de uma solução binária cujos componentes não são muito diferentes em natureza química, mas que tem diferentes tamanhos de molécula, como benzeno e isooctano, por exemplo. Admitamos como suposição que os coeficientes de interação a_{112}, a_{122}, \dots e superiores podem ser desprezados, isto é, a expansão de Wohl é truncada depois do primeiro termo. Neste caso, (3.47) vira:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (3.49)$$

que é a equação de Van Laar. As expressões para o coeficiente de atividade podem ser encontradas de (3.26):

¹ Ver capítulo 4.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2} \quad (3.50)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (3.51)$$

onde $A' = 2q_1a_{12}$ e $B' = 2q_2a_{12}$, são parâmetros adimensionais. A razão entre A' e B' é a mesma que entre os volumes efetivos q_1 e q_2 , e também é igual à razão entre $\ln \gamma_1^\infty$ e $\ln \gamma_2^\infty$. Enquanto (3.50) e (3.51) contêm apenas dois parâmetros, (3.49) parece ser uma equação de três parâmetros. No entanto, dos valores empiricamente determinados de A' e B' , não é possível encontrar o valor do coeficiente de interação a_{12} , a não ser que alguma suposição adicional seja feita em relação ao valor de q_1 ou de q_2 . Para aplicações práticas, não é necessário conhecer os valores independentes de q_1 e q_2 , já que apenas a razão entre eles é importante.

As suposições embutidas na derivação das equações de Van Laar sugerem que elas devem ser aplicadas para soluções de líquidos relativamente simples, preferivelmente não polares. No entanto, tem sido constatado empiricamente que estas equações são freqüentemente capazes de representar os coeficientes de atividade de misturas bastante mais complexas. Em tais misturas, A' e B' deixam de ter um significado físico preciso, e se tornam apenas parâmetros empíricos. No caso especial onde as constantes de Van Laar A' e B' são iguais, as equações de Van Laar são idênticas às equações de Margules de dois sufixos.

Exemplo 3. Equações de Margules.

Consideremos agora uma solução binária cujos componentes não são muito diferentes em tamanho. Neste caso, podemos admitir que, na expansão de Wohl, $q_1 = q_2$. Desprezando os termos maiores que a quarta potência, e usando (3.26) para obter os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_1 = A'x_2^2 + B'x_2^3 + C'x_2^4 \quad (3.52)$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2}B' + 2C'\right)x_1^2 - \left(B' + \frac{8}{3}C'\right)x_1^3 + C'x_1^4 \quad (3.53)$$

onde

$$A' = q(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122} + 12a_{1112} - 6a_{1122})$$

$$B' = q(6a_{122} - 6a_{112} - 24a_{1112} - 8a_{1222} + 24a_{1122})$$

$$C' = q(12a_{1112} + 12a_{1222} - 18a_{1122})$$

Para efeitos de simplificação, e também porque os dados experimentais são geralmente limitados, é comum truncar a expansão depois dos termos cúbicos, quer dizer, fazendo $C' = 0$. Neste

caso a equação é chamada de *equação de Margules de três sufixos*, e tem dois parâmetros. Apenas naqueles casos onde os dados são suficientemente precisos e extensos, a expansão é truncada depois dos termos quárticos, e então temos a *equação de Margules de quatro sufixos*, com três parâmetros. Por outro lado, se a solução é simples, freqüentemente é suficiente reter apenas os termos quadráticos, e ficar com a *equação de Margules de dois sufixos* e apenas um parâmetro.

Embora a suposição $q_1 = q_2$ sugere que as equações de Margules devem ser usadas apenas para misturas cujos componentes tenham volumes molares similares, elas são usadas freqüentemente para todo tipo de misturas, sem levar em conta o tamanho relativo das moléculas.

Exemplo 4. Equações de Scatchard-Hamer.

Um último exemplo da flexibilidade da expansão de Wohl aparece quando consideramos a série truncada depois dos termos cúbicos, mas, ao invés de admitir $q_1 = q_2$, admitimos que:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

onde v_1 e v_2 são os volumes molares dos líquidos puros 1 e 2 à temperatura da solução. Usando (3.26) para obter os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_1 = A'z_2^2 + B'z_2^3 \quad (3.54)$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2}B'\right) \left(\frac{v_2}{v_1}\right) z_1^2 - B' \left(\frac{v_2}{v_1}\right) z_1^3 \quad (3.55)$$

onde

$$A' = v_1(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$$

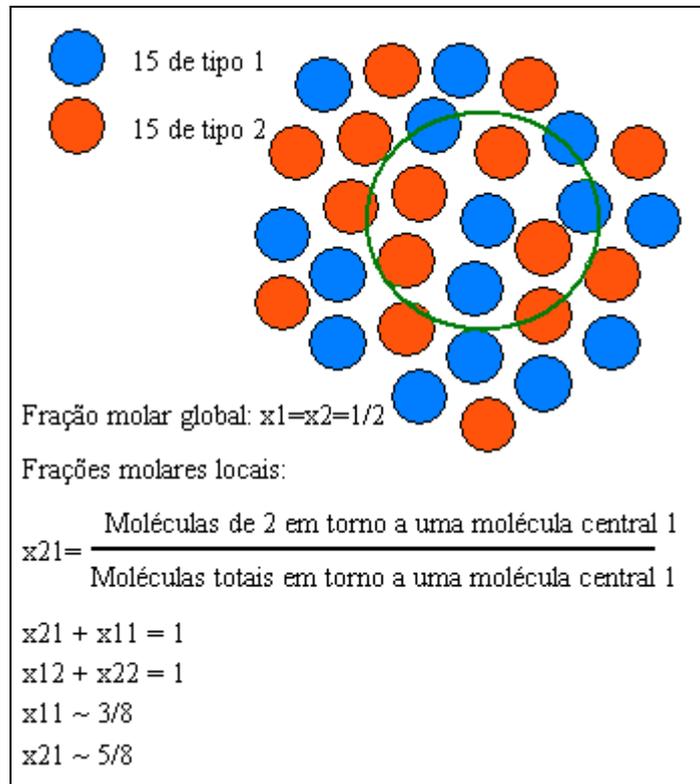
$$B' = v_1(6a_{122} - 6a_{112})$$

As equações (3.54) e (3.55) são as *equações de Scatchard-Hamer*, que usam apenas dois parâmetros ajustáveis. No entanto, não tem recebido muita atenção na literatura, apesar de suas suposições serem mais razoáveis que aquelas das equações de Van Laar ou de Margules. O comportamento das equações de Scatchard-Hamer pode ser considerado intermediário entre aqueles das equações de Van Laar e de Margules de três sufixos.

Muitas outras equações têm sido propostas para representar a relação entre os coeficientes de atividade e as frações molares. Algumas delas podem ser derivadas da expansão de Wohl, mas existem três importantes métodos que não podem ser obtidos da formulação de Wohl; esses métodos serão analisados a continuação.

d) Equação de Wilson:

Wilson apresentou em 1964 um modelo relacionando g^E com as frações molares baseado parcialmente em considerações moleculares, usando o conceito de composição local. Basicamente, o conceito de composição local estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição 'bulk', por causa das forças intermoleculares. A figura abaixo expressa este conceito.



O modelo tem a forma:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \tag{3.56}$$

Os coeficientes de atividade podem ser calculados de (3.44):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \tag{3.57}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \tag{3.58}$$

Em (3.56), g^E é definida em relação a uma solução ideal de Lewis-Randall; portanto, esta equação obedece a condição limite de $g^E = 0$ quando x_1 ou x_2 são zero.

A equação de Wilson tem dois parâmetros ajustáveis, Λ_{12} e Λ_{21} , que estão relacionados aos volumes molares dos líquidos puros e às diferenças de energia características:

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (3.59)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (3.60)$$

onde os λ 's são energias de interação entre as moléculas designadas nos subscritos. Num sentido estrito, as diferenças entre as energias devem ser consideradas como dependentes da temperatura, mas em muitos casos esta dependência pode ser desprezada sem introduzir erros muito significativos. Se essas diferenças são consideradas independentes da temperatura, pelo menos ao longo de pequenos intervalos, a equação de Wilson proporciona não apenas uma expressão para os coeficientes de atividade em função da composição, mas também uma estimativa da variação dos coeficientes de atividade com a temperatura. Isto é uma grande vantagem em cálculos isobáricos, onde a temperatura varia com a composição.

A equação de Wilson fornece uma boa representação da energia livre de Gibbs em excesso para uma variedade de misturas, e é particularmente útil para soluções de compostos polares ou com tendência à associação em solventes não polares, onde equações como Van Laar ou Margules não são suficientes. A equação de Wilson apresenta também como vantagem o fato de ser facilmente estendida para soluções multicomponentes, mas apresenta uma séria desvantagem: o modelo não é capaz de prever miscibilidade parcial, ou seja, não é útil para cálculos de equilíbrio líquido-líquido.

Parâmetros para o modelo de Wilson têm sido apresentados para uma ampla variedade de misturas por Gmehling et al., nos volumes de DECHEMA Chemistry Data Series relativos ao equilíbrio líquido-vapor.

e) Equação NRTL:

Renon e Prausnitz desenvolveram a equação NRTL (*non-random, two-liquid*) baseados também no conceito de composição local, mas, a diferença do modelo de Wilson, o modelo NRTL é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. O modelo é:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (3.61)$$

onde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad , \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad , \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

O significado dos g_{ij} é similar aos λ_{ij} da equação de Wilson, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações i - j . O parâmetro α_{12} está relacionado com a não-randomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura, quer dizer, que os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente (ou seja, uniformemente), mas que seguem um padrão ditado pela composição local. Quando α_{12} é zero, a mistura é completamente aleatória, e a equação se reduz à equação de Margules de dois sufixos.

Os coeficientes de atividade podem ser expressos como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (3.62)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3.63)$$

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, NRTL não oferece muita vantagem sobre Van Laar ou Margules-três sufixos, mas, para sistemas fortemente não ideais, esta equação pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os três parâmetros. NRTL também pode ser facilmente estendido para misturas multicomponentes.

f) Equação UNIQUAC:

Já que os dados experimentais geralmente não são suficientemente precisos para garantir um bom resultado na estimação dos três parâmetros de NRTL, alguns intentos têm sido feitos para desenvolver uma equação de dois parâmetros para g^E que retenha as vantagens da equação de Wilson, sem, no entanto, estar limitada aos sistemas de miscibilidade total. Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que, de alguma maneira, é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim (1952) para moléculas não-randômicas a misturas contendo componentes de diferente tamanho. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase-química Universal, ou, pelas siglas em inglês, UNIQUAC. A equação UNIQUAC para g^E consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição e do tamanho e forma das moléculas, pelo que necessita apenas de dados do componente puro; no entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A equação tem a forma:

$$g^E = g^E_{\text{(combinatorial)}} + g^E_{\text{(residual)}} \quad (3.64)$$

Para uma mistura binária:

$$\frac{g^E_{\text{comb}}}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \quad (3.65)$$

$$\frac{g^E_{\text{res}}}{RT} = -q'_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - q'_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad (3.66)$$

onde o número de coordenação z é igual a 10. As frações de segmentos, Φ_i^* , e as frações de área, θ_i e θ'_i estão dadas por:

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (3.67)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (3.68)$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2}, \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (3.69)$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular dos componentes puros, e dependem do tamanho da molécula e da área superficial externa da mesma. Na formulação original do método, $q = q'$. Para água, valores de q' foram ajustados empiricamente, enquanto que para álcoois, foi determinado que a superfície de interação q' é menor que a superfície geométrica externa. Para outros fluidos, geralmente considera-se $q = q'$.

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} , que, pela sua vez, estão dados por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (3.70)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (3.71)$$

onde Δu_{12} e Δu_{21} são as energias características de interação, que são fracamente dependentes da temperatura.

Os coeficientes de atividade vêm dados por:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right) \quad (3.72)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) + \theta'_1 q'_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right) \quad (3.73)$$

onde:

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad , \quad l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (3.74)$$

UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não-eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial. Parâmetros para UNIQUAC aparecem reportados para uma grande quantidade de sistemas em DECHEMA Chemistry Data Series.

Funções de excesso para misturas multicomponentes:

Para propósitos práticos, o uso mais importante das funções de excesso está na sua extensão a misturas multicomponentes. Os métodos analisados até agora para misturas binárias podem ser facilmente estendidos para o caso multicomponente, sem precisar suposições adicionais e sem introduzir constantes que não possam ser obtidas a partir dos dados binários.

a) Equação de Wilson:

Para uma solução de m componentes, a equação de Wilson é:

$$-\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left[\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (3.75)$$

onde

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (3.76)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (3.77)$$

O coeficiente de atividade para qualquer componente k é dado por:

$$\ln \gamma_k = -\ln \left[\sum_j x_j \Lambda_{kj} \right] + 1 - \sum_i \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \quad (3.78)$$

b) Equação NRTL:

Para uma solução de m componentes, a equação NRTL é:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (3.79)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (3.80)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (3.81)$$

O coeficiente de atividade para o componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (3.82)$$

c) Equação UNIQUAC:

Para um sistema multicomponente, a equação UNIQUAC é a soma das duas parcelas:

$$\frac{g_{\text{comb}}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \quad (3.83)$$

$$\frac{g_{\text{res}}^E}{RT} = - \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (3.84)$$

onde as frações de segmento e as frações de área estão dadas por:

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.85)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.86)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (3.87)$$

O número de coordenação z é fixado como 10, e, para qualquer componente i , o coeficiente de atividade é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (3.88)$$

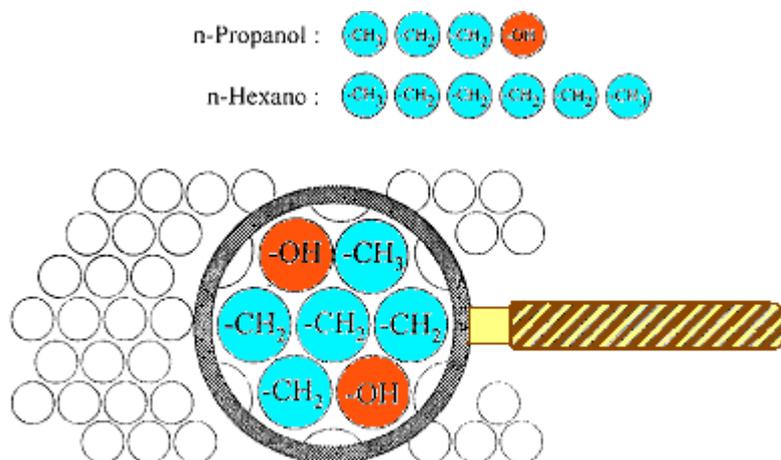
onde

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.89)$$

Em princípio, esses modelos são praticamente equivalentes. A utilização de um no lugar do outro justifica-se apenas pela disponibilidade de parâmetros binários, com a particularidade que a equação de Wilson não é aplicável a sistemas parcialmente miscíveis.

Contribuição de grupo:

O conceito da contribuição de grupo, introduzido por Langmuir (1925), admite que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais, como aparece na figura abaixo [Gmehling, 1995].



Desta maneira, as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mesma. A idéia é extremamente atrativa, pois com uma quantidade relativamente pequena de grupos é possível representar uma quantidade imensa de misturas. No entanto, a hipótese da aditividade é necessariamente aproximada, já que a presença de outros grupos na mistura afetará a influência específica de um dado grupo.

O cálculo do coeficiente de atividade por contribuição de grupo geralmente expressa esta propriedade como a soma de duas partes: uma parte combinatorial, devida essencialmente às diferenças de forma e tamanho entre as moléculas na mistura, e que pode ser identificada como uma contribuição entálpica, e outra parte residual, devida às interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas, e que pode ser identificada como uma contribuição entrópica. Esta distinção é necessária, já que as não-idealidades da fase líquida devidas aos efeitos de forma e tamanho não podem ser associadas às interações energéticas entre os grupos. A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos no componente puro. Este termo constitui a chamada 'solução por grupos', onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura.

Vários modelos tem sido propostos para a representação do coeficiente de atividade por contribuição de grupo. Os mais difundidos são o ASOG (*Analytical Solution of Groups*; Derr e Deal, 1969, Kojima e Tochigi, 1979) e UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient*; Fredenslund et al., 1975, 1977). Neste texto o UNIFAC será considerado com mais detalhe.

A idéia básica do UNIFAC é combinar o conceito da solução por grupos para a parte residual com o modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) [Abrams e Prausnitz, 1975] para a parte combinatorial. Nesta última, uma correção do tipo Staverman-Guggenheim [Guggenheim, 1952] é aplicada à forma original de Flory-Huggins. O modelo, como já foi colocado, representa o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{com}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (3.90)$$

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{\text{com}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (3.91)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad z = 10 \quad (3.92)$$

onde os parâmetros r_i e q_i são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (3.93)$$

que pela sua vez são calculados a partir da área superficial e volume dos grupos de Van der Waals, dados por Bondi (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (3.94)$$

Os fatores de normalização 15.17 e 2.5×10^9 foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e a área superficial externa de uma unidade CH_2 em polietileno.

A parte residual é dada pelo conceito de solução por grupos:

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k^{\text{grupos}} v_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (3.95)$$

com os coeficientes de atividade residuais dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.96)$$

onde Θ_m é a fração de área do grupo m , calculada por:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.97)$$

com X_m sendo a fração molar do grupo m na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (3.98)$$

e onde Ψ_{mn} são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n , dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{RT}\right) \quad (3.99)$$

onde a_{mn} representa a diferença entre as energias de interação entre grupos diferentes e grupos iguais.

Parâmetros de interação de grupo a_{mn} para uma grande quantidade de grupos tem sido sistematicamente reportados por vários autores, como Zarkarian et al. (1979), Herskowitz e Gottlieb (1981), Gmehling et al. (1982), Macedo et al. (1983), Tiegs et al. (1987) e Hansen et al. (1991). É importante assinalar que, no UNIFAC, os grupos podem ser grupos principais e grupos secundários (também chamados de subgrupos), variações dentro do mesmo grupo principal. Por exemplo, uma cetona pode ser cetona primária (onde o carbono e o oxigênio característicos vão unidos a um carbono primário CH_3) ou uma cetona secundária (onde o carbono e o oxigênio vão unidos a um carbono secundário CH_2). Então existem dois subgrupos cetona, um primário e um secundário, ambos pertencentes ao mesmo grupo principal cetona. Subgrupos do mesmo grupo principal tem, geralmente, diferentes parâmetros estruturais R_k e Q_k , mas têm os mesmos parâmetros de interação a_{mn} em relação a outros grupos.

Estes parâmetros foram todos calculados com um extenso banco de dados do equilíbrio líquido-vapor; no entanto, estes parâmetros não proporcionam um bom resultado quando se trata de prever dados do equilíbrio líquido-líquido. Por este motivo, Magnussen et al. (1981) apresentaram uma tabela de parâmetros específica para o líquido-líquido.

UNIFAC, como fica claro pela complexidade das equações, não é um método fácil de aplicar em uma situação simples. Ele é muito útil em misturas multicomponentes de substâncias variadas, pois precisa de muito menos parâmetros de interação que os modelos moleculares. No entanto, veremos aqui um exemplo simples, com o objetivo de explicar melhor a nomenclatura das equações.

Exemplo 5. Calcule os coeficientes de atividade para a mistura binária acetona (1) / n-pentano (2), a 307 K e $x_1 = 0,047$.

Solução:

A primeira providência é dividir as moléculas do sistema nos grupos UNIFAC correspondentes e procurar (a) os parâmetros estruturais R_k e Q_k de cada grupo, e (b) os parâmetros de interação a_{mn} entre cada par de grupos envolvido. Isto se faz mais facilmente na forma de tabela:

Molécula (i)	Nome	Grupo	Subgrupo	$v_j^{(i)}$	R_j	Q_j
Acetona (1)	CH3	1	1	1	0,9011	0,848
	CH3CO	9	19	1	1,6724	1,488
n-Pentano (2)	CH3	1	1	2	0,9011	0,848
	CH2	1	2	3	0,6744	0,540

A acetona (CH_3COCH_3) tem um grupo alquila CH_3 (grupo 1, subgrupo 1) e um grupo cetona CH_3CO (grupo 9, subgrupo 19). Portanto, $v_1^{(1)} = 1$ e $v_{19}^{(1)} = 1$. O n-pentano tem dois grupos CH_3 (grupo 1, subgrupo 1) e três grupos CH_2 (grupo 1, subgrupo 2). Portanto, $v_1^{(2)} = 2$ e $v_2^{(2)} = 3$.

Podemos então calcular os parâmetros de área e volume de cada molécula, r_i e q_i , pelas equações (3.93) e as frações de área e volume, bem como o parâmetro ℓ , pelas equações (3.92):

Molécula (i)	r_i	q_i	Φ_i	θ_i	ℓ_i
Acetona (1)	2,5735	2,336	0,0321	0,0336	-0,3860
n-Pentano (2)	3,8254	3,316	0,9679	0,9664	-0,2800

Desta maneira, temos toda a informação para calcular a parte combinatorial do coeficiente de atividade de cada molécula:

$$\ln \gamma_1^{\text{com}} = \ln \frac{0,0321}{0,047} + (5)(2,336) \ln \frac{0,0336}{0,0321} - 0,3860 + \frac{0,0321}{0,047} [(0,047)(0,3860) + (0,953)(0,2784)]$$

$$\ln \gamma_1^{\text{com}} = -0,0403$$

$$\ln \gamma_1^{\text{com}} = -0,0007$$

Agora, passando à parte residual, comecemos por calcular os parâmetros de interação energética de grupo Ψ_{mn} . Os parâmetros de interação de grupo a_{mn} estão tabelados para os grupos principais. Como na mistura problema há apenas dois grupos principais, 1 e 9, o cálculo é fácil. Da tabela UNIFAC:

$$a_{1,9} = 476,40 \quad \text{e} \quad a_{9,1} = 26,760$$

Daqui,

$$\Psi_{1,19} = \Psi_{2,19} = \exp\left(-\frac{476,40}{307}\right) = 0,2119$$

$$\Psi_{1,19} = \Psi_{2,19} = \exp\left(-\frac{26,760}{307}\right) = 0,9165$$

$$\Psi_{1,1} = \Psi_{2,2} = \Psi_{1,2} = \Psi_{2,1} = \Psi_{19,19} = 1, \quad \text{pois} \quad a_{1,1} = a_{9,9} = 0$$

Note que é mais conveniente calcular os parâmetros de interação por subgrupo e não por grupo.

Para calcular os coeficientes de atividade residuais no componente puro i , devemos achar as frações molares de cada grupo em cada molécula, X_m . Para a acetona (1),

$$X_1^{(1)} = \frac{v_1^{(1)}}{v_1^{(1)} + v_{19}^{(1)}} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2} \quad \text{Do mesmo modo,} \quad X_{19}^{(1)} = \frac{1}{2}$$

Daqui,

$$\theta_1^{(1)} = \frac{1/2(0,848)}{1/2(0,848) + 1/2(1,488)} = 0,363 \quad \text{e} \quad \theta_{19}^{(1)} = 1 - 0,363 = 0,637$$

Então, os coeficientes de atividade residuais dos grupos 1 e 19 na acetona pura são:

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = 0,848 \left[- \frac{1 - \ln[0,363 + (0,637)(0,9165)]}{0,363 + (0,637)(0,9165)} + \frac{(0,637)(0,2119)}{(0,363)(0,2119) + 0,637} \right] = 0,409$$

$$\ln \Gamma_{19}^{(1)} = 1,488 \left[- \frac{1 - \ln[(0,363)(0,2119) + 0,637]}{(0,363)(0,9165) + 0,637} + \frac{0,637}{(0,363)(0,2119) + 0,637} \right] = 0,139$$

Para o n-pentano (2), as frações molares dos grupos são:

$$X_1^{(2)} = \frac{v_1^{(2)}}{v_1^{(2)} + v_2^{(2)}} = \frac{2}{2+3} = \frac{2}{5} \quad \text{Do mesmo modo,} \quad X_2^{(2)} = \frac{3}{5}$$

Daqui,

$$\theta_1^{(2)} = \frac{2/5(0,848)}{2/5(0,848) + 3/5(0,540)} = 0,511 \quad \text{e} \quad \theta_2^{(2)} = 1 - 0,511 = 0,489$$

e os coeficientes de atividade residuais no pentano puro são:

$$\ln \Gamma_1^{(2)} = 0,848 \left[1 - \ln[0,511 + 0,489] - \left\{ \frac{0,511}{0,511 + 0,489} + \frac{0,489}{0,511 + 0,489} \right\} \right] = 0$$

$$\ln \Gamma_2^{(2)} = 0,540 \left[1 - \ln[0,511 + 0,489] - \left\{ \frac{0,511}{0,511 + 0,489} + \frac{0,489}{0,511 + 0,489} \right\} \right] = 0$$

Esta conta nem precisava ter sido feita: como os dois subgrupos 1 e 2 pertencem ao mesmo grupo principal, não existe interação entre eles, e os coeficientes de atividade residuais serão sempre zero.

Agora devemos calcular os coeficientes de atividade residuais de cada grupo na mistura problema. Para isto, as frações dos três tipos de subgrupo são calculadas:

$$X_1 = \frac{(0,047)(1) + (0,953)(2)}{(0,047)(2) + (0,935)(5)} = 0,4019$$

$$X_2 = \frac{(0,953)(3)}{(0,047)(2) + (0,935)(5)} = 0,5884$$

$$X_{19} = \frac{(0,047)(1)}{(0,047)(2) + (0,935)(5)} = 0,0097$$

Apenas para confirmar, $\sum_m X_m = 0,4019 + 0,5884 + 0,0097 = 1$

Daqui,

$$\theta_1 = \frac{(0,848)(0,4019)}{(0,848)(0,4019) + (0,540)(0,5884) + (1,488)(0,0097)} = 0,5064$$

$$\theta_2 = \frac{(0,540)(0,5884)}{(0,848)(0,4019) + (0,540)(0,5884) + (1,488)(0,0097)} = 0,4721$$

$$\theta_{19} = \frac{(1,488)(0,0097)}{(0,848)(0,4019) + (0,540)(0,5884) + (1,488)(0,0097)} = 0,0214$$

Então, os coeficientes de atividade residuais dos três grupos na mistura problema são:

$$\ln \Gamma_1 = 0,848 \left[\begin{array}{l} 1 - \ln[0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)] \\ - \left\{ \begin{array}{l} \frac{0,5064}{0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)} \\ + \frac{0,4721}{0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)} \\ + \frac{(0,0214)(0,2119)}{(0,5064)(0,2119) + (0,4721)(0,2119) + 0,0214} \end{array} \right\} \end{array} \right] = 1,45 \times 10^{-3}$$

$$\ln \Gamma_2 = 0,540 \left[\begin{array}{l} 1 - \ln[0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)] \\ - \left\{ \begin{array}{l} \frac{0,5064}{0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)} \\ + \frac{0,4721}{0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)} \\ + \frac{(0,0214)(0,2119)}{(0,5064)(0,2119) + (0,4721)(0,2119) + 0,0214} \end{array} \right\} \end{array} \right] = 9,26 \times 10^{-4}$$

$$\ln \Gamma_{19} = 1,488 \left[1 - \ln[(0,5064)(0,2119) + (0,4721)(0,2119) + 0,0214] \right] - \left\{ \begin{array}{l} \frac{(0,5064)(0,9165)}{0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)} \\ + \frac{(0,4721)(0,9165)}{0,5064 + 0,4721 + (0,0214)(0,9165)} \\ + \frac{0,0214}{(0,5064)(0,2119) + (0,4721)(0,2119) + 0,0214} \end{array} \right\} = 2,21$$

Então, a parte residual do coeficiente de atividade já pode ser calculada pela solução por grupos, equação (3.95):

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$$

$$\ln \gamma_1^{\text{res}} = (1)(1,45 \times 10^{-3} - 0,409) + (1)(2,21 - 0,139) = 1,66$$

$$\ln \gamma_2^{\text{res}} = (2)(1,45 \times 10^{-3} - 0,0) + (3)(9,26 \times 10^{-4} - 0,0) = 5,86 \times 10^{-3}$$

Por último, o coeficiente de atividade total é a soma da parte combinatorial e a parte residual:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^{\text{com}} + \ln \gamma_1^{\text{res}} = -0,0403 + 1,66 = 1,62 \quad \boxed{\gamma_1 = 5,07}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^{\text{com}} + \ln \gamma_2^{\text{res}} = -0,0007 + 5,68 \times 10^{-3} = 4,98 \times 10^{-3} \quad \boxed{\gamma_2 = 1,01}$$

Valores experimentais (Lo et al., 1962) são $\gamma_1 = 4,41$ e $\gamma_2 = 1,11$. Os valores calculados por UNIFAC não são tão precisos quanto poderia se desejar, mas mais uma vez devemos lembrar que modelos por contribuição de grupo são necessariamente aproximados, já que a hipótese da aditividade das diferentes contribuições não é perfeita. No entanto, o cálculo obtido é uma aproximação bastante boa, sobre tudo levando em conta que o método é completamente preditivo.

Problemas:

- Os seguintes dados de equilíbrio líquido-vapor a 30°C para o sistema iodeto de etila (1) - heptano (2) foram apresentados por Smyth e Engel (1929).

x_1	y_1	P (mmHg)
0,0927	0,3333	81,90
0,1628	0,4556	93,50
0,2458	0,5502	105,60
0,2965	0,6105	114,00
0,3548	0,6532	121,40
0,4134	0,6900	127,40
0,4836	0,7216	132,90
0,5281	0,7560	136,90
0,5738	0,7736	140,90
0,6124	0,7801	143,70
0,7056	0,8385	149,80
0,7743	0,8648	154,60
0,8325	0,8899	158,00
0,8892	0,9199	159,90

Dadas as constantes da equação de Wilson a 30°C: $\Lambda_{12} = 0,49867$, $\Lambda_{21} = 0,86426$ e as constantes da equação de Wagner para a pressão de vapor:

$$\ln \frac{P_{\text{vap}}}{P_c} = \frac{T_c}{T} \left[A(1 - Tr) + B(1 - Tr)^{1.5} + C(1 - Tr)^3 + D(1 - Tr)^6 \right]$$

	iodeto de etila	heptano
A	-6,50172	-7,67468
B	1,05321	1,37068
C	-3,16148	-3,53620
D	-0,64188	-3,20243
Pc	47,0 bar	27,4 bar
Tc	554,0 K	540,3 K

calcule os coeficientes de atividade experimentais e teóricos e compare-os fazendo os gráficos que considere necessários, bem como calculando os desvios. Baseando-se nos gráficos e nos desvios, responda: na sua opinião, a equação de Wilson consegue representar bem o comportamento do sistema?

2) As constantes NRTL para o sistema cloroformio (1) -metanol (2) a 1 atm são: $\alpha_{12} = 0,30$, $\tau_{12} = 2,1416$ e $\tau_{21} = -0,1998$. Use estas constantes para predizer e traçar os gráficos y-x e T-y-x. Compare os seus resultados com os dados experimentais:

x_1	y_1	T °C
0,0400	0,1020	63,0
0,0950	0,2150	60,9
0,1960	0,3780	57,8
0,2870	0,4720	55,9
0,4250	0,5640	54,3
0,6500	0,6500	53,5
0,7970	0,7010	53,9
0,9040	0,7680	55,2
0,9700	0,8750	57,9

As constantes para a equação de Wagner para a pressão de vapor são:

	cloroformio	metanol
A	-6,95546	-8,54796
B	1,16625	0,76982
C	-2,13970	-3,10850
D	-3,44421	1,54481
Pc	53,7 bar	80,9 bar
Tc	536,4 K	512,6 K

3) Para o sistema etanol (1) - hexano (2) a 1 atm, dados fornecidos por Sinor e Weber (1960) apontam $\gamma_1^\infty = 21,72$ e $\gamma_2^\infty = 9,104$. Desprezando o efeito da temperatura, use estes valores para determinar as constantes τ_{12} e τ_{21} da equação NRTL, sabendo que $\alpha_{12} = 0,47$. Depois, estime os coeficientes de atividade no ponto de azeotropia, $x_1 = 0,332$.

4) Resolva o problema anterior usando a equação UNIQUAC, sabendo que no ponto de azeotropia $T = 331,15$ K. Os dados que você precisa são:

$$\Delta u_{12} = -335,0 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta u_{21} = 940,9 \text{ cal/mol}$$

$$r_1 = 2,17$$

$$r_2 = 4,50$$

$$q_1 = 2,70$$

$$q_2 = 3,86$$

5) Obtenha os coeficientes de atividade para o sistema 2,3-dimetilbutano (1)/clorofôrmio (2) a 57°C e $x_1 = 0,275$ pelo método UNIFAC. Procure as constantes necessárias em Reid, Prausnitz e Poling, "The Properties of Gases and Liquids" ou em Fredenslund, Gmehling e Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC". (Estes livros podem ser encontrados com o professor ou na biblioteca).

6) Uma solução binária pode ser representada por $g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$, que é parte da expansão de Redlich-Kister. Ache a expressão para o coeficiente de atividade do componente 1.