

Capítulo 5: Cálculos de Equilíbrio de Fases

O problema geral do equilíbrio líquido-vapor:

Como apontado no capítulo 1, a base termodinâmica para a solução do problema do equilíbrio líquido-vapor é dada por um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos através das fases em equilíbrio:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (5.1)$$

O mesmo critério pode ser expresso em termos das fugacidades:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (5.2)$$

Como apontado no capítulo 3, a fugacidade da fase líquida é função da temperatura T , da pressão P e das $N-1$ frações molares independentes na fase líquida x_i ; da mesma maneira, como apontado no capítulo 4, a fugacidade da fase vapor é função da temperatura T , da pressão P , e das $N-1$ frações molares independentes na fase vapor y_i . Então, de acordo com a regra das fases, as $2N$ variáveis estão relacionadas pelas N equações representadas por (5.2). Portanto, N variáveis devem ser especificadas na formulação de um problema de equilíbrio líquido-vapor, para poder calcular as outras N variáveis usando as N relações disponíveis. Normalmente, as N variáveis são especificadas fixando T ou P e as composições da fase líquida ou vapor. Por isto, a maior parte dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor cai em uma das seguintes categorias:

- a) Dados P e x_i , calcular T e y_i .
- b) Dados T e x_i , calcular P e y_i .
- c) Dados P e y_i , calcular T e x_i .
- d) Dados T e y_i , calcular P e x_i .

Os primeiros dois casos são chamados de cálculos de ponto de bolha, enquanto os dois últimos são chamados de cálculos de ponto de orvalho. Embora os detalhes dos procedimentos de cálculo sejam diferentes, todos eles partem da mesma formulação matemática.

A abordagem "gamma-phi":

O procedimento normal é representar as fugacidades da fase líquida usando o coeficiente de atividade e uma fugacidade de referência:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (5.3)$$

e as fugacidades da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (5.4)$$

Existem algumas simplificações no coeficiente de atividade e na fugacidade de referência:

- a) os coeficientes de atividade são independentes da pressão.
 b) o volume molar da fase líquida é independente da pressão e é igual ao volume do líquido saturado V_i^{sat} . Daqui aparece a correção de Poynting, como foi dado no capítulo 3:

$$\text{POY}_i = \exp\left[\frac{V_i^{\text{sat}}}{RT}(P - P_i^{\text{sat}})\right] \quad (5.5)$$

e a fugacidade de referência pode ser expressa como:

$$f_i^o = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \text{POY}_i \quad (5.6)$$

Com estas substituições, o critério de equilíbrio (5.2) pode ser re-escrito como:

$$\boxed{y_i \hat{\phi}_i^V P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \text{POY}_i} \quad (5.7)$$

Nesta abordagem, uma equação de estado, através do coeficiente de fugacidade, é usada para predizer o comportamento e as não idealidades da fase vapor, enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, através do coeficiente de atividade, é usado para predizer o comportamento e as não idealidades da fase líquida. Esta é uma abordagem tradicional, que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, e é adequada para sistemas a pressões baixas ou moderadas, embora não seja aplicável a sistemas a pressões altas. Esta limitação deve-se aos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões.

A abordagem "phi-phi":

O procedimento formal consiste em representar ambas as fugacidades da equação (5.2) pelos coeficientes de fugacidade:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (5.8)$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (5.9)$$

e, com essas substituições, o critério de equilíbrio (5.2) pode ser escrito:

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (5.10)$$

Neste caso, uma equação de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio, através dos respectivos coeficientes de fugacidade. De um ponto de vista termodinâmico, este método apresenta como vantagens a representação uniforme das propriedades termodinâmicas da solução, sem usar estados hipotéticos de referência, a inclusão de dependências com temperatura e pressão, e a possibilidade de calcular também propriedades calorimétricas e volumétricas. O método pode ser usado numa larga faixa de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas.

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

pressão e composição. Nesta abordagem, a capacidade da equação de estado de predizer propriedades de componentes puros, tais como pressão de vapor, entalpia de vaporização ou volume do líquido saturado, é um aspecto fundamental. Equações de estado cúbicas são particularmente interessantes pela sua simplicidade, e porque o número das suas raízes é sempre conhecido; além disso, as raízes tem solução analítica e é sempre possível atribuir a elas um significado físico. O cálculo dos coeficientes de fugacidade para ambas as fases usando uma equação de estado pode ser realizado usando T e P ou T e V como variáveis independentes, através das equações (2.15) e (2.55):

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

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (2.55)$$

Cálculos de equilíbrio (pontos de bolha e orvalho):

Seja usando a abordagem "gamma-phi", seja usando a abordagem "phi-phi", o cálculo dos pontos de bolha e de orvalho deve ser feito de maneira iterativa, em virtude da complicada dependência funcional implícita nas equações (5.7) e (5.10).

Começaremos com a abordagem "gamma-phi", onde a equação-chave é (5.7), e consideremos separadamente as quantidades termodinâmicas que aparecem nela. O coeficiente de fugacidade na fase vapor $\hat{\phi}_i^V$ é calculado pelas equações (2.15) ou (2.55), usando uma equação de estado previamente escolhida, aplicável à fase vapor na faixa de condições necessária. O coeficiente de fugacidade do componente i puro como vapor saturado ϕ_i^{sat} é calculado pelas mesmas expressões, nas condições de saturação. A pressão de saturação P_i^{sat} é apenas função da temperatura, e pode ser calculada por expressões do tipo Antoine ou Wagner, com constantes empíricas previamente conhecidas, ou determinada a partir de medições experimentais. A correção de Poynting também é uma quantidade que depende apenas da temperatura, onde o volume do líquido saturado pode ser calculado por expressões do tipo Spencer-Danner-Rackett, que dependem apenas da temperatura e da natureza química da molécula. Por outro lado, em virtude de serem, por hipótese, independentes da pressão, os coeficientes de atividade são funções da temperatura e da composição da fase líquida, podendo ser calculados pelas expressões revistadas no capítulo 3. Conhecidas todas essas informações, é possível estabelecer uma rotina para a resolução simultânea do sistema de N equações representado por (5.2), para cada classe de problema de equilíbrio. Consideremos, como exemplo, o primeiro caso, cálculo de T e y_i dados P e x_i , o caso chamado BOLHA T, descrito no fluxograma da figura 1.

Inicia-se com os valores conhecidos de P e x_1, x_2, \dots, x_n (fazendo $\sum x_i = 1$) e as constantes necessárias para o cálculo das funções termodinâmicas como pressão de vapor, volume do líquido saturado, correção de Poynting, parâmetros da equação de estado e parâmetros do modelo de coeficiente de atividade. A temperatura é desconhecida, sendo um dos objetivos do cálculo; no entanto, nada pode-se fazer sem um valor de temperatura, já que todas as quantidades são dependentes dela. Portanto, inicia-se também com uma estimativa "razoável" da temperatura do

sistema. Os coeficientes de fugacidade dependem da composição da fase vapor, também desconhecida; por isso, a primeira estimativa é fazer todos os valores de $\hat{\phi}_i^V = 1$.

A primeira etapa é calcular os valores de pressão de vapor (com um modelo tipo Antoine ou Wagner), os coeficientes de fugacidade no ponto de saturação (com a equação de estado escolhida), e os coeficientes de atividade (com o modelo de g^E escolhido). Com todas essas quantidades, pode-se agora calcular a composição da fase vapor y_i , usando o critério de equilíbrio (5.7). Cada y_i é determinado por um cálculo independente, de modo que a condição $\sum y_i = 1$ não foi imposta. No final do cálculo, os valores devem satisfazer esta condição, mas é muito pouco provável que as primeiras estimativas estejam de acordo. Por isso, calcula-se agora o valor de $\sum y_i$, e os valores de y_i são normalizados, fazendo:

$$y_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \tag{5.11}$$

Deste modo, a condição $\sum y_i = 1$ será satisfeita. Dispõe-se agora de um conjunto de y_i , de onde os coeficientes de fugacidade da fase vapor $\hat{\phi}_i^V$ podem ser calculados, a partir da equação de estado. Uma vez calculado o primeiro conjunto de $\hat{\phi}_i^V$ o ciclo interno da figura 1 é completado calculando um novo conjunto de y_i . Já que a temperatura não mudou, os valores de P_i^{sat} , γ_i e ϕ_i^{sat} permanecem constantes.

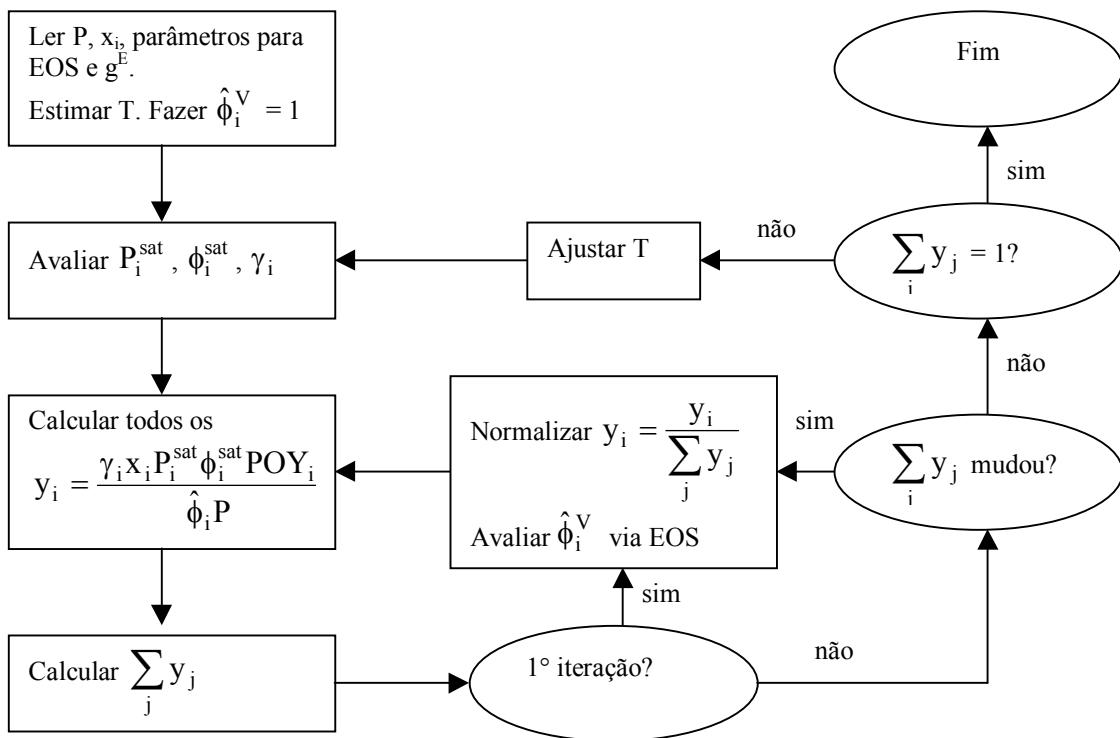


Figura 1. Fluxograma BOLHA T

Novamente a soma Σy_i é calculada, e o novo valor é comparado com o da iteração anterior. Caso tenha havido uma mudança, os $\hat{\phi}_i^V$ são recalculados e começa outra iteração. O processo se repete até que a modificação na soma Σy_i de uma iteração para a seguinte seja menor que uma tolerância previamente estabelecida. Quando esta condição é satisfeita, a etapa seguinte é verificar se Σy_i é igual à unidade; se for, o cálculo está terminado: os valores de y_i são os valores de equilíbrio na fase vapor, e a temperatura admitida inicialmente é a temperatura de equilíbrio.

Quando Σy_i não for igual à unidade, o valor admitido de T deve ser ajustado de acordo a algum esquema razoável, considerando que, se $\Sigma y_i > 1$, a temperatura admitida é muito alta, e, se $\Sigma y_i < 1$, a temperatura admitida é muito baixa. Prausnitz et al. propõem o uso de uma função Newton-Raphson para determinar o novo valor de T , aproveitando o critério de equilíbrio. Pode-se escrever:

$$x_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i^V P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} P O Y_i} \quad (5.12)$$

onde todas as quantidades são dependentes da temperatura. Como a condição $\Sigma x_i = 1$ deve ser cumprida, então:

$$\sum_i \frac{y_i \hat{\phi}_i^V P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} P O Y_i} = 1 \quad (5.13)$$

ou

$$1 - \sum_i \frac{y_i \hat{\phi}_i^V P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} P O Y_i} = 0 \quad (5.14)$$

o que equivale a dizer $F(T) = 0$, uma função da temperatura. Procura-se a raiz desta função com um procedimento tipo Newton-Raphson, e encontra-se assim a nova temperatura. Todo o processo iterativo é reiniciado com esta nova temperatura, mantendo os valores dos coeficientes de fugacidade já calculados como uma nova estimativa. O processo todo se repete até que Σy_i difira da unidade por uma tolerância previamente estabelecida.

Se algumas suposições são introduzidas, o cálculo pode ficar muito mais simples. Por exemplo, se estamos trabalhando a pressões baixas ou moderadas, perto da pressão atmosférica, a fase vapor pode ser admitida como ideal, fazendo todos os $\hat{\phi}_i^V$ e ϕ_i^{sat} iguais à unidade para todos os componentes. Com esta hipótese, o critério de equilíbrio (5.7) vira:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} P O Y_i \quad (5.15)$$

e o esquema iterativo fica consideravelmente simplificado. O ciclo interno da figura 1 é eliminado, e o cálculo passa diretamente da soma Σy_i para a comparação da mesma com a unidade e o ajuste da temperatura. Esta suposição normalmente introduz um erro muito pequeno, já que, para um dado componente, $\hat{\phi}_i^V$ e ϕ_i^{sat} diferem significativamente menos um do outro do que diferem da unidade. Em virtude de $\hat{\phi}_i^V$ e ϕ_i^{sat} estarem em lados opostos de (5.7), a respectiva influência tende a cancelar-

se, pois eles tem quase o mesmo valor, exatamente como ocorreria se fossem ambos iguais à unidade.

Outra suposição possível é considerar a fase líquida como ideal, fazendo os γ_i e a correção de Poynting iguais à unidade, com o que (5.15) se transforma na lei de Raoult:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \tag{5.16}$$

No entanto, esta hipótese é considerada como bastante forte, já que a maior parte das misturas não exibem este tipo de comportamento.

Consideremos agora a abordagem "phi-phi", onde a equação chave é (5.10). Neste caso, tanto os coeficientes de fugacidade da fase líquida quanto os da fase vapor são calculados pela mesma equação de estado, seguindo as equações (2.15) ou (2.55). Usemos como exemplo o segundo caso, cálculo de P e y_i , dados T e x_i , o chamado BOLHA P, como aparece no fluxograma da figura 2.

Inicia-se com os valores conhecidos de T e x_1, x_2, \dots, x_n , fazendo $\sum x_i = 1$, e com as constantes necessárias para o cálculo dos parâmetros da equação de estado escolhida. A pressão P e as composições da fase vapor são desconhecidas e os objetivos do cálculo, mas os $\hat{\phi}_i^L$ dependem da pressão, e os $\hat{\phi}_i^V$ dependem da pressão e das composições da fase vapor, pelo que é necessário começar com estimativas "razoáveis" de P e y_i .

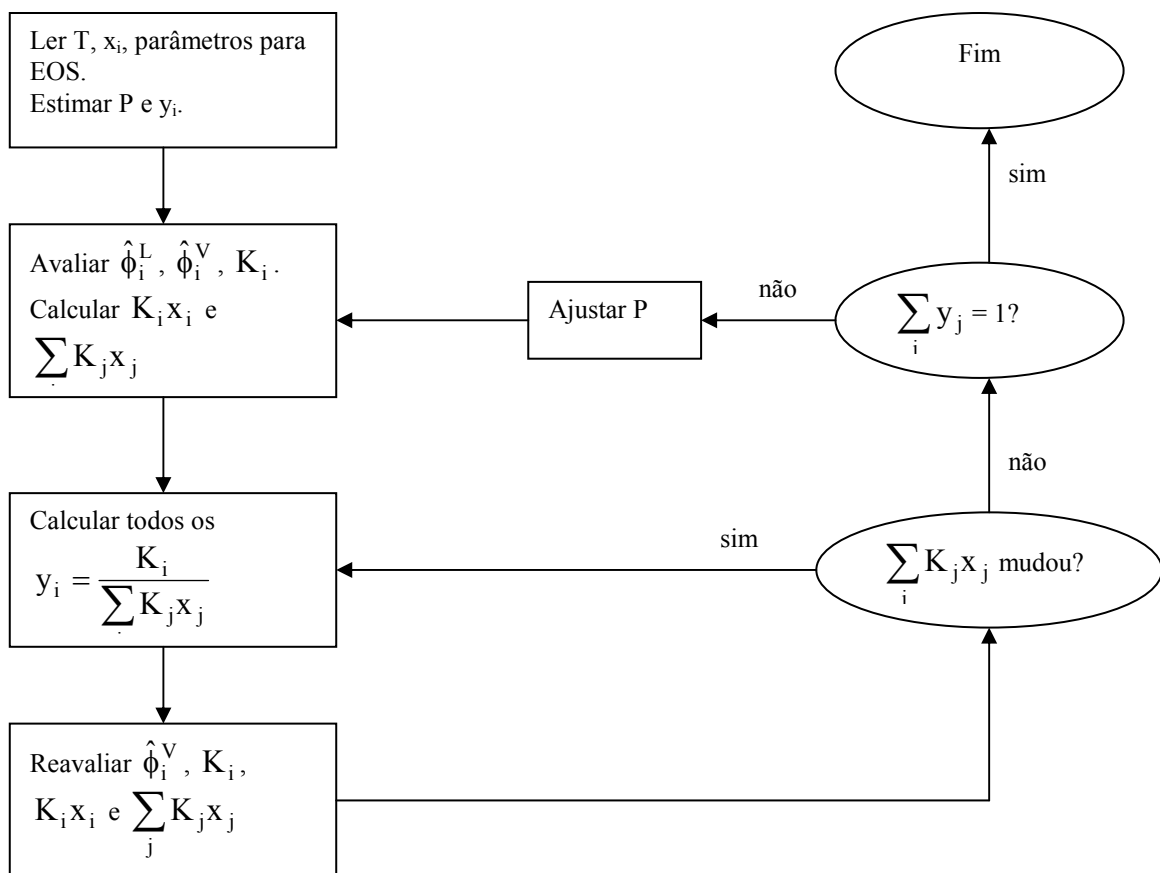


Figura 2. Fluxograma de BOLHA P

O primeiro passo é calcular os coeficientes de fugacidade $\hat{\phi}_i^L$ e $\hat{\phi}_i^V$ a partir da equação de estado. Com essas primeiras estimativas, pode-se calcular um conjunto de constantes K_i , dado por:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (5.17)$$

Esta equação é apenas um rearranjo do critério de equilíbrio (5.10), incorporando a definição $K_i \equiv y_i/x_i$. A constante K_i , chamada de coeficiente de distribuição ou simplesmente constante K , embora não acrescente absolutamente nada ao nosso conhecimento termodinâmico do sistema, é uma medida conveniente da tendência de um dado componente a se concentrar preferentemente em uma fase ou na outra. Quando K_i é maior do que a unidade, então o componente i tende a se concentrar na fase vapor, e é considerado um componente “leve”; por outro lado, quando K_i é menor do que a unidade, então o componente i se concentrará preferentemente na fase líquida, e será considerado um componente “pesado”. O uso de K_i é conveniente para aplicações computacionais, pois possibilita substituir um conjunto de composições y_i ou x_i em favor do outro.

Novas estimativas de y_i aparecem diretamente de (5.17), fazendo:

$$y_i = \frac{K_i x_i}{\sum_1 K_i x_i} \quad (5.18)$$

Com estes valores de y_i , podem ser recalculados os coeficientes de fugacidade na fase vapor junto com os K_i , o produto $K_i x_i$ e a soma $\sum y_i$. Já que a temperatura, a pressão e a composição da fase líquida não mudaram, os $\hat{\phi}_i^L$ permaneceram constantes.

A soma $\sum y_i$ é comparada com o valor anterior. Caso tenha havido mudança, os $\hat{\phi}_i^V$ são recalculados e começa uma nova iteração, repetindo-se o processo até que uma tolerância previamente determinada seja alcançada. Quando isto acontece, o próximo passo é conferir se a soma $\sum y_i$ é igual à unidade; se for, o cálculo está terminado, e os y_i são as composições da fase vapor no equilíbrio, com a pressão admitida inicialmente P como pressão de equilíbrio.

Quando a soma $\sum y_i$ for diferente da unidade, a pressão inicialmente admitida deve ser corrigida de acordo com algum esquema razoável, considerando que, se $\sum y_i > 1$, a pressão admitida é muito baixa, e, se $\sum y_i < 1$, a pressão admitida é muito alta. Prausnitz et al. propõem uma nova pressão como sendo $P = P \sum y_i$. O procedimento inteiro é reiniciado, mantendo os valores calculados de $\hat{\phi}_i^V$ como novas estimativas, e repete-se o cálculo até que a soma $\sum y_i$ difira da unidade por um valor menor que uma tolerância previamente estabelecida.

O cálculo pode ser simplificado, se, do mesmo modo que no caso anterior, a fase vapor é considerada ideal, e $\hat{\phi}_i^V = 1$. Neste caso, o critério de equilíbrio (5.10) vira

$$y_i = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (5.19)$$

e o ciclo interno da figura 2 é eliminado. Esta suposição apenas faz sentido a pressões perto da pressão atmosférica, mas introduz um erro maior do que aquele do caso anterior, já que não é possível cancelar a influência do $\hat{\phi}_i^V$ com um ϕ_i^{sat} .

Qualquer um dos quatro problemas, bolha P, bolha T, orvalho P e orvalho T, pode ser resolvido pela abordagem “gamma-phi” ou pela abordagem “phi-phi”. Os fluxogramas aqui mostrados são apenas algoritmos possíveis de resolução.

Cálculos de equilíbrio líquido-vapor (vaporização "flash"):

Um outro tipo de problema em equilíbrio líquido-vapor é o chamado "flash" ou vaporização instantânea. Um flash é uma destilação num estágio simples onde uma corrente de alimentação é parcialmente vaporizada para produzir uma fase vapor mais rica nos componentes voláteis. Há dois tipos principais de flash: isotérmico e isentálpico (usualmente adiabático).

a) Flash isotérmico:

Um esquema de flash isotérmico aparece na figura 3, onde uma alimentação líquida é aquecida sob pressão e as fases são separadas num tanque. Consideremos F moles da mistura de alimentação, com uma composição global z_i , sendo introduzida num separador onde são formadas L moles de líquido e V moles de vapor a alguma condição especificada de pressão e temperatura T e P . As composições dessas fases são x_i e y_i , respectivamente.

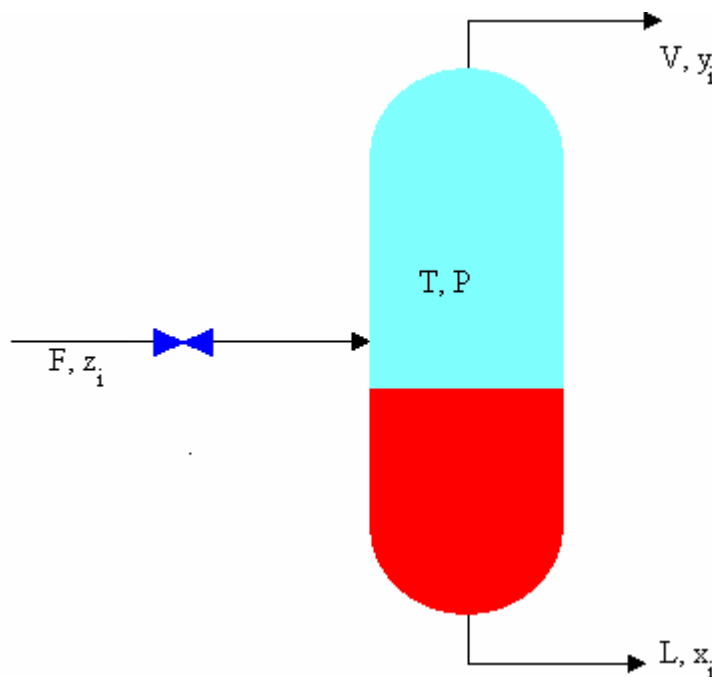


Figura 3. Flash isotérmico

Sem perda de generalidade, podemos fazer $F = 1$; de este modo, L é a fração molar de líquido e V é a fração molar de vapor formados no separador. Então, o balanço global é:

$$L + V = 1 \quad (5.20)$$

e o balanço por componente é:

$$z_i = Lx_i + Vy_i \quad (5.21)$$

onde, por definição, os y_i estão relacionados aos x_i através de:

$$y_i \equiv K_i x_i \quad (5.22)$$

As equações (5.20)-(5.22) podem ser combinadas e resolvidas para fornecer:

$$y_i = \frac{K_i z_i}{K_i + (K_i - 1)V} \quad (5.23)$$

Já que $x_i = y_i / K_i$, uma equação equivalente seria:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)V} \quad (5.24)$$

Obviamente, ambos conjuntos de composições devem satisfazer $\sum x_i = 1$ e $\sum y_i = 1$. Então, se somamos as equações (5.23) e (5.24) sobre todas as espécies e subtraímos da unidade, obtemos duas funções objetivo:

$$F_y = \sum \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)V} - 1 = 0 \quad (5.25)$$

$$F_x = \sum \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)V} - 1 = 0 \quad (5.26)$$

A solução de um problema flash é atingida quando um valor de V que satisfaça a seja a função F_y , seja a função F_x . As funções são equivalentes, e cada uma delas poderia servir como base para o cálculo. No entanto, uma forma mais adequada (Rachford e Rice, 1952) para uma solução geral é usar a diferença entre estas funções, $F = F_y - F_x$. Desta maneira:

$$F = \sum \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)V} = 0 \quad (5.27)$$

A função F é melhor comportada que F_y ou F_x ; por exemplo, é monotónica em V , já que a derivada é sempre negativa:

$$\frac{dF}{dV} = -\sum \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + (K_i - 1)V]^2} \quad (5.28)$$

As duas equações acima são particularmente convenientes para a resolução pelo método de Newton-Raphson, quer dizer:

$$V^{i+1} = V^i - \frac{F}{dF/dV} \quad (5.29)$$

Antes de começar um cálculo de flash, devemos saber primeiro se o sistema existe nas condições dadas de z_i e K_i . Isto é facilmente determinável examinando os valores numéricos de F nos limites $V = 0$ e $V = 1$. Pela definição de F , temos que:

$$F(V = 0) \equiv \sum z_i K_i - 1 \quad \text{e} \quad F(V = 1) \equiv 1 - \sum \frac{z_i}{K_i}$$

Examinando as propriedades de F , vemos que as duas fases existem (quer dizer, $0 < V < 1$) se $F(V = 0) > 0$ e $F(V = 1) < 0$.

Se $F(V = 0) > 0$ e $F(V = 1) = 0$, então a mistura está no seu ponto de orvalho, quer dizer, é um vapor saturado; se $F(V = 0) = 0$ e $F(V = 1) < 0$, então a mistura está no seu ponto de bolha, quer dizer, é um líquido saturado. Casos nos quais $F(V = 0) < 0$ ou $F(V = 1) > 0$ correspondem aos casos do líquido subresfriado e do vapor superaquecido, respectivamente.

Existem dois casos possíveis no cálculo do flash isotérmico: quando os K_i são independentes da composição, e quando são dependentes da mesma. No primeiro caso, o cálculo é extremamente simples, pois os valores de K_i são conhecidos previamente, já que são apenas função da temperatura e da pressão, e podem ser obtidos, por exemplo, dos diagramas de DePriester, ou, se a lei de Raoult é aplicável, calculados diretamente. Este caso pode ser resolvido com o algoritmo mostrado na figura 4.

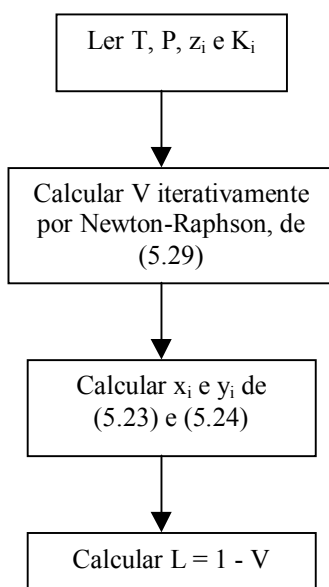


Figura 4. Flash isotérmico por Rachford-Rice (K_i independente da composição)

Exemplo 1. O sistema acetona (1) + acetonitrila (2) + nitrometano (3) a 80°C e 110 kPa tem a seguinte composição global: $z_1 = 0.45$, $z_2 = 0.35$ e $z_3 = 0.20$. Admitindo que a lei de Raoult é aplicável a este sistema, determine L , V , x_i e y_i .

Solução:

As pressões de vapor das espécies puras podem ser calculadas com a equação de Antoine; os valores correspondentes a 80°C são: $P_1^{\text{sat}} = 195.75$ kPa, $P_2^{\text{sat}} = 97.84$ kPa e $P_3^{\text{sat}} = 50.32$ kPa.

Já que a lei de Raoult, $y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}$, é aplicável, então as constantes K podem ser calculadas:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P} = \frac{195.75}{110} = 1.7795 \quad K_2 = 0.8895 \quad K_3 = 0.4575$$

Substituindo estes valores em F, equação (5.27) e na sua derivada, equação (5.28), obtemos:

$$F = \frac{0.45(1.7795 - 1)^2}{1 + V(1.7795 - 1)} + \frac{0.35(0.8895 - 1)^2}{1 + V(0.8895 - 1)} + \frac{0.20(0.4575 - 1)^2}{1 + V(0.4575 - 1)}$$

$$\frac{dF}{dV} = - \left[\frac{0.45(1.7795 - 1)^2}{[1 + V(1.7795 - 1)]^2} + \frac{0.35(0.8895 - 1)^2}{[1 + V(0.8895 - 1)]^2} + \frac{0.20(0.4575 - 1)^2}{[1 + V(0.4575 - 1)]^2} \right]$$

Com a expressão iterativa (5.29) e um chute inicial razoável, digamos $V = 0.5$, o sistema converge rapidamente para

$$V = 0.7364 \quad e \quad L = 1 - V = 0.2636$$

Substituindo o valor de V na equação (5.23), obtemos as composições da fase vapor:

$$y_1 = \frac{(0.45)(1.7795)}{1 + 0.7364(1.7795 - 1)} = 0.5087 \quad y_2 = 0.3889 \quad y_3 = 0.1524$$

e as composições da fase líquida saem da definição de K_i :

$$x_1 = \frac{y_1}{K_1} = \frac{0.5087}{1.7795} = 0.2859 \quad x_2 = 0.3810 \quad x_3 = 0.3331$$

Obviamente, os dois conjuntos de composições satisfazem $\sum x_i = 1$ e $\sum y_i = 1$. O método de resolução mostrado aqui é válido para qualquer número de componentes.

O segundo caso envolve um esquema iterativo mais complicado, que pode ser implementado usando o algoritmo mostrado na figura 5. Para cada V convergido, novos conjuntos de x_i , y_i e K_i são calculados. Os valores de x_i e y_i são normalizados para garantir as duas restrições $\sum x_i = 1$ e $\sum y_i = 1$.

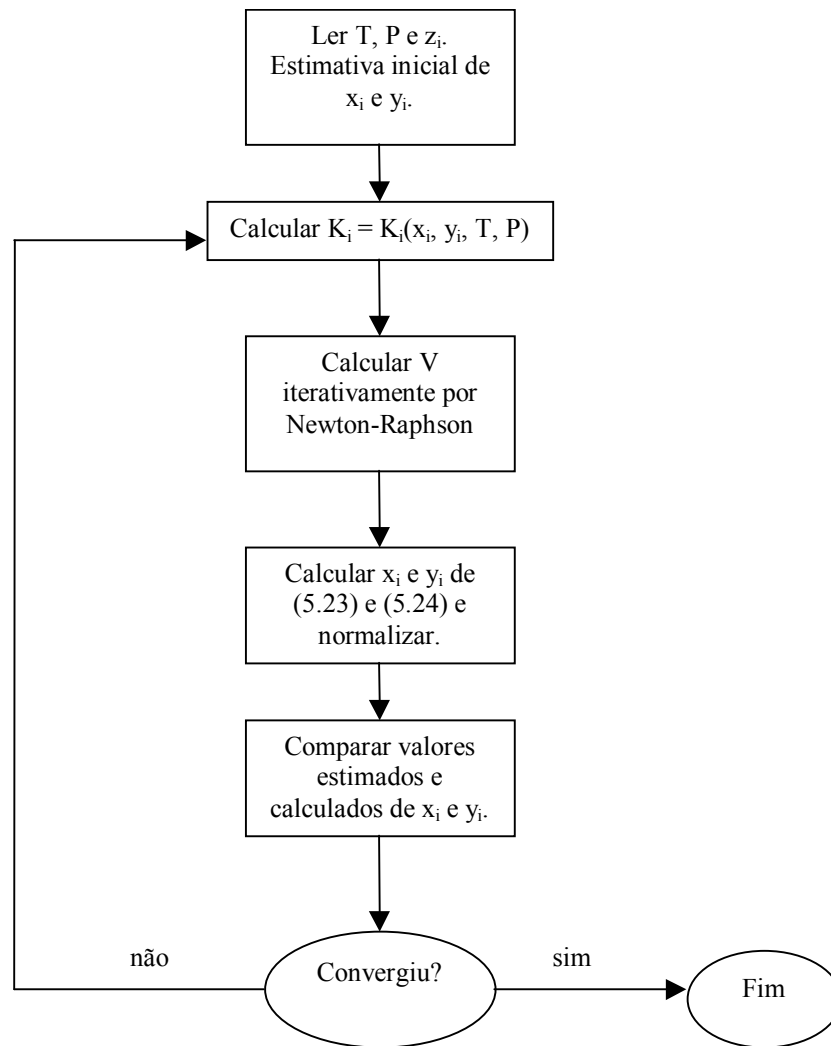


Figura 5. Flash isotérmico por Rachford-Rice (K_i dependente da composição)

b) Flash isentálpico:

Um esquema de flash isentálpico aparece na figura 6, onde a alimentação é expandida isentalpicamente através de uma válvula. As equações são as mesmas do flash isotérmico, mais o balanço de entalpia:

$$H_F + Q = H_L L + H_V V \quad (5.30)$$

fazendo, mais uma vez, $F = 1$. No caso especial onde $Q = 0$, o flash é adiabático.

O procedimento para calcular o flash adiabático ou isentálpico, é utilizar os algoritmos para flash isotérmico, embutidos num ciclo iterativo onde valores de T_v são assumidos, até que seja gerado um valor de V tal que o balanço de energia seja satisfeito.

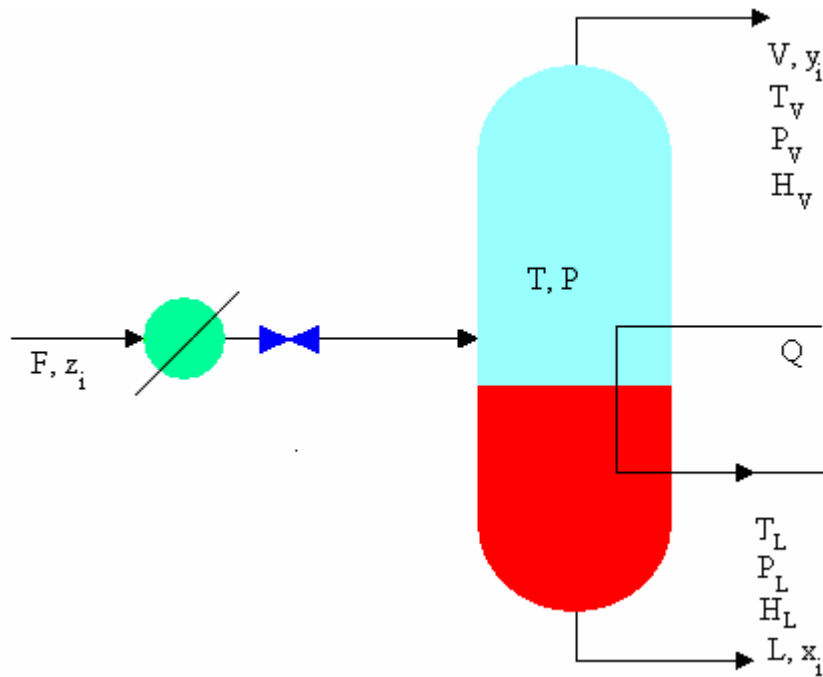


Figura 6. Flash isentálpico (adiabático se $Q = 0$)

Equilíbrio líquido-líquido:

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado de equilíbrio líquido-líquido ou ELL.

A descrição termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido está baseada nos mesmos critérios usados para o equilíbrio líquido-vapor, quer dizer, uniformidade de pressões, temperaturas e fugacidades para cada componente através de ambas as fases em equilíbrio. Se designamos as duas fases líquidas por α e β , podemos escrever o critério de equilíbrio líquido-líquido para um sistema de N componentes a pressão e temperatura uniformes como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (i = 1, \dots, N) \tag{5.31}$$

ou, introduzindo os coeficientes de atividade:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^{0\alpha} = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^{0\beta} \tag{5.32}$$

Se admitimos que todos os componentes existem como líquidos puros à temperatura e pressão do sistema, podemos escolher para todos eles o mesmo estado de referência, baseado na regra de Lewis. Deste modo, $f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} = f_i^{puro}$ para cada um dos componentes, e (5.32) vira:

$$\boxed{x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta} \tag{5.33}$$

A equação (5.33) é a equação chave que governa o equilíbrio líquido-líquido, e pode ser escrita também em termos de atividades:

$$\boxed{a_i^\alpha = a_i^\beta} \quad (5.34)$$

Em (5.33), o coeficiente de atividade do componente i para ambas as fases α e β , é calculado da mesma função, a partir da energia livre de Gibbs molar em excesso g^E . A única diferença é a fração molar que é aplicada. Para um sistema líquido-líquido contendo N componentes:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, T, P) \quad (5.35a)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, T, P) \quad (5.35b)$$

De acordo com (5.33) e (5.35), existem N equações de equilíbrio e $2N$ variáveis intensivas, T , P e as $N - 1$ frações molares independentes para cada fase. Portanto, a solução do problema do equilíbrio líquido-líquido requer a especificação de N variáveis intensivas, de acordo com a regra das fases, exatamente o mesmo resultado obtido para o equilíbrio líquido-vapor.

Consideremos a partir de agora apenas o caso binário, quer dizer dos componentes distribuídos em duas fases líquidas, e admitamos que a pressão é constante, ou então que a temperatura é suficientemente baixa para que o efeito da pressão sobre os coeficientes de atividade possa ser desprezado. Existe então apenas uma fração molar independente para cada fase, e (5.33) vira:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \quad (5.36a)$$

$$(1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha = (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta \quad (5.36b)$$

com

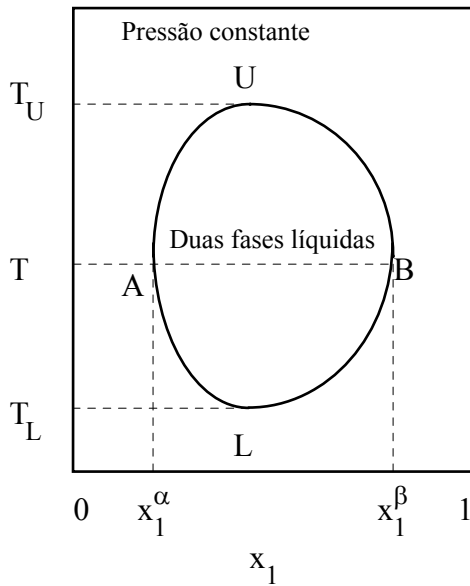
$$\gamma_1^\alpha = \gamma_1(x_1^\alpha, T) \quad (5.37a)$$

$$\gamma_1^\beta = \gamma_1(x_1^\beta, T) \quad (5.37b)$$

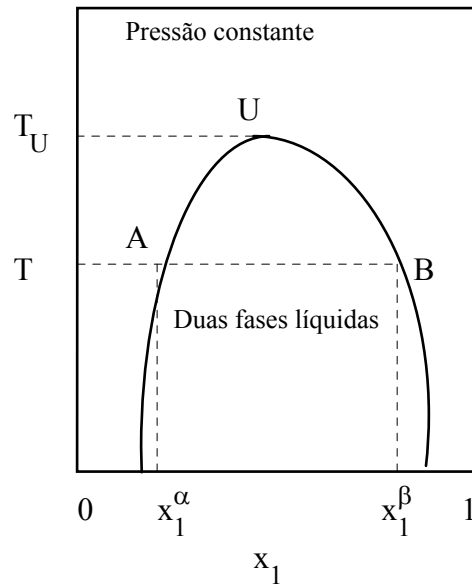
Existem então duas equações e três variáveis (x_1^α , x_1^β e T); fixando uma delas é possível resolver (5.36) para as outras duas.

Para condições de pressão constante, ou quando os efeitos de pressão são desprezíveis, o equilíbrio líquido-líquido binário é convenientemente expresso mediante diagramas de solubilidade, gráficos de T vs. x . Na figura 7 são mostrados três tipos de diagramas de solubilidade binários. O primeiro tipo, representado na figura 7a, é o mais completo. Duas curvas definindo uma "ilha" no diagrama, as chamadas curvas binodais, representam as composições das duas fases coexistentes: a curva UAL representa a composição da fase α , enquanto a curva UAL representa a composição da fase β . Convenciona-se designar como α aquela fase que é mais rica no componente 2, e β aquela fase que é mais rica no componente 1. As composições no equilíbrio x_1^α e x_1^β a uma temperatura dada estão definidas pela interseção de uma linha horizontal, a linha de amarração, com as curvas

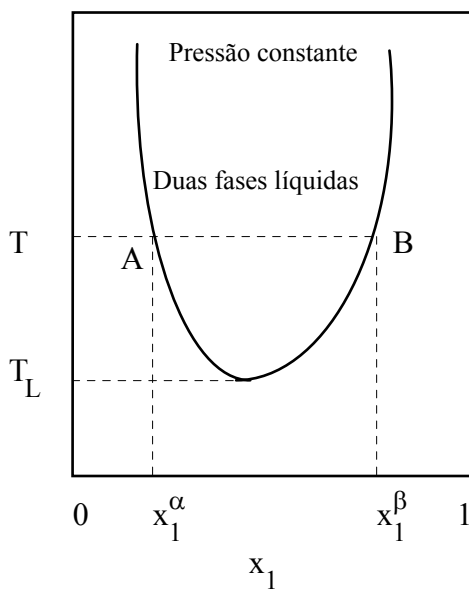
binodais. A temperatura T_L é uma temperatura consoluta inferior, ou temperatura crítica inferior da solução (LCST), enquanto a temperatura T_U é uma temperatura consoluta superior, ou temperatura crítica superior da solução (UCST). A temperaturas entre T_L e T_U , o equilíbrio líquido-líquido é possível; para $T < T_L$ ou $T > T_U$, apenas uma fase homogênea é obtida para todo o intervalo de composições.



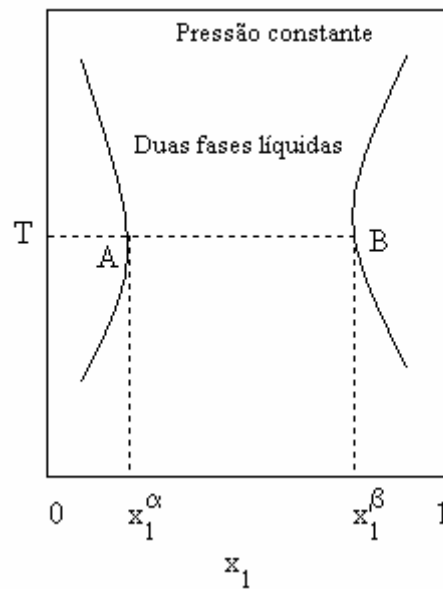
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7. Diagramas de solubilidade líquido-líquido

No entanto, o comportamento descrito pela figura 7a não é frequentemente observado. Na maior parte dos casos, as curvas binodais são interrompidas por outras curvas, para produzir outras transições de fase. Quando as curvas binodais cortam a curva de congelamento, apenas a UCST é observada, como na figura 7b; quando cortam a curva do líquido no equilíbrio líquido-vapor, apenas a LCST é observada, como na figura 7c; quando cortam ambas as linhas, nenhum ponto consoluto é observado, e aparece um quarto tipo de comportamento, com a curva binodal em forma de ampulheta, como na figura 7d. De um modo geral, UCST's são mais comuns que LCST's, embora as últimas possam ser observadas em misturas que formam pontes de hidrogênio.

No caso ternário, quer dizer, três componentes separando-se em duas ou mais fases líquidas, a representação gráfica é feita utilizando diagramas triangulares equiláteros. Num triângulo equilátero, a soma das distâncias perpendiculares de qualquer ponto no interior do mesmo até os lados é igual à altura. Desta forma, a altura do triângulo pode representar 100% da composição e as distâncias perpendiculares podem representar as frações molares ou porcentagens de cada um dos três componentes. Assim, cada vértice do triângulo representa uma substância pura, enquanto que um ponto situado sobre um dos lados representa uma mistura binária. Na figura 8 aparece um diagrama ternário típico. Cada vértice do triângulo representa um dos componentes puros A, B e C. Se o ponto K representa uma dada composição da mistura, a distância perpendicular à aresta CB corresponde numericamente à fração de A; similarmente, de K a AC tem-se a fração de B e de K a AB a fração de C. No caso da figura, as frações são 0.4 A, 0.2 B e 0.4 C. Como qualquer ponto sobre os lados representa uma mistura binária, o ponto D se refere a uma mistura 0.2 A e 0.8 B. Todos os pontos sobre a linha CD representam misturas contendo a mesma razão entre os componentes A e B ($A/B=0.25$) ainda que se acrescente o componente C na mistura.

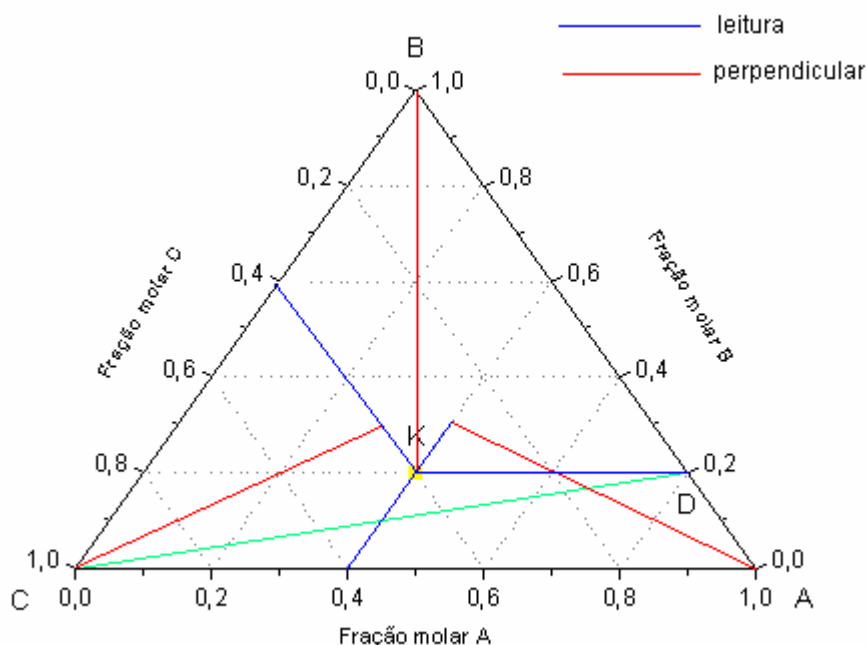


Figura 8. Diagrama ternário

Quando diferentes composições da mesma mistura são representadas num diagrama ternário, cada uma delas é um ponto único. A união destes pontos constitui a curva binodal, que delimita as diferentes regiões que caracterizam o equilíbrio: nas regiões externas à curva, o sistema ternário monofásico é considerado estável, quer dizer, há formação de apenas uma fase; na região interna da

curva, o sistema entra numa região de instabilidade, onde não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase. Portanto, o sistema se separa em duas fases líquidas em equilíbrio. Um exemplo aparece na figura 9, onde os pares de líquidos AC e BC são miscíveis em todas as proporções. A e B são parcialmente miscíveis, e os pontos D e E representam as soluções binárias saturadas. A curva DNPLE é a curva binodal, e todas as misturas com proporções fora da área delimitada por esta curva formam uma solução homogênea. Todas as misturas com proporções dentro da área delimitada pela curva formam duas fases líquidas insolúveis em equilíbrio. Uma mistura de composição dada pelo ponto M formará duas soluções líquidas imiscíveis de composições dadas por L e N, respectivamente. Estes pontos podem ser unidos pela linha de amarração (*tie-line*) LN, sobre a qual estará localizado o ponto M. Todas as misturas representadas por pontos sobre a linha LN formam fases conjugadas com a mesma composição, e as frações das duas fases podem ser determinadas analiticamente a partir das composições, ou graficamente a partir dos segmentos da linha de amarração. A área de heterogeneidade deve ser imaginada como completamente preenchida por um número infinito de linhas de amarração. Estas não são paralelas, e mudam a sua inclinação de modo suave, na direção da mudança de concentração. No caso da figura, o componente C, quando adicionado a uma solução heterogênea de A e B, se distribui desigualmente entre as duas fases conjugadas, com uma concentração maior nas soluções ricas em B. À medida que mais soluto C é adicionado, a solubilidade mútua de A e B aumenta. No ponto crítico P, os dois segmentos da curva binodal se encontram, geralmente em um ponto diferente do máximo de C. As linhas de amarração diminuem em comprimento com o aumento de concentração de C, até o ponto crítico, onde se extinguem. No ponto crítico são formadas duas fases de composição e densidade idênticas.

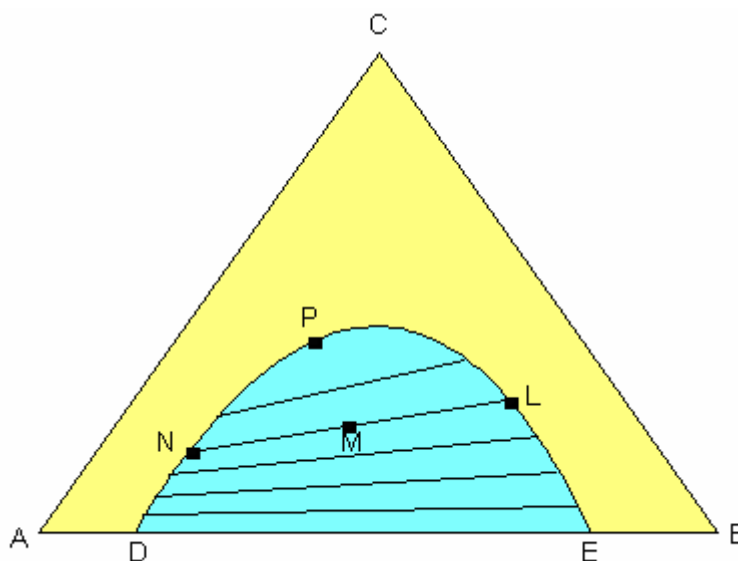


Figura 9. Curva binodal e linhas de amarração.

Em alguns casos, as linhas de amarração mostram uma reversão na sua inclinação. Estes sistemas, pouco comuns, são denominados solutrópicos. Uma característica deste tipo de sistemas é que uma das infinitas linhas de amarração será horizontal. Na figura 10 pode-se ver um exemplo de sistema solutrópico.

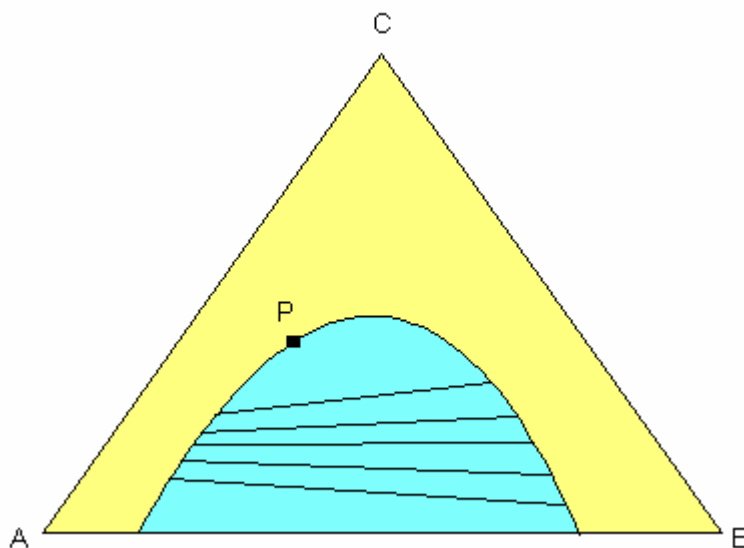


Figura 10. Sistema solutrópico

Os diagramas mostrados acima pertencem ao tipo mais comum de sistemas ternários que exibem o equilíbrio líquido-líquido, aqueles que apresentam um par de líquidos parcialmente miscível. Este tipo de sistema corresponde a aproximadamente 75% dos sistemas existentes. Outros casos são aqueles que têm dois ou três pares de líquidos parcialmente miscíveis, e aqueles que não tem nenhum par miscível. Estes diferentes sistemas ternários estão classificados em tipos:

- tipo 0: nenhum par miscível, diagrama em forma de ilha
- tipo 1: um par parcialmente miscível (o mais comum)
- tipo 2: dois pares parcialmente miscíveis
- tipo 3: três pares parcialmente miscíveis

Os diagramas básicos dos diferentes tipos aparecem na figura 11. Outros tipos de classificações são possíveis, incluindo um tipo 4, que corresponderia a uma fase sólida.

Um exemplo de sistema de tipo 1 é a mistura acetona/água/tricloroetano, onde os pares acetona/ água e acetona/tricloroetano são completamente solúveis, enquanto o par água/tricloroetano é quase completamente insolúvel. Um exemplo de sistema de tipo 2 é a mistura acetato de etila/água/furfural, onde o par acetato de etila/furfural é completamente solúvel, enquanto os pares água/furfural e água/acetato de etila são parcialmente solúveis. Por último, um exemplo de sistema tipo 3 é a mistura decanol/glicol/nitrobenzeno, onde todos os três pares de líquidos são parcialmente solúveis.

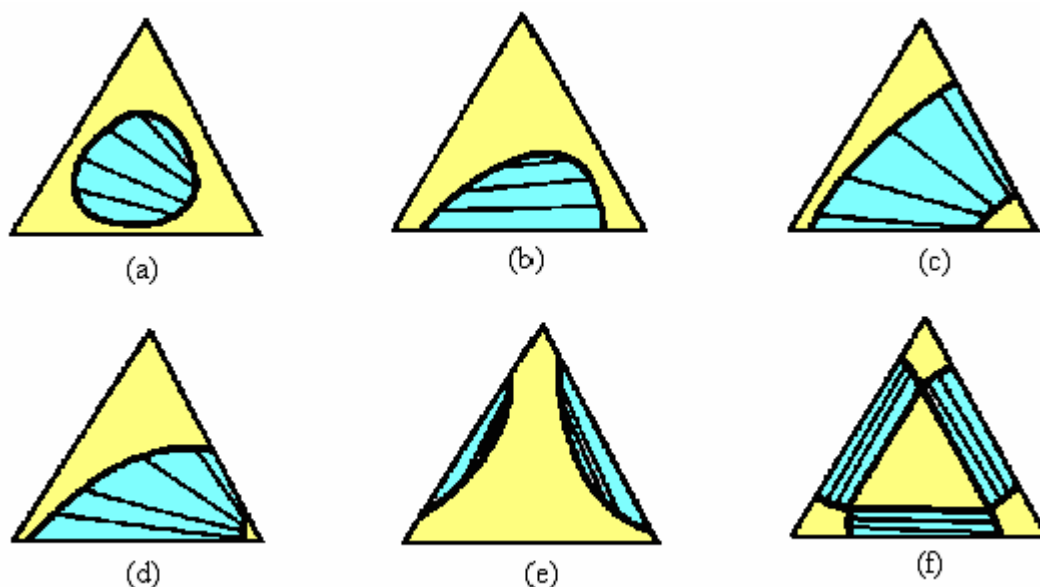


Figura 11. (a) Sistema tipo 0; (b) Sistema tipo 1; (c)-(e) Sistemas tipo 2; (f) Sistema tipo 3

Outro aspecto interessante é o efeito da temperatura sobre o equilíbrio líquido-líquido. A solubilidade entre os componentes do sistema aumenta com a temperatura, de forma tal que a região heterogênea delimitada pela curva binodal vai diminuindo de tamanho, até que o sistema atinge um ponto de miscibilidade total entre os três componentes. Esta situação está representada na figura 12, onde um sistema com um par parcialmente miscível é submetido a um aumento da temperatura. No gráfico tridimensional pode-se ver que, a medida que a temperatura aumenta de t_1 até t_4 , a região de miscibilidade parcial diminui. Os pontos P_1 - P_4 são os pontos críticos das isotermas, e a curva que passa por estes pontos passa também pela temperatura consoluta superior binária, representada por P_5 . A figura bidimensional mostra as isotermas projetadas na base da figura tridimensional. Obviamente, para efeitos de extração líquido-líquido, a operação deverá sempre ser realizada a temperaturas abaixo da temperatura consoluta superior, pois acima desta o sistema será homogêneo, sem a existência de duas fases em equilíbrio.

Uma situação similar aparece na figura 13, onde a temperatura vai aumentando e a região heterogênea diminui de tamanho. Porém, neste caso, a curva que passa pelos pontos críticos P_1 - P_5 atinge um máximo no ponto P_6 , onde se alcança a temperatura consoluta superior ternária. Desta forma, quando a temperatura aumenta de t_4 para t_5 , o sistema original de tipo 1 se transforma num sistema de tipo 0, sem nenhum par parcialmente miscível. Por outro lado, o ponto P_7 representa, como no caso anterior, uma temperatura consoluta superior binária. As projeções das isotermas aparecem na base da figura, representada pelo diagrama bidimensional.

O efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido-líquido é geralmente pouco importante e pode ser desprezado. No entanto, uma ressalva deve ser feita: a pressão imposta ao sistema deve ser superior à pressão de saturação de qualquer um dos componentes, na temperatura de trabalho. Se a pressão for superior a qualquer uma das pressões de saturação, haverá a formação de uma fase vapor, modificando inteiramente o equilíbrio termodinâmico do sistema e formando um equilíbrio líquido-líquido-vapor.

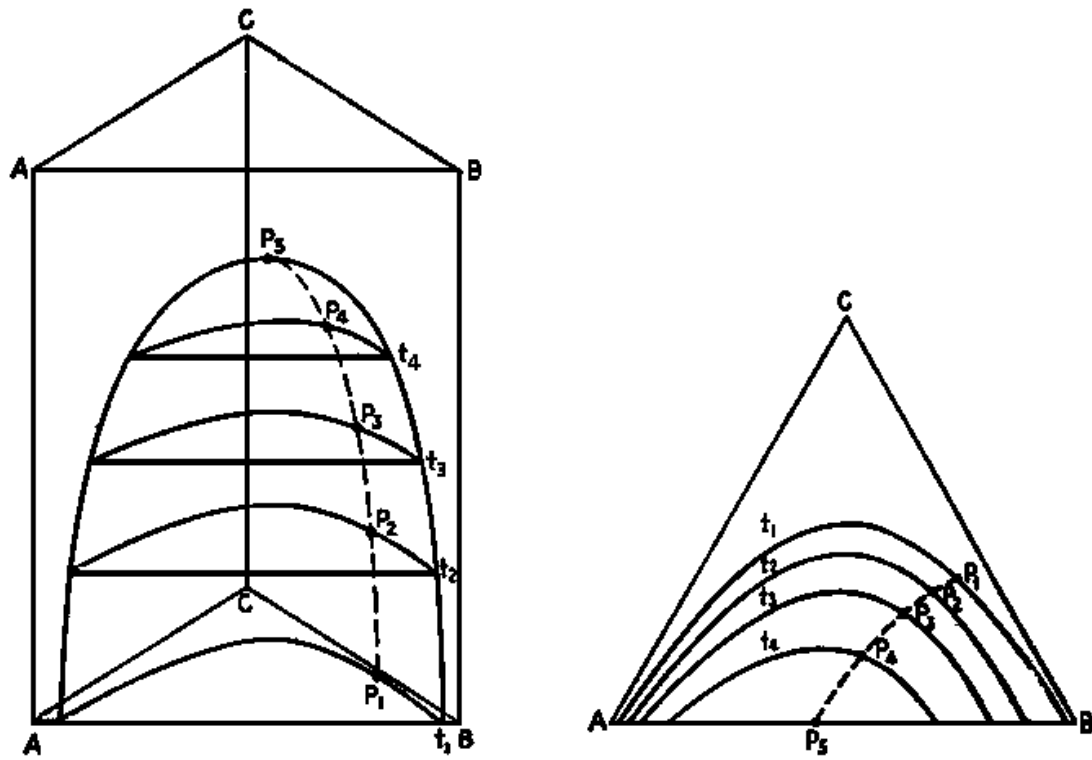


Figura 12. Efeito da temperatura (1)

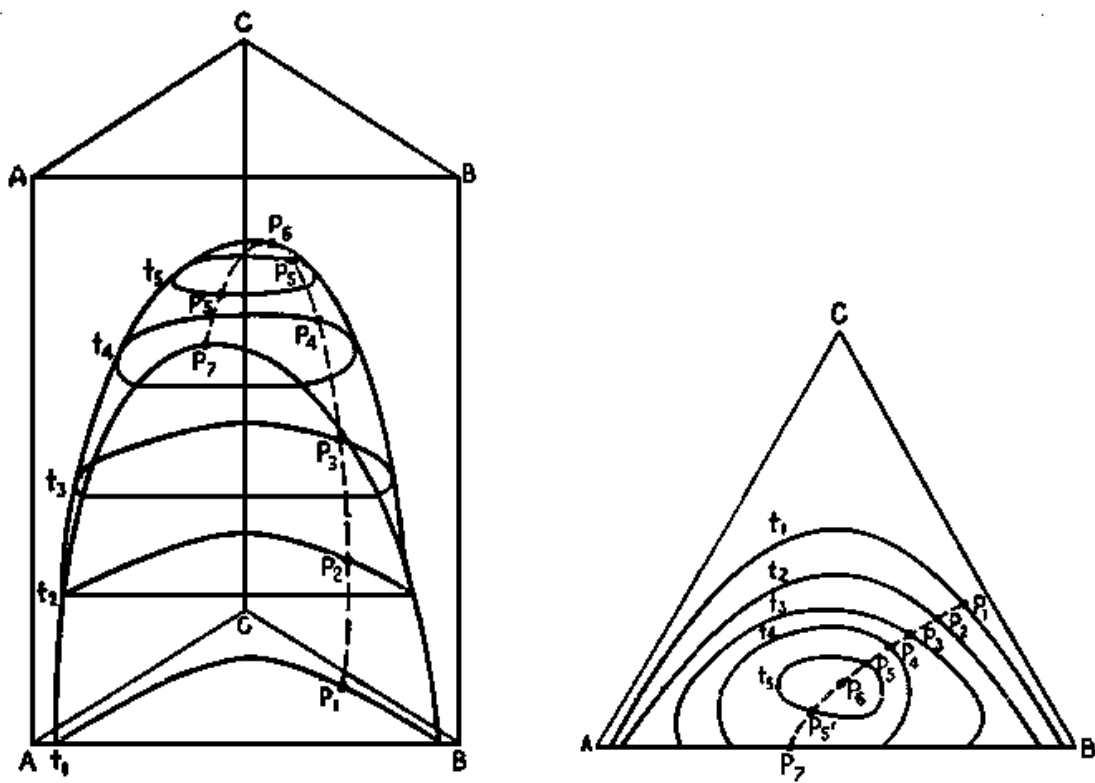


Figura 13. Efeito da temperatura (2)

Para um sistema quaternário, quer dizer, com quatro componentes, a representação gráfica mais correta seria um sólido tridimensional com quatro faces, um tetraedro. Neste caso, cada face do tetraedro representaria um sistema ternário, cada aresta seria um sistema binário e cada vértice seria um componente puro. Um ponto situado no interior do tetraedro seria um sistema quaternário, com as composições dos quatro componentes representando as coordenadas do ponto. Esta representação gráfico pode ser vista, de modo esquematizado, na figura 14. Na prática, tal representação é muito complicada, preferindo-se representar sistema quaternários ou maiores usando diagramas pseudo-ternários. Nestes diagramas, duas ou mais composições são somadas, e o valor resultante é plotado em um diagrama ternário, representando a composição de um pseudo-componente.

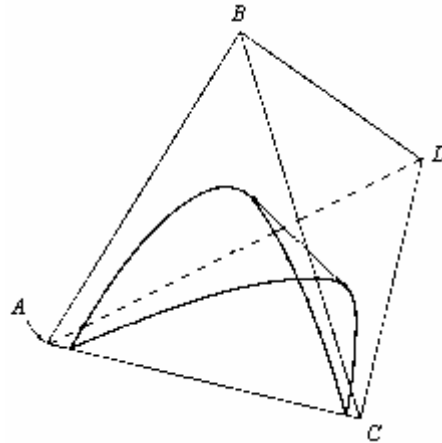


Figura 14. Representação gráfica de um sistema quaternário

A base termodinâmica para cálculos ou correlações do equilíbrio líquido-líquido é uma expressão para a energia livre de Gibbs em excesso, da qual são derivados os coeficientes de atividade. A aplicabilidade de uma determinada expressão está determinada pela sua capacidade de reproduzir os diferentes comportamentos mostrados nas figuras 7 e 11. Este é um teste extremamente severo, já que, a diferença do que acontece no equilíbrio líquido-vapor, onde representam apenas correções à lei de Raoult, os coeficientes de atividade são a única contribuição termodinâmica para um cálculo de equilíbrio líquido-líquido.

Exemplo 2. Um caso limite do equilíbrio líquido-líquido binário é aquele onde a fase α está muito diluída no componente 1 e a fase β está muito diluída no componente 2. Neste caso, uma boa aproximação é:

$$\gamma_1^\alpha \approx \gamma_1^\infty \quad \gamma_2^\alpha \approx 1 \quad \gamma_1^\beta \approx 1 \quad \gamma_2^\beta \approx \gamma_2^\infty$$

Substituindo nas equações de equilíbrio (5.37), temos:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\infty \approx x_1^\beta \quad \text{e} \quad 1 - x_1^\alpha \approx (1 - x_1^\beta) \gamma_1^\infty$$

que, resolvendo para as frações molares, fornece:

$$x_1^\alpha = \frac{\gamma_2^\infty - 1}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \quad \text{(a)}$$

$$x_1^\beta = \frac{\gamma_1^\infty (\gamma_2^\infty - 1)}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \quad (\text{b})$$

As equações (a) e (b) proporcionam estimativas da ordem de grandeza das composições de equilíbrio, a partir de valores conhecidos dos coeficientes de atividade à diluição infinita, usualmente relacionados com os parâmetros da expressão escolhida para g^E . Por outro lado, as equações de equilíbrio também podem ser resolvidas para os coeficientes de atividade à diluição infinita:

$$\gamma_1^\infty = \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \quad (\text{c})$$

$$\gamma_2^\infty = \frac{1 - x_1^\alpha}{1 - x_1^\beta} \quad (\text{d})$$

Estas equações (c) e (d) cumprem um papel oposto: fornecem estimativas dos coeficientes de atividade a diluição infinita a partir de concentrações medidas no equilíbrio.

Exemplo 3. A expressão mais simples capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido é a equação de Margules-dois sufixos

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2$$

para a qual os coeficientes de atividade são:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 = A(1 - x_1^2)$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

Escrevendo estas equações para as duas fases líquidas em equilíbrio α e β , e combinando-as na equação de equilíbrio, obtemos:

$$A[(1 - x_1^\alpha)^2 - (1 - x_1^\beta)^2] = \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}$$

$$A[(x_1^\alpha)^2 - (x_1^\beta)^2] = \ln \frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha}$$

Dado um valor do parâmetro de interação A a uma temperatura dada, as composições de equilíbrio são calculadas como a solução deste sistema de equações. No entanto, como já estudado no capítulo 3, esta equação prediz curvas de solubilidade simétricas em torno de $x_1 = 0.5$, e as duas equações, fazendo $x_1^\beta = 1 - x_1^\alpha$, se reduzem à mesma expressão:

$$A(1 - 2x_1) = \ln \frac{1 - x_1}{x_1}$$

Esta expressão tem três raízes reais para $A > 2$: $x_1 = 0.5$, $x_1 = r$ e $x_1 = 1 - r$, onde $0 < r < 0.5$. As duas últimas raízes são as composições de equilíbrio x_1^α e x_1^β , enquanto a primeira é uma solução trivial. Para $A < 2$ existe apenas a solução trivial, e o valor $A = 2$ corresponde a um ponto consoluto, onde as três raízes convergem para o valor 0.5. A conclusão é que a equação de Margules-dois sufixos só pode representar o ELL para valores de $A > 2$.

Os pontos consolutos são análogos ao ponto crítico líquido-gás para um fluido puro, e representam estados limites no equilíbrio bifásico, onde as propriedades de uma e outra fase são idênticas. Então, os pontos consolutos representam um estado limite além do qual o sistema bifásico é instável, e volta a existir apenas uma fase homogênea. É desta maneira que abordaremos a continuação o problema da estabilidade.

Estabilidade:

O problema da estabilidade caminha junto com o equilíbrio líquido-líquido; por que uma mistura homogênea em fase líquida deveria dividir-se em duas fases líquidas parcialmente miscíveis? A resposta é que o estado bifásico é mais estável que o estado monofásico. A termodinâmica fornece um critério de estabilidade que deve ser satisfeito para que o sistema "decida" se vai ou não dividir-se em duas (ou mais) fases líquidas parcialmente miscíveis. O ponto de partida é dado pela equação (1.16), que estabelece que, a temperatura e pressão constantes, um estado estável é aquele que apresenta um mínimo na energia livre de Gibbs:

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

Portanto, o estado de equilíbrio é aquele que apresenta um mínimo na energia livre de Gibbs em relação a todas as mudanças possíveis à T e P constantes.

Esta equação proporciona um critério que deve ser satisfeito para qualquer fase que seja estável em relação à alternativa de se dividir em duas ou mais fases. Quer dizer, uma mistura líquida homogênea separa-se em duas fases apenas se com isso consegue reduzir a sua energia livre de Gibbs em relação àquela do estado monofásico original. Então, durante o processo de misturar dois líquidos a T e P constante, a energia livre de Gibbs total deve diminuir, já que o estado "misturado" deve ter menor energia livre de Gibbs em relação ao estado "não misturado". Podemos até escrever:

$$g^t = ng < \sum_i n_i g_i \quad (5.38)$$

de onde

$$g < \sum_i x_i g_i \quad (5.39)$$

ou

$$g - \sum_i x_i g_i < 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.40)$$

que não é outra coisa que a mudança na energia livre de Gibbs de mistura, Δg . Então

$$\Delta g < 0 \quad (5.41)$$

Então, a mudança na energia livre de Gibbs de mistura deve ser sempre negativa, e um gráfico de $\Delta g_{\text{mistura}}$ vs. x_1 , para uma mistura binária deve aparecer como na figura 15.

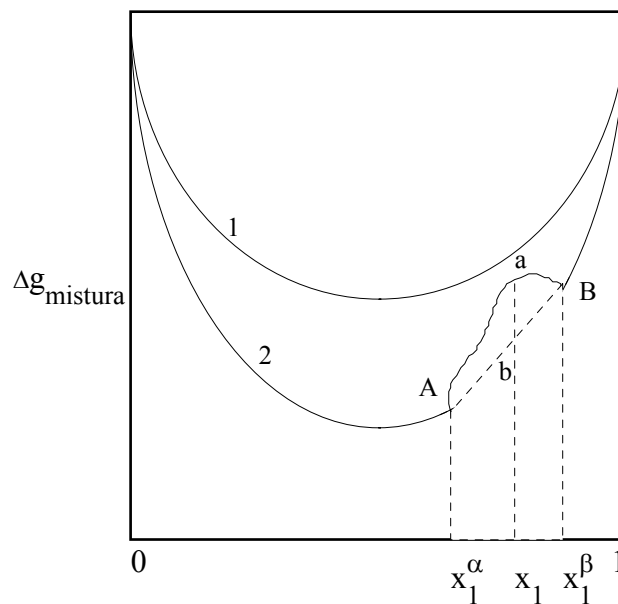


Figura 15. Δg de mistura

A curva 1 na figura representa uma mistura binária completamente miscível, quer dizer, apenas uma fase líquida homogênea; a curva 2 representa uma mistura com miscibilidade parcial, quer dizer, uma mistura dividida em duas fases. Entre os pontos A e B da curva 2, há duas trajetórias possíveis: a curva cheia representa a continuidade da fase homogênea, enquanto a linha reta pontilhada representa a partição do sistema em duas fases líquidas. Para a mistura monofásica, a energia livre de Gibbs de mistura no ponto 'a', com composição x_1 , é:

$$g_{\text{mistura}}^a = x_1 g_1^{\text{puro}} + x_2 g_2^{\text{puro}} + \Delta g^a \quad (5.42)$$

No entanto, se o sistema se divide em duas fases com as composições x_1^α e x_1^β , então a mudança na energia livre de Gibbs de mistura é dada pelo ponto 'b', e a energia livre de Gibbs de mistura é:

$$g_{\text{mistura}}^b = x_1 g_1^{\text{puro}} + x_2 g_2^{\text{puro}} + \Delta g^b \quad (5.43)$$

Os termos dos componentes puros são os mesmos para as duas equações acima, de modo tal que as energias livres de Gibbs nos pontos a e b diferem apenas na mudança de energia livre de Gibbs nos pontos a e b, e é evidente da figura que o estado bifásico (b) apresenta um valor da energia livre de Gibbs menor que o estado monofásico (a), e, portanto, o sistema se dividirá em duas fases. Em outras palavras, a curva cheia entre os pontos a e b representa um estado menos estável que aquele representado pela curva pontilhada. Então, o sistema se dividirá em duas fases, já que este estado é mais estável, e as composições das duas fases nesse novo estado de equilíbrio estão dadas por x_1^α e x_1^β .

Uma diminuição da energia livre de Gibbs de uma mistura binária devido à formação de uma nova fase líquida ocorrerá então apenas quando o gráfico da mudança de energia livre de Gibbs de mistura versus a fração molar seja, pelo menos em parte, uma curva de máximo. Pelo contrário, para que a mistura homogênea original seja estável, a curva deve ser sempre uma curva de mínimo. Daqui a condição para a estabilidade de uma mistura binária é:

$$\frac{d^2 \Delta g}{dx_1^2} > 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.44)$$

Já que a temperatura é constante, podemos escrever:

$$\frac{d^2 (\Delta g/RT)}{dx_1^2} > 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.45)$$

A desigualdade (5.45) é então um critério para a estabilidade de uma fase homogênea. Se um sistema composto por uma fase homogênea obedece este critério, então o sistema permanecerá neste estado monofásico; se, pelo contrário, viola este critério, então se dividirá em duas fases, já que este novo estado conduzirá a uma diminuição da energia livre de Gibbs total, e portanto, a uma situação mais estável.

Existem outras expressões alternativas a (5.45) que podem ser usadas como critério de estabilidade. Por exemplo,

$$\frac{d^2 (g^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1 x_2} \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.46)$$

e, em forma generalizada,

$$\frac{d \ln \gamma_i}{dx_i} > -\frac{1}{x_i} \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.47)$$

$$\frac{d \hat{f}_i}{dx_i} > 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.48)$$

$$\frac{d \mu_i}{dx_i} > 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.49)$$

$$\frac{d \ln a_i}{dx_i} > 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (5.50)$$

Exemplo 4. Os critérios de estabilidade se aplicam a qualquer fase. Portanto, nada nos impede de aplicar estes critérios a problemas de equilíbrio de fase, onde a fase de interesse, por exemplo, uma mistura líquida, está em equilíbrio com uma outra fase, por exemplo, uma mistura gasosa. Consideremos o equilíbrio líquido-vapor binário isotérmico, a pressões suficientemente baixas como para poder considerar a fase vapor como gás ideal. Quais são as implicações dos critérios de estabilidade da fase líquida sobre os diagramas Pxy isotérmicos?

Solução:

Vamos nos concentrar primeiro na fase líquida. A equação (5.48), aplicada ao componente 1:

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

ou, o que é o mesmo,

$$\hat{f}_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

Já que a fugacidade não pode ser negativa, é claro que:

$$\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

Aplicando as mesmas considerações ao componente 2, e notando que $dx_2 = -dx_1$

$$\frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} < 0$$

Combinando as duas desigualdades, obtemos:

$$\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} > 0 \quad (A)$$

Já que estas fugacidades se referem à fase líquida, e, no equilíbrio líquido-vapor $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$ e as fugacidades da fase vapor (gás ideal) são simplesmente $y_i P$, então a equação (A) pode ser re-escrita:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} &= \frac{d \ln y_1 P}{dx_1} - \frac{d \ln y_2 P}{dx_1} \\ &= \frac{d \ln y_1}{dx_1} - \frac{d \ln y_2}{dx_1} \\ &= \frac{1}{y_1} \frac{dy_1}{dx_1} - \frac{1}{y_2} \frac{dy_2}{dx_1} \\ &= \frac{1}{y_1 y_2} \frac{dy_1}{dx_1} \end{aligned}$$

ou seja, $\frac{dy_1}{dx_1} > 0$ (B)

que é uma característica básica do equilíbrio líquido-vapor. Notemos que, embora a pressão não é constante no ELV isotérmico, a equação (A) é aproximadamente correta, pois foi aplicada à fase líquida, onde o efeito da pressão é quase sempre desprezível.

Nossa análise pode continuar, aplicando a equação de Gibbs-Duhem na forma de fugacidade à fase líquida:

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0 \quad (T, P \text{ constantes})$$

Mais uma vez, substituímos estas fugacidades líquidas pelas do vapor em equilíbrio:

$$x_1 \frac{d \ln y_1 P}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln y_2 P}{dx_1} = 0$$

Manipulando da mesma forma que para obter a equação (B), temos:

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1 y_2} \frac{dy_1}{dx_1} \quad (C)$$

Já que, pela equação (B), $dy_1/dx_1 > 0$, então (C) nos diz que o sinal de dP/dx_1 é o mesmo que o de $(y_1 - x_1)$.

Por ultimo, uma simples propriedade matemática nos diz que:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{dP/dx_1}{dy_1/dx_1} \quad (D)$$

mas, novamente pela equação (B), $dy_1/dx_1 > 0$, o que significa que dP/dy_1 tem o mesmo sinal que dP/dx_1 .

Resumidamente, para o equilíbrio líquido-vapor isotérmico de um sistema binário, os critérios de estabilidade implicam que:

- a) $dy_1/dx_1 > 0$
 b) dP/dx_1 , dP/dy_1 e $(y_1 - x_1)$ tem o mesmo sinal.

Por exemplo, quando existe azeótropo, $y_1 = x_1$, $dP/dx_1 = 0$ e $dP/dy_1 = 0$. Todas estas propriedades podem ser vistas em qualquer conjunto de diagramas Pxy.

Exemplo 5. A equação de Margules-dois sufixos foi estudada no exemplo 3, e achamos que não pode representar o ELL para valores do parâmetros de interação menores que 2. Prove o mesmo resultado usando critérios de estabilidade.

Solução:

Aplicamos um dos critérios de estabilidade, por exemplo, (5.46):

$$\frac{d^2(g^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1x_2}$$

Aplicando esta derivada à equação de Margules-dois sufixos obtemos:

$$\frac{d^2(g^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d^2(Ax_1x_2)}{dx_1^2} = -2A$$

e o critério de estabilidade requer que

$$2A < \frac{1}{x_1x_2}$$

O valor mínimo do lado direito desta equação é 4, obtido no ponto onde $x_1 = x_2 = 0.5$. Então, para prever ELL, o produto $2A$ deve ser maior que 4; fica então muito claro que para $A < 2$, o critério será respeitado e a equação não prevê o ELL, enquanto para $A > 2$ a equação sim é capaz de representar ELL.

Equilíbrio líquido-líquido-vapor:

Freqüentemente, a curva do equilíbrio líquido-líquido corta a curva do ponto de bolha do equilíbrio líquido-vapor, originando o fenômeno conhecido como equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Um sistema binário consistente em duas fases líquidas e uma fase vapor tem, de acordo com a regra das fases, apenas um grau de liberdade. Para uma pressão dada, a temperatura e todas as composições de todas as três fases estão fixas. Em um diagrama isobárico Txy (temperatura vs. composição), o ponto que representa as três fases em equilíbrio cai numa linha horizontal. Um diagrama deste tipo é mostrado na figura 16.

Nesta figura, os pontos A e B representam as duas fases líquidas. O ponto C é o ponto onde todas as três fases coexistem no equilíbrio trifásico. A temperaturas superiores a T^* , o sistema pode ser uma fase líquida homogênea, duas fases, líquida e vapor, ou apenas uma fase vapor homogênea,

dependendo da composição global. Na região α , o sistema é uma fase líquida homogênea rica no componente 2; na região β , é uma fase líquida homogênea rica no componente 1. Na região $\alpha + v$, a fase líquida rica em 2 coexiste em equilíbrio com a fase vapor; na região $\beta + v$, a fase líquida rica em 1 é a que coexiste com a fase vapor. Finalmente, na região do vapor, obviamente, o sistema é uma fase vapor homogênea. Por baixo desta temperatura de equilíbrio T^* , o sistema é inteiramente líquido, com características já estudadas na seção do equilíbrio líquido-líquido (ELL).

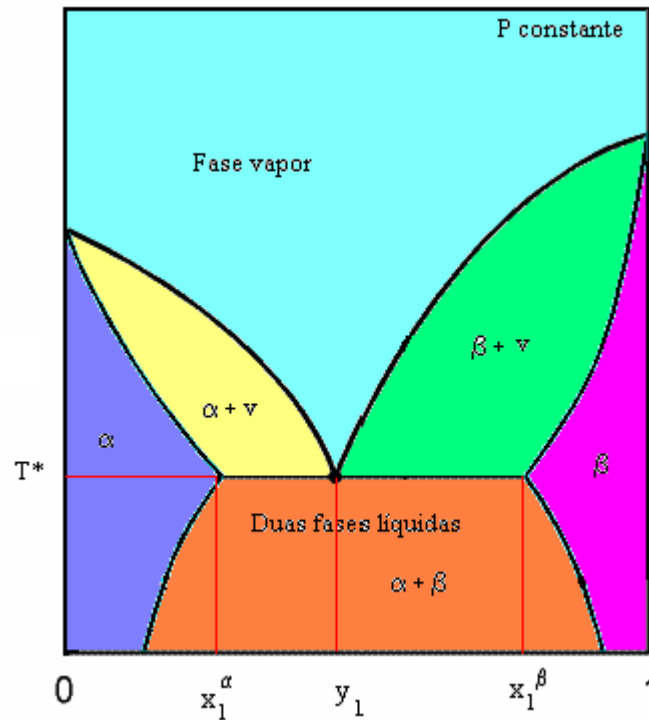


Figura 16. Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) tipo 1

O ponto C é frequentemente chamado de “azeótropo heterogêneo de primeira classe”, embora não seja um azeótropo no sentido estrito da palavra, pois o vapor de composição y_1 não está em equilíbrio com um líquido da mesma composição, mas exibe a “temperatura de ebulição constante” que caracteriza um azeótropo homogêneo. Quer dizer, um sistema com duas fases líquidas, com composição global entre x_1^α e x_1^β , se lhe é fornecido o calor suficiente, ferverá à temperatura T^* , produzindo uma fase vapor com uma composição constante y_1 , até que uma ou ambas as fases líquidas desapareça totalmente.

Para o segundo tipo de ELLV, mostrado na figura 17, temos um “azeótropo heterogêneo de segunda classe”. Aqui, a composição y_1 do vapor em equilíbrio com os dois líquidos não cai entre as composições das fases líquidas. No entanto, o fenômeno da temperatura de ebulição constante ainda aparece, representado pelo ponto C. Nesta figura aparece também um azeótropo homogêneo, no ponto D; no entanto, esta azeotropia à esquerda da linha trifásica CAB, não deve ocorrer necessariamente.

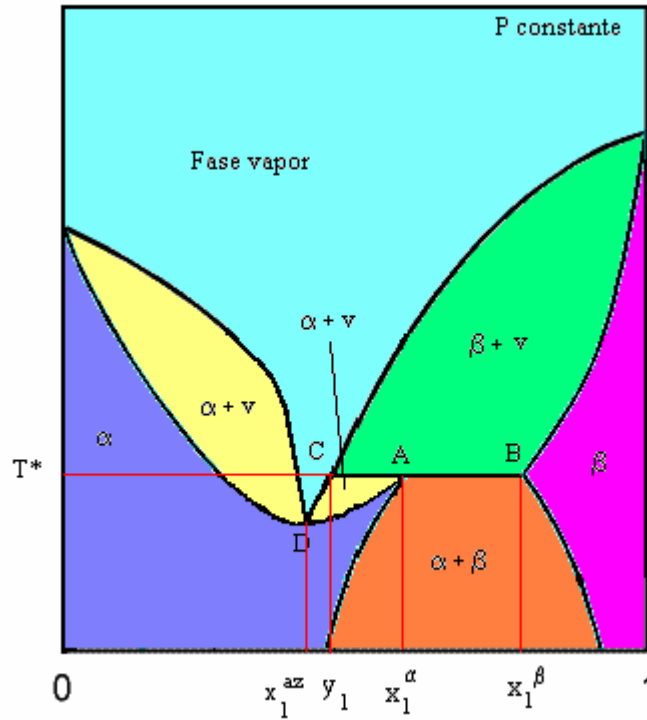


Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) tipo 2

A descrição termodinâmica do ELLV está baseada, como sempre, no critério de igualdade das fugacidades de cada componente através das fases em equilíbrio:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^v \tag{5.51}$$

A pressões baixas, a abordagem "gamma-phi" utilizada para o ELV pode aplicar-se também ao ELLV, originando

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} P O Y_i = y_i \hat{\phi}_i^v P \tag{5.52a}$$

$$x_i^\beta \gamma_i^\beta P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} P O Y_i = y_i \hat{\phi}_i^v P \tag{5.52b}$$

As equações (5.52) representam 2N relações de equilíbrio, onde existem 3N – 1 variáveis intensivas (T, P e as N – 1 frações molares independentes para cada uma das três fases). Então, de acordo com a regra das fases, para especificar completamente o ELLV de um sistema multicomponente, devem-se especificar N – 1 variáveis. Para o caso mais simples de uma mistura binária, as N – 1 variáveis se reduzem a uma, existindo apenas um grau de liberdade. Diferentemente do ELL a temperaturas baixas, a pressão é uma variável importante no ELLV, por causa da presença da fase vapor. O seu efeito sobre as propriedades das fases líquidas é usualmente desprezado.

Para ilustrar a natureza dos cálculos do ELLV, admitamos que a fase vapor é ideal e ignoremos os efeitos da pressão sobre as propriedades líquidas. Sob essas condições, para uma temperatura de referência T, igual à temperatura do sistema, $\hat{\phi}_i^v = \phi_i^{\text{sat}} = P O Y_i = 1$, e as equações (5.52) podem ser rescritas, para um sistema binário, como:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{\text{sat}} = y_1 P \quad (5.53a)$$

$$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} = y_1 P \quad (5.53b)$$

$$(1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} = (1 - y_1) P \quad (5.53c)$$

$$(1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta P_2^{\text{sat}} = (1 - y_1) P \quad (5.53d)$$

As composições da fase vapor podem ser eliminadas adicionando o par de equações apropriado; quatro expressões são possíveis:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} = P \quad (5.54a)$$

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta P_2^{\text{sat}} = P \quad (5.54b)$$

$$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} = P \quad (5.54c)$$

$$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta P_2^{\text{sat}} = P \quad (5.54d)$$

Cada uma dessas equações é satisfeita no estado de equilíbrio, mas uma é mais útil que as outras. Consideremos o caso de dois líquidos completamente imiscíveis. Nesse caso,

$$x_1^\alpha \approx 0 \quad \gamma_1^\alpha \rightarrow \gamma_1^\infty \quad \gamma_2^\alpha \approx 1$$

$$x_1^\beta \approx 1 \quad \gamma_1^\beta \approx 1 \quad \gamma_2^\beta \rightarrow \gamma_2^\infty$$

e os produtos $x_1^\alpha \gamma_1^\alpha$ e $(1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta$ são pouco úteis. Apenas (5.54c) não contém nenhum desses produtos, pelo que pode ser usada como equação de trabalho. Outras duas equações aparecem de (5.53):

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \quad (5.55)$$

$$(1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha = (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta \quad (5.56)$$

Estas duas últimas equações são as equações do ELL para uma mistura binária; junto com (5.54c), elas fornecem três das quatro equações requeridas para a descrição do ELLV. Já que nenhuma delas inclui y_1 , a equação restante deve ser uma expressão para esta variável. Qualquer uma das equações (5.53) pode servir; por exemplo, (5.53b) produz

$$y_1 = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}}}{P} \quad (5.57)$$

As equações (5.54c) e (5.55)-(5.57) constituem um conjunto de quatro equações em cinco variáveis: x_1^α , x_1^β , y_1 , T e P . Fixando uma das variáveis, o sistema fica completamente determinado. O caso mais simples é aquele onde é fixada a temperatura. Já que os efeitos da pressão foram desprezados, (5.55) e (5.56) podem ser resolvidas para as composições x_1^α e x_1^β . As pressões de vapor P_1^{sat} são função apenas da temperatura, e a pressão total P pode ser calculada por (5.54c). Finalmente, a composição da fase vapor y_1 é determinada de (5.57).

Exemplo 6. Para o sistema dietil éter (1) + água (2) a 35°C, a equação de Margules 2 sufixos pode ser usada para representar o ELLV, com o valor da constante $A = 3.89$. Determine todas as outras propriedades do sistema.

Solução:

O sistema de equações (5.55) e (5.56), usando a equação de Margules 2 sufixos, pode ser escrito:

$$x_1^\alpha \exp[A(1 - x_1^\alpha)^2] = x_1^\beta \exp[A(1 - x_1^\beta)^2]$$

$$(1 - x_1^\alpha) \exp[A(x_1^\alpha)^2] = (1 - x_1^\beta) \exp[A(x_1^\beta)^2]$$

A solução deste sistema de equações, com $A = 3.89$, proporciona

$$x_1^\alpha = 0.022$$

$$x_1^\beta = 0.971$$

Com estes valores, os coeficientes de atividade podem ser calculados:

$$\gamma_1^\alpha = 41.29 \text{ (perto da diluição infinita)}$$

$$\gamma_1^\beta = 1.003 \text{ (quase puro)}$$

$$\gamma_2^\alpha = 1.002 \text{ (quase puro)}$$

$$\gamma_2^\beta = 39.16 \text{ (perto da diluição infinita)}$$

As pressões de vapor podem ser calculadas por uma correlação do tipo Antoine; os valores obtidos são $P_1^{\text{sat}} = 103.26$ kPa e $P_2^{\text{sat}} = 5.63$ kPa. (O éter é muito mais volátil do que a água).

Com estes valores, a pressão total pode ser calculada de (5.54c):

$$P = 106.11 \text{ kPa}$$

e a composição do vapor é calculada de (5.57):

$$y_1 = 0.948$$

Desta maneira, o estado do sistema fica completamente determinado.

Neste capítulo, os equilíbrios ELL e ELLV foram considerados principalmente para misturas binárias, devido à maior facilidade para a exposição dos princípios termodinâmicos envolvidos. No entanto, em aplicações práticas incluindo ELL e ELLV, sistemas multicomponentes são frequentemente encontrados. Autores como Sørensen, Prausnitz e outros têm abordado principalmente o problema do ELL multicomponente, embora pouco tenha sido feito em relação ao ELLV multicomponente.

Equilíbrio sólido-líquido e solubilidade:

Sólidos podem dissolver-se em líquidos de várias maneiras diferentes; em alguns casos, o soluto sólido pode formar uma solução altamente concentrada em um determinado solvente (por exemplo, CaCl_2 em água), enquanto em outros, a solubilidade pode ser tão pequena que é quase desprezível (por exemplo, cera em mercúrio). Entre estes extremos existe uma infinidade de casos intermediários. O equilíbrio sólido-líquido é a base para alguns importantes processos de separação, como cristalização. Consideremos a continuação alguns dos princípios que governam o equilíbrio sólido-líquido.

Como em todos os casos anteriores, o equilíbrio sólido-líquido binário é descrito pela condição de isofugacidade, mas, considerando que as fases sólidas são, na sua grande maioria, puras, o equilíbrio é considerado apenas em relação ao soluto, chamado de componente 2:

$$f_2^S = \hat{f}_2^L \quad (5.58)$$

onde o superescrito L quer dizer solução líquida e o superescrito S quer dizer sólido puro; substituindo as fugacidades em favor dos coeficientes de atividade,

$$f_2^S = x_2 \gamma_2 f_2^o \quad (5.59)$$

onde x_2 é a solubilidade (fração molar) do soluto no solvente. De (5.59), a solubilidade pode ser calculada como:

$$x_2 = \frac{f_2^S}{\gamma_2 f_2^o} \quad (5.60)$$

de onde pode-se ver que a solubilidade depende não apenas de γ_2 , quer dizer, da não idealidade da solução líquida, mas também da razão entre as fugacidades.

A fugacidade de referência f_2^o é arbitrária; a única restrição termodinâmica é que deve ser à mesma temperatura que a solução. Muito embora outros estados de referência possam ser usados, é bastante conveniente usar o líquido puro subresfriado à temperatura da solução e a alguma pressão especificada. Este é um estado de referência hipotético, mas é um estado cujas propriedades podem ser facilmente calculadas, sempre que a temperatura da solução não esteja muito longe do ponto triplo do soluto. Consideremos um caso muito simples, onde as pressões de vapor do sólido puro e

do líquido subresfriado sejam próximas; neste caso, as fugacidades podem ser substituídas pelas pressões parciais sem erro aparente. Esta aproximação é razoável para a maioria dos casos. A continuação, suponhamos que a natureza química do soluto e do solvente seja similar; portanto, podemos fazer $\gamma_2 = 1$, e (5.60) pode ser reescrita como:

$$x_2 = \frac{P_2^{\text{sat}} \text{ sólido puro}}{P_2^{\text{sat}} \text{ líquido puro subresfriado}} \quad (5.61)$$

Esta solubilidade é chamada de solubilidade ideal, e o significado de (5.61) pode ser melhor apreciado através de um diagrama típico PT para uma substância pura.

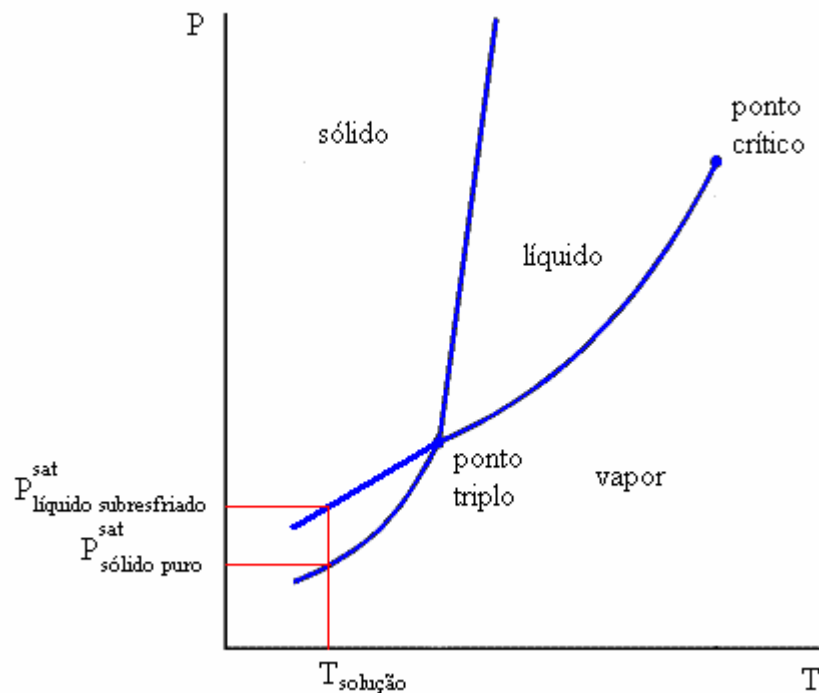


Figura 18. Extrapolação da curva de pressão líquido-vapor

Se o soluto é um sólido, a temperatura da solução é necessariamente menor que a temperatura do ponto triplo. A pressão de vapor do sólido puro é facilmente encontrada da curva de pressão sólido-vapor, mas a pressão de vapor do líquido puro subresfriado deve ser determinada por extrapolação da curva de pressão líquido-vapor desde o ponto triplo até a temperatura da solução. Já que a inclinação da curva sólido vapor é sempre maior que a da curva extrapolada líquido-vapor, a razão das duas pressões de vapor, e, portanto, a solubilidade, será sempre menor que a unidade, exceto no ponto triplo, onde será exatamente a unidade.

A extrapolação mostrada na figura 18 é fácil de se fazer quando a temperatura da solução não está muito longe do ponto triplo. No entanto, a medida que a extrapolação é feita sobre um intervalo de temperatura maior, a incerteza aumenta progressivamente. Por tanto, um método sistemático e confiável de extrapolação deve ser usado para substituir a extrapolação gráfica da figura 18. Para isto, re-escrevamos (5.60) simplificando a notação:

$$x_2 = \frac{f_2^S}{\gamma_2 f_2^L} \quad (5.62)$$

onde f_2^S é a fugacidade do sólido puro e f_2^L é a fugacidade do líquido puro subresfriado. Essas duas fugacidades são função apenas das propriedades do soluto, e são independentes da natureza do solvente. O quociente entre essas fugacidades pode ser calculado usando o ciclo termodinâmico mostrado na figura 19.

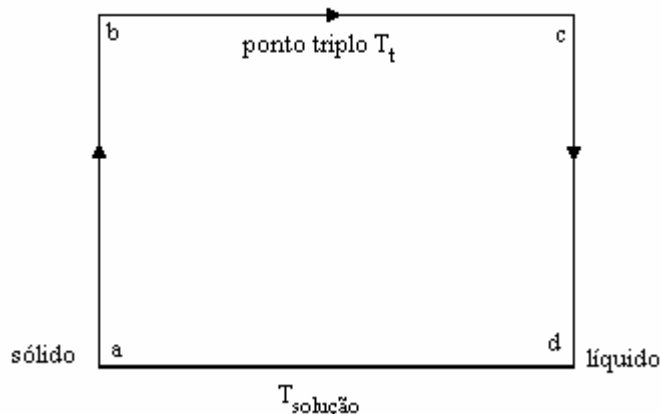


Figura 19. Ciclo termodinâmico para o cálculo da fugacidade de um líquido puro subresfriado

A mudança na energia livre de Gibbs para o componente 2 indo do ponto a até o ponto d é dada por:

$$\Delta g_{a \rightarrow d} = RT \ln \frac{f^L}{f^S} \quad (5.63)$$

onde o subscrito 2 foi omitido para simplificar.

Esta mudança na energia livre de Gibbs está relacionada com as mudanças correspondentes na entropia e na entalpia através de:

$$\Delta g_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow d} - T \Delta s_{a \rightarrow d} \quad (5.64)$$

O ciclo termodinâmico da figura 19 nos permite avaliar as mudanças na entropia e entalpia de (5.64); já que ambas são funções de estado, podemos substituir a trajetória $a \rightarrow d$ pela trajetória alternativa $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$, segundo:

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow b} + \Delta h_{b \rightarrow c} + \Delta h_{c \rightarrow d} \quad (5.65)$$

$$\Delta s_{a \rightarrow d} = \Delta s_{a \rightarrow b} + \Delta s_{b \rightarrow c} + \Delta s_{c \rightarrow d} \quad (5.66)$$

Os diferentes termos das equações (5.65) e (5.66) podem ser escritos em termos da capacidade calorífica C_p e das entropias e entalpias de fusão. Os termos da mudança de fase no ponto triplo ($c \rightarrow d$) são dados pela entalpia e entropia de fusão:

$$\Delta h_{b \rightarrow c} = \Delta h_{T_t}^f \quad (5.67)$$

$$\Delta S_{b \rightarrow c} = \Delta S_{T_t}^f \quad (5.68)$$

Os termos $a \rightarrow b$ são os termos de aquecimento do sólido:

$$\Delta h_{a \rightarrow b} = \int_T^{T_t} C_p^{\text{sólido}} dT \quad (5.69)$$

$$\Delta S_{a \rightarrow b} = \int_T^{T_t} \frac{C_p^{\text{sólido}}}{T} dT \quad (5.70)$$

enquanto os termos $c \rightarrow d$ são os termos de resfriamento do líquido:

$$\Delta h_{c \rightarrow d} = \int_{T_t}^T C_p^{\text{líquido}} dT \quad (5.71)$$

$$\Delta S_{c \rightarrow d} = \int_{T_t}^T \frac{C_p^{\text{líquido}}}{T} dT \quad (5.72)$$

Assim, o ciclo termodinâmico da figura 19 pode ser representado por:

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta h_{T_t}^f + \int_{T_t}^T \Delta C_p dT \quad (5.73)$$

$$\Delta S_{a \rightarrow d} = \int_T^{T_t} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5.74)$$

onde T_t é a temperatura do ponto triplo e $\Delta C_p = C_p$ (líquido) - C_p (sólido). No ponto triplo, a entropia de fusão é dada por:

$$\Delta S^f = \frac{\Delta h^f}{T_t} \quad (5.75)$$

Substituindo estas equações em (5.63), e admitindo que ΔC_p é constante sobre o intervalo de temperatura $T \rightarrow T_t$, obtemos:

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (5.76)$$

A equação (5.76) proporciona a fugacidade do líquido puro subresfriado à temperatura T em termos de quantidades termodinâmicas mensuráveis, e constitui um método sistemático de extrapolação. Duas simplificações são habitualmente feitas em (5.76). Primeiro, para a maior parte das substâncias, pode-se substituir a temperatura do ponto triplo pela temperatura de fusão normal, e

a entalpia de fusão no ponto triplo pela entalpia de fusão a esta mesma temperatura de fusão normal. Desta maneira, a solubilidade pode ser escrita:

$$\ln \frac{1}{x_2 \gamma_2} = \frac{\Delta h^f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_f}{T} \quad (5.77)$$

Segundo, os três termos no lado direito de (5.76) não têm todos a mesma importância; o primeiro termo é dominante, e os outros dois, de sinais diferentes, têm a tendência a cancelar-se mutuamente, especialmente se T_f e T são muito próximas. Portanto, em muitos casos é possível considerar unicamente o termo incluindo Δh^f e desprezar os termos contendo ΔC_p . Então a solubilidade pode ser simplificada para:

$$\ln \frac{1}{x_2 \gamma_2} = \frac{\Delta h^f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \quad (5.78)$$

Nos dois casos, se consideramos $\gamma_2 = 1$ teremos a solubilidade ideal.

As equações (5.77) e (5.78) fornecem um método razoável para o cálculo da solubilidade de sólidos em líquidos. Estas equações conduzem a duas úteis conclusões em relação à solubilidade:

1) Para um dado sistema sólido/solvente, a solubilidade aumenta com a temperatura, de uma forma aproximadamente proporcional à entalpia de fusão.

2) Para um solvente dado numa temperatura dada, se dois sólidos têm entalpias de fusão similares, o sólido com menor temperatura de fusão tem uma solubilidade maior; do mesmo modo, se dois sólidos têm temperaturas de fusão próximas, aquele com menor entalpia de fusão tem a solubilidade maior.

Os subscritos 1 e 2 referentes ao solvente e ao sólido podem ser trocados em (5.77) ou (5.78). Usando uma destas equações para calcular a solubilidade de um sólido 2 num solvente 1 a diferentes temperaturas, podemos construir o diagrama de congelamento do sistema binário como função da composição, como pode-se ver na figura 20. Nestes cálculos admitimos comportamento ideal na fase líquida e completa imiscibilidade na fase sólida. O lado esquerdo do diagrama representa o equilíbrio entre a mistura líquida e o sólido 1 puro, enquanto o lado direito representa o equilíbrio entre a mistura líquida e o sólido 2 puro. Do ponto de vista de cada curva, um dos componentes atua como solvente do outro, e estes papéis são trocados ao mudar de curva. O ponto E, onde as curvas se cruzam é o ponto eutético, onde as três fases, a mistura líquida com composição x_{1e} e os dois sólidos puros, estão em equilíbrio.

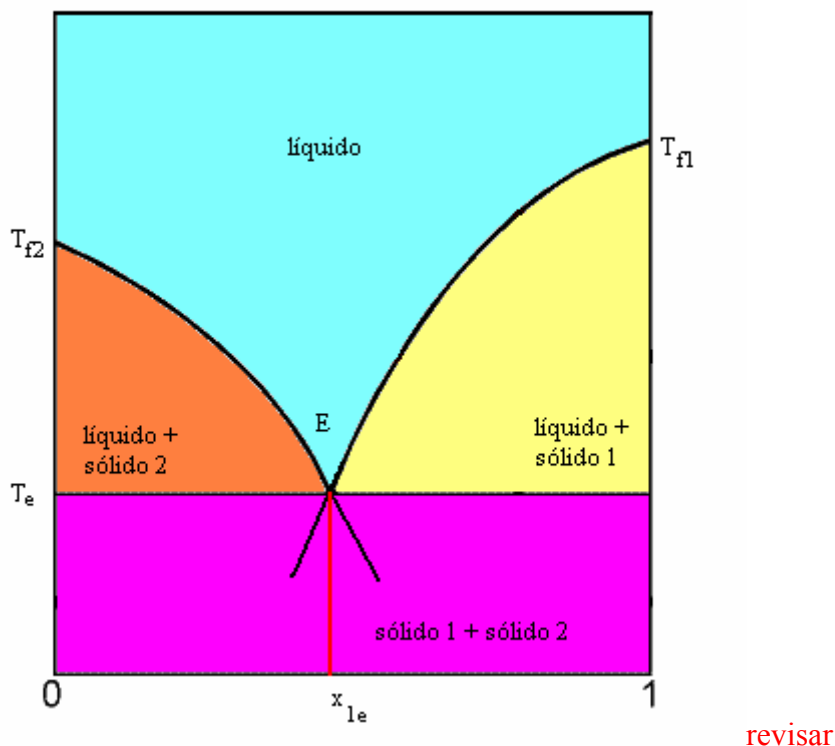


Figura 19. Diagrama eutético para um sistema binário

Exemplo 7. Determine a curva do ponto de fusão em função da composição temperatura versus concentração) para uma mistura de etilbenzeno (1) / tolueno (2). As propriedades físicas necessárias, como entalpia de fusão e calores específicos na fase sólida e líquida, aparecem na tabela abaixo.

	Tolueno	Etilbenzeno
T_f (K)	178.16	178.2
Δh^f (J/mol)	6610.7	9070.9
C_p^S (J/mol K)	87	105.9
C_p^L (J/mol K)	135.6	157.4

Solução:

Já que não sabemos com antecedência qual dos dois componentes, etilbenzeno puro ou tolueno puro, se solidificará no ponto de congelamento a partir desta mistura, faremos os cálculos considerando primeiro um e depois o outro como o sólido puro e analisando qual dos cálculos conduz ao maior ponto de congelamento. O ponto de congelamento obtido será o da mistura. Como os ΔC_p são bastante grandes (48.6 J/mol K no caso do tolueno, e 51.5 J/mol K no caso do etilbenzeno), a equação simplificada (5.78) não pode ser usada, e deveremos utilizar a equação mais rigorosa (5.77), mas admitindo solução ideal, já que a natureza química dos dois componentes é similar.

Considerando primeiro o tolueno como sólido puro,

$$\ln x_2 = -\frac{6610.7}{8.314} \left(\frac{178.16}{T} - 1 \right) - \frac{48.6}{8.314} \left(1 - \frac{178.16}{T} \right) + \ln \frac{178.16}{T}$$

e depois o etilbenzeno

$$\ln x_2 = -\frac{9070.9}{8.314} \left(\frac{178.2}{T} - 1 \right) - \frac{51.5}{8.314} \left(1 - \frac{178.2}{T} \right) + \ln \frac{178.2}{T}$$

podemos obter a seguinte tabela de T versus concentração:

x_T	T (K) Tolueno sólido	T (K) Etilbenzeno sólido
1	178.16	
0.9	174	122.2
0.8	169.4	137
0.7	164.3	146.4
0.6	158.6	153.4
0.5	151.9	159.1
0.4	144	163.9
0.3	134.2	168.1
0.2	121	171.8
0.1	99.8	175.1
0		178.2

Estes dados aparecem graficados na figura abaixo. Da mesma, é determinado o ponto eutético da mistura, o ponto onde as curvas de congelamento se cruzam, a uma composição $x_T = 0.558$. Neste ponto acontece a menor temperatura de congelamento da solução. Misturas com concentrações de tolueno menores que 0.558 produzem etilbenzeno como sólido puro; misturas com x_T maior que 0.558 produzem tolueno como sólido puro. No ponto eutético, o sólido não é mais puro, é uma solução sólida com composição igual à da mistura líquida, quer dizer $x_T = 0.558$.

Figura aqui

Este diagrama também serve para analisar a solidificação completa de uma mistura a uma composição dada. Por exemplo, suponhamos que uma solução com $x_T = 0.2$ é resfriada. Do diagrama vemos que, na temperatura de 178.1 K aparece o primeiro cristal de etilbenzeno sólido, e a mistura líquida continua com a composição inicial. A medida que a temperatura vai diminuindo mais e mais, o etilbenzeno puro continua precipitando, com a mistura líquida cada vez mais rica em tolueno. A temperatura e a composição da mistura líquida seguem a curva de equilíbrio líquido-sólido; as quantidades relativas das fases líquida e sólida podem ser calculadas por balanço de massa. Por exemplo, a 163.9 K, o líquido contém 40% molar de tolueno; se L representa o número de moles de líquido em equilíbrio com o sólido puro, pode-se escrever um balanço molar de tolueno, usando como base um mol de mistura inicial:

ou

Quer dizer, quando a temperatura é 163,9 K, metade da mistura original está presente como etilbenzeno sólido puro, e a outra metade é uma mistura líquida com 40% molar de tolueno. Se a temperatura continua a diminuir, continuará precipitando etilbenzeno puro, e formando-se uma mistura líquida cada vez mais rica em tolueno, até que a temperatura e composição do ponto

eutético sejam atingidas. Neste ponto todo o líquido remanescente solidifica como uma mistura sólida com a composição eutética.

No exemplo precedente admitimos comportamento ideal na fase líquida, de modo que $\gamma_2 = 1$. No entanto, esta suposição não pode ser generalizada para todos os casos. Em soluções não polares, onde as forças de repulsão são preponderantes, γ_2 é geralmente maior que a unidade, e portanto, as solubilidades experimentais são menores que aquelas previstas por (5.80); por outro lado, naqueles casos em que as forças polares de atração, como pontes de hidrogênio, são importantes, os coeficientes de atividade costumam ser menores que a unidade, e portanto, as solubilidades experimentais são maiores do que aquelas previstas por (5.80). Nestes casos, a solubilidade "real", calculada por (5.79), deve fornecer melhores resultados. Para isto, devemos calcular os coeficientes de atividade dos solutos sólidos.

Os coeficientes de atividade de sólidos não são calculados pelos mesmos modelos que os componentes líquidos em solução. Não existe um método geral para prever estes coeficientes, mas um modelo frequentemente usado é o de solução regular de Scatchard-Hildebrand, onde o coeficiente de atividade vem dado por:

$$(5.81)$$

onde v_2^L é o volume molar do líquido subresfriado, γ_2 e γ_1 são os parâmetros de solubilidade do soluto e do solvente, respectivamente, e

$$(5.82)$$

é a fração de volume do solvente.

Exemplo 8. Determine a solubilidade do fósforo branco em n-heptano a 25°C. O valor experimental é $x_2 = 0.0124$. O calor de fusão do fósforo branco é 2448.05 J/mol, e a sua temperatura de fusão normal é 44.2°C.

Solução:

Usando a equação para a solubilidade ideal, (5.80),

obtemos $x_2 = 0.942$, bastante distante do valor experimental. Isto não deve surpreender, já que os compostos são extremamente diferentes na sua natureza química, e portanto, a solubilidade ideal não deve fornecer um bom resultado. Usando a solubilidade "real" (5.79), precisamos de outras propriedades, que aparecem na tabela abaixo.

	fósforo branco	n-heptano
$\Delta(J/cm^3)^{1/2}$	27	15,1
$v^L (cm^3/mol)$	70,4	146,2

Substituindo o modelo de Scatchard-Hildebrand na solubilidade “real” (5.79), obtemos um modelo complexo, pois o coeficiente de atividade também depende da solubilidade:

Resolvendo para a solubilidade, obtemos $x_2 = 0.022$, um valor bastante mais próximo do valor experimental 0.0124.

Diminuição do ponto de fusão e elevação do ponto de ebulição:

Um dos efeitos mais interessantes da adição de um soluto a um solvente é que algumas propriedades físicas, como o ponto de fusão e de ebulição do solvente são alterados. Em ambos os casos, considera-se que o soluto é solúvel no solvente apenas na fase líquida, e não na fase sólida nem na fase vapor.

Para a diminuição do ponto de fusão, as equações (5.79) e (5.80) podem ser usadas diretamente. A única diferença é que agora, as integrais e o ciclo termodinâmico vão da temperatura de fusão do solvente puro à temperatura de fusão da solução; se chamamos T_f à temperatura de fusão do solvente puro, como fizemos até aqui, e T_s à temperatura de fusão da solução, então (5.79) e (5.80) podem escrever-se:

$$(5.83)$$

$$(5.84)$$

onde o componente 1 é o solvente, que é o componente que precipita como sólido puro; daqui, a diminuição do ponto de fusão do solvente é dada por:

$$(5.85)$$

Para soluções muito diluídas, e, de modo que:

$$(5.86)$$

e o ΔT depende então da concentração do soluto, x_2 .

Exemplo 9. Determine a diminuição do ponto de fusão da água ($\Delta h^f = 6025 \text{ J/mol}$) pela adição de 0.01 g/cm^3 de

- (a) metanol e
- (b) uma proteína cujo peso molecular é 60000.

Solução:

Já que o soluto está presente numa quantidade muito baixa, podemos admitir que a densidade destas soluções é igual à da água pura (1 g/cm^3). Então a fração molar do soluto é:

onde M é o peso molecular do soluto.

(a) O peso molecular do metanol é 32, então $x_2 = 0.00565$. De (5.84), a diminuição do ponto de congelamento da água é:

(b) O peso molecular da proteína é 60000, então $x_2 = 3 \times 10^{-6}$. De (5.86):

Quer dizer, solutos de baixo peso molecular tem maior efeito sobre o ponto de de congelamento da água.

Em muitas aplicações, é comum simplificar (5.86); admitindo que a concentração de soluto x_2 é pequena,

O número de moles de solvente contidos em 1 kg do mesmo é:

onde M é o peso molecular do solvente. Portanto, a fração molar do soluto pode ser escrita:

onde m_2 é a molalidade do soluto. Substituindo esta expressão para a fração molar do soluto em (5.86) temos:

$$(5.87)$$

onde o termo entre parênteses pode, em algumas ocasiões, ser considerado constante, e identificado empiricamente como K_f , a constante crioscópica do solvente. Existem tabelas de constantes crioscópicas para vários solventes, determinadas de forma empírica.

Um tratamento completamente equivalente pode ser aplicado ao aumento do ponto de ebulição do solvente. A diferença é que, neste caso, a condição de equilíbrio deve ser escritas para o equilíbrio líquido-vapor:

$$(5.88)$$

O solvente 1 é o único componente que vaporiza; o soluto 2 é considerado não volátil, e não está presente na fase vapor. Esta condição de equilíbrio, pode ser escrita como

$$(5.89)$$

ou

$$(5.90)$$

que são exatamente equivalentes às equações (5.60) e (5.61). Com um ciclo termodinâmico similar ao da figura 12, mas estabelecido entre as temperaturas da solução e de ebulição do solvente, podemos obter,

$$(5.91)$$

Mais uma vez, a equação pode ser simplificada, cancelando os dois termos com C_p , o que origina

$$(5.92)$$

ou, admitindo solução ideal,

$$(5.93)$$

equações análogas a (5.83) e (5.84). Daqui, a diferença de temperaturas, ou seja, a elevação do ponto de ebulição do solvente, é:

$$(5.94)$$

e, aplicando a molalidade do soluto, como no ponto de fusão,

$$(5.95)$$

onde agora K_b é a constante ebulioscópica, semelhante à constante crioscópica já estudada.

Pressão osmótica e equilíbrio osmótico:

Como um exemplo final de cálculos de equilíbrio de fase, consideremos o equilíbrio entre misturas líquidas separadas por uma membrana rígida que é permeável a algumas das espécies presentes e impermeável a outras. No caso binário, de um lado da membrana fica o solvente puro, cujas moléculas podem atravessar livremente a membrana; do outro lado, fica a mistura binária solvente-soluto, e as moléculas do soluto não podem atravessar a citada membrana. O fato da membrana ser rígida significa que não é necessário que a pressão seja a mesma nos dois lados da mesma. Denotando como \square e \square ambos os lados da membrana e o solvente como componente 1, o critério de equilíbrio para este sistema é:

$$(5.96)$$

ou

$$(5.97)$$

Não é necessário escrever uma equação semelhante para o soluto, pois, como o mesmo não pode passar através da membrana, ele não precisa estar, e com certeza não está, em equilíbrio. Como as pressões são diferentes nos dois lados da membrana, as fugacidades do solvente nos dois lados, estão relacionadas pela correção de Poynting, como já estudado:

$$(5.98)$$

onde o líquido é admitido como incompressível. Combinando (5.97) e (5.98) temos:

$$(5.99)$$

ou

$$(5.100)$$

onde ΔP , a diferença entre as pressões a ambos lados da membrana, é chamada de pressão osmótica, e é a diferença de pressões necessária para manter o equilíbrio osmótico. Quando a diferença de concentrações é pequena, quer dizer, soluções muito diluídas, será necessária uma pressão osmótica muito grande.

Exemplo 10. Calcule a pressão osmótica necessária para manter o equilíbrio osmótico entre água pura e uma solução ideal 98% molar de água, a 25°C.

Solução:

Como a solução é ideal, . Por (5.100):

bar

Quer dizer, se a água pura está a pressão atmosférica ($P^{\square} = 1$ bar), será necessário manter o outro lado da membrana a 28.8 bar para prever a migração de água do solvente puro à solução.

Já que medições de pressão osmótica são relativamente simples e precisas, (5.100) pode ser a base para determinar coeficientes de atividade do solvente em sistemas binários soluto-solvente, desde que se disponha de uma membrana apropriada Também podem ser usadas para determinar pesos moleculares de proteínas e outras macromoléculas, para as quais é relativamente fácil encontrar membranas impermeáveis. Nestes casos, é usado um aparelho chamado de osmômetro, esquematizado na figura abaixo.

Figura 20. Esquema de um osmômetro simples

A pressão osmótica π é igual ao produto ρgh , onde ρ é a densidade da solução e h é a diferença entre as alturas dos líquidos. Se a concentração do soluto é baixa, então, e. Então a pressão osmótica:

$$(5.101)$$

Se consideramos novamente que, como a fração molar de soluto é muito baixa,

$$(5.102)$$

a pressão osmótica pode ser calculada de:

$$(5.103)$$

Exemplo 11. Determine o peso molecular de uma proteína, considerando que, quando 1 g da mesma dissolve em 100 cm³ de água, a leitura da pressão osmótica no osmômetro é de 4.22 cm de água.

Solução:

A equação (5.103) pode ser escrita para o número de moles do soluto como:

A pressão osmótica medida em cm de água pode ser convertida para unidades mais adequadas:

bar

Então:

Como a massa de proteína foi de 1g, então o peso molecular é de

Problemas:

1) Uma mistura líquida contém 5 %molar de naftaleno e 95 %molar de benzeno. A mistura é resfriada lentamente a pressão constante. A que temperatura aparece a fase sólida? Considere mistura ideal na fase líquida e imiscibilidade total na fase sólida. Alguns dados do sistema são:

	Δh_f (J/mol)	T_m (K)
benzeno	9843	278.7

naftaleno | 19008 | 353.4

2) Uma equação particularmente bem sucedida para representar coeficientes de atividade em fase líquida é a equação de Wilson:

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

No entanto, uma desvantagem frequentemente apontada é a incapacidade de representar adequadamente o equilíbrio líquido-líquido (ELL). Prove, usando critérios de estabilidade, que a equação de Wilson efetivamente não é capaz de representar o ELL.

3) Para o sistema n-octano (1)/água (2), a 100°C, os seguintes dados de pressão de vapor são conhecidos:

$$P_1^{\text{sat}} = 0.4683 \text{ bar}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 1.0133 \text{ bar}$$

Sabendo que o sistema apresenta comportamento de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), construa o diagrama Pxy, considerando imiscibilidade completa dos líquidos puros.

4) Uma alimentação de 100 kmol/h consistente em 10, 20, 30 e 40 %molar de propano, n-butano, n-pentano e n-hexano, respectivamente, entra numa coluna de destilação a 100 psia (689.5 kPa) e 200°F (366.5 K). Admitindo equilíbrio via flash na alimentação, que fração da alimentação entra como líquido? Encontre também as composições na fase vapor e na fase líquida. Admita K_i como independente da composição. Os valores de K_i , tirados do diagrama de DePriester às condições dadas, são: $K_1=4.2$, $K_2=1.75$, $K_3=0.74$, $K_4=0.34$.

5) O sistema isobutano (1)/furfural (2) encontra-se em equilíbrio líquido-líquido a 37.8°C. Nestas condições, sabe-se que o modelo de Van Laar representa bem o comportamento do sistema. Ache as composições de ambos os componentes em cada uma das fases, sabendo que as constantes de Van Laar para o sistema às condições dadas são $A=2.62$ e $B=3.02$.