

Termodinâmica do Equilíbrio de Fase

Martín Aznar

Prefácio

Este trabalho foi escrito originalmente como notas de aula para o curso de Termodinâmica, no Mestrado em Engenharia Química do PEQ/COPPE/UFRJ, durante o primeiro semestre de 1995. Sem pretender ser uma contribuição original, o trabalho é, na maior parte, uma tradução informal de alguns capítulos do livro “*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*”, (J.M. Prausnitz, R.N. Lichtentaler e E.G. Azevedo, Prentice Hall, 1986), com algumas partes tiradas da tese de doutorado “*Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas com Eletrólitos via Contribuição de Grupo*”, (M. Aznar, PEQ/COPPE/UFRJ, maio, 1996). Posteriormente este material foi utilizado na disciplina de graduação EQ-514 (Termodinâmica II) e para a disciplina de mestrado IQ-323 (Equilíbrio de Fases) nos cursos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Com o passar do tempo foi sendo introduzido material proveniente dos livros “*Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*” (J.M. Smith, H.C. Van Ness e M.M. Abbott, McGraw-Hill, 1996) e “*Chemical Engineering Thermodynamics*” (S.I. Sandler, Wiley, 1989). Fica registrado aqui o agradecimento do autor às várias turmas que usaram o material, que apontaram erros de digitação e de compreensão do texto, e que fizeram com que, a cada vez, o trabalho fique melhor e mais claro.

Índice

Capítulo 1	
Introdução e Revisão de Conceitos Básicos	1
O problema do equilíbrio de fases	1
Sistemas homogêneos fechados	2
Sistemas homogêneos abertos	8
Sistemas heterogêneos fechados e o equilíbrio	9
A equação de Gibbs-Duhem e a regra das fases	10
Fugacidade, atividade e potencial químico	11
Capítulo 2	
Propriedades Termodinâmicas a partir de Dados Volumétricos	17
Propriedades termodinâmicas com T e P como variáveis independentes	17
Propriedades termodinâmicas com T e V como variáveis independentes	24
Equilíbrio de fases a partir de propriedades volumétricas	27
Capítulo 3	
Fugacidades em Misturas Líquidas: Funções de Excesso	30
A solução ideal	27
Funções de excesso	28
Atividade e coeficientes de atividade	29
Redução de dados	32
Coeficientes de atividade através de funções de excesso em misturas binárias	34
Funções de excesso para misturas multicomponentes	45
Contribuição de grupo	46
Capítulo 4	
Fugacidades em Misturas Gasosas: Equações de Estado	48
Equação do virial	48
Equações de estado empíricas	53
Extensão a misturas: regras de mistura	60
Capítulo 5	
Cálculos de Equilíbrio de Fases	73
O problema geral do equilíbrio líquido-vapor	73
A abordagem “gamma-phi”	73
A abordagem “phi-phi”	74
Cálculos de equilíbrio (pontos de bolha e orvalho)	75
Cálculos de equilíbrio líquido-vapor (vaporização “flash”)	79
Equilíbrio líquido-líquido	84
Estabilidade	87
Equilíbrio líquido-líquido-vapor	94
Equilíbrio sólido-líquido e solubilidade	97