



Termodinâmica de Soluções

Professor: Ricardo Pires

OBJETIVOS



- Entender e ordenar conceitos vistos em TQ- I para aplicação na termodinâmica de soluções, ou seja, sistemas **com composição variável**.
- Apresentar os fundamentos dos equilíbrios de fases.
- Definir as propriedades parciais, o conceito de fugacidade e suas peculiaridades.
- Definir as propriedades em excesso, o conceito de solução ideal e suas aplicações.

Introdução



Soluções: O que são?

↳ **Misturas homogêneas**

Podem ser formadas na natureza ou em processos.

Processos de Engenharia Química



**Misturas, separações de componentes,
transferência de massa de uma fase para outra,
reações químicas.**



**Necessidade de entendimento destes processos = conhecimento de variáveis chaves: T, P e
composição(n_i ou x_i)**

TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES.

Relações entre propriedades



Para um sistema fechado sem reação e com composição constante:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad (2) \quad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS \quad (3)$$

Para um caso mais geral: Sistema monofásico e aberto(matéria pode entrar e sair deste):

$$nG = g(P, T, n1, n2, ..., ni, ...)$$

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

Definição de Potencial Químico

Medida de quanto uma espécie “deseja” sofrer uma transformação. $\Rightarrow \mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (4)$



Relação fundamental entre propriedades para sistemas de fluidos monofásicos com massa e composição variáveis.

$\hookrightarrow d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$

Se $n = 1$ e $n_i = x_i$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dx_i \quad (6)$$

Relação funcional da energia de Gibbs molar com suas variáveis canônicas T, P e x_i .

$$G = g(P, T, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,x} = V$$

$$-\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,x} = S$$

Quando a energia de Gibbs é representada por suas variáveis canônicas, ela assume o papel de função de geração, fornecendo os meios para os cálculos de todas as outras propriedades termodinâmicas através de operações matemáticas simples.



2) Equilíbrio de fases e o Potencial Químico

Sistema fechado constituído por 2 fases, sendo cada uma considerada um sistema aberto:

$$d(nG)^{\alpha} = (nV)^{\alpha} dP - (nS)^{\alpha} dT + \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$d(nG)^{\beta} = (nV)^{\beta} dP - (nS)^{\beta} dT + \sum_i \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$

A variação da energia de Gibbs total do sistema deve ser o somatório das variações da mesma em cada fase. Esta observação pode e deve ser estendida para as outras propriedades. Assim, como exemplo:



$$nG = (nG)^\alpha + (nG)^\beta$$

Somando-se, então, as variações de energia livre de Gibbs para cada fase:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Sendo o sistema fechado, a Equação $d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$ também é válida. Ao compará-la com a Equação acima surge:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \longleftarrow \text{Hipótese para } \underline{\text{sistema fechado}}$$

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha - \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\alpha = 0$$

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i=1,2,\dots,N \quad (7)$$



Critério para Equilíbrio de Fases.



A igualdade dos potenciais químicos de uma espécie i nas fases que constituem um sistema fechado é um critério para o equilíbrio destas fases a dadas T e P .

O critério para equilíbrio de fases é utilizado na solução de problemas específicos do equilíbrio de fases. Tais problemas requerem o uso de modelos (que expressem G e μ_i como função de T , P e composição) para o comportamento das soluções.

PROPRIEDADES PARCIAIS MOLARES



$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (8)$$

A propriedade parcial molar corresponde a uma função resposta. Ela mede a resposta da propriedade total da solução nM à adição a T , P e n_j constantes de uma quantidade infinitesimal da espécie i a uma quantia finita de solução.

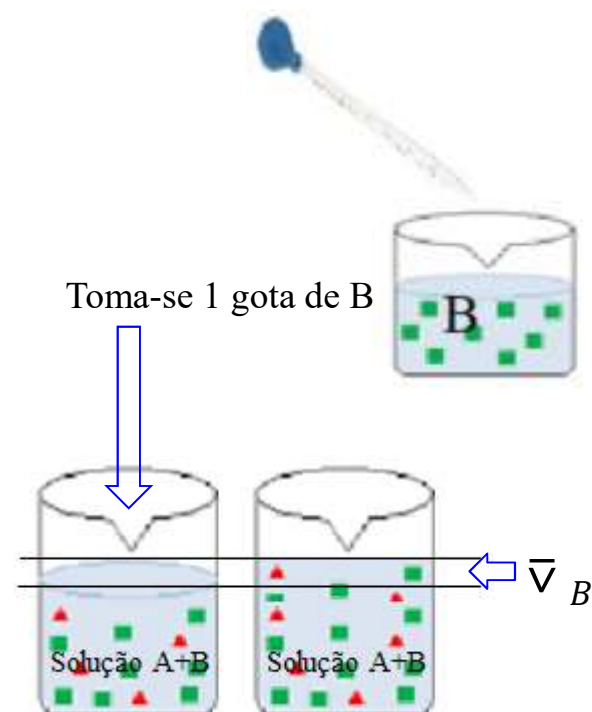
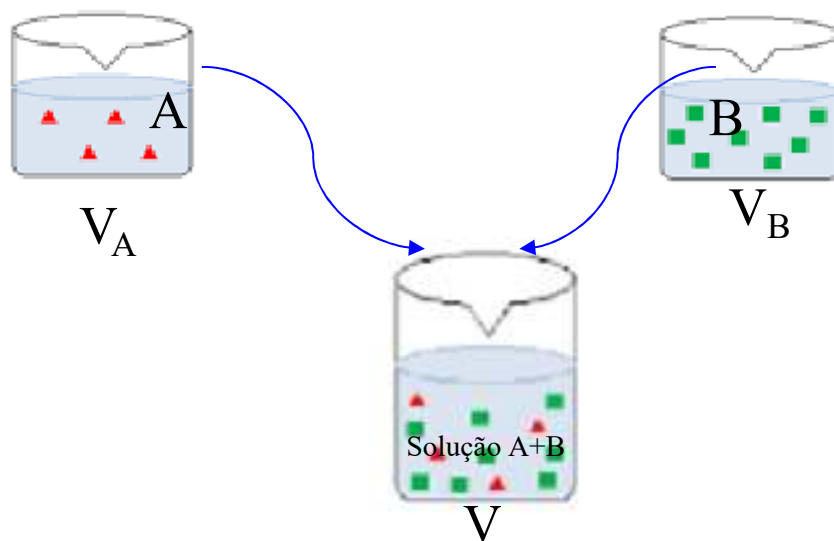
Convenção.

\bar{M}_i Propriedade parcial da solução;

M Propriedade da solução;

M_i Propriedade da espécie pura.

$$\bar{V}_i \equiv \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$



Equações relacionando Propriedades molares e Parcias molares



Qualquer propriedade M , genérica, de um sistema pode ser escrita e termos de T , P e n .

$$nM = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

Aplicando a diferencial total a nM :

$$d(nM) = \left. \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right|_{T,n} dP + \left. \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right|_{P,n} dT + \sum_i \left. \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right|_{P,T,n_j} dn_i \quad (9)$$

Sendo constantes o número de moles totais (n) e todos os outros j números de moles que não do componente i .



$$d(nM) = n \frac{\partial M}{\partial P} \Big|_{T,n} dP + n \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{P,n} dT + \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad 10$$

Transformando para fração molar do componente i , temos:

$$\begin{aligned} n_i &= x_i n; \\ dn_i &= x_i dn + n dx_i \\ d(nM) &= n dM + M dn \end{aligned}$$

Substituindo dn_i e $d(nM)$ na Equação 10, agrupando os termos acompanhados de n e os acompanhados de dn :

$$\begin{aligned} \left[dM - \frac{\partial M}{\partial P} \Big|_{T,n} dP - \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{P,n} dT - \sum_i \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[M - \sum_i x_i \bar{M}_i \right] dn &= 0 \\ dM &= \frac{\partial M}{\partial P} \Big|_{T,x} dP + \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad 11 \end{aligned}$$




$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (12)$$

$$nM = \sum_i n_i \bar{M}_i \quad (13)$$



Derivando a Equação 12, obteremos uma expressão para dM que deve ser igual à Equação 11. Para que esta igualdade ocorra, chegamos a:


$$\left. \frac{\partial M}{\partial P} \right|_{T,x} dP + \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (14)$$



Equação de consistência de Gibbs/Duhem

T e P ctes

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (15)$$

ANALISANDO O CASO DE UMA MISTURA BINÁRIA.



Aplicando a Equação 12 e em seguida diferenciando, temos:

$$\overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \quad (16)$$

$$\overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \quad (17)$$

Qualquer propriedade molar de uma solução deve seguir estas 3 condições.



$$1) \lim_{x_i \rightarrow 1} \overline{M}_i = M_i$$

$$2) \lim_{x_i \rightarrow 0} \overline{M}_i = \overline{M}_i^\infty$$

$$3) M = \sum x_i \overline{M}_i$$

$$\sum x_i d\overline{M}_i = 0 \quad (T, P)$$

Exercício:

11.13 Smith Van Ness



Exercício:

Há a necessidade de 2000 cm³ de solução anticongelante num laboratório. Esta solução nada mais é que uma mistura 30% molar de metanol em água. Quais os volumes de metanol puro e água pura a 25°C devem ser misturados para formar os 2000 cm³ de anticongelante a 25°C? São dados a 25°C:

	Volume parcial molar	Volume molar da espécie pura
Metanol(1):	38,632 cm ³ .mol ⁻¹	40,727 cm ³ .mol ⁻¹
Água(2):	17,765 cm ³ .mol ⁻¹	18,068 cm ³ .mol ⁻¹



Relações entre propriedades parciais molares



Como as propriedades parciais se relacionam entre si:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \bar{G}_i dn_i \quad (18)$$

Aplicando o critério de exatidão: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n}$

Surtem mais 2 relações adicionais:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \longrightarrow \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \longrightarrow \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\bar{S}_i \quad (20)$$

Cada equação que relaciona as propriedades termodinâmicas de uma solução com composição constante tem uma equação correlata que relaciona as propriedades parciais correspondentes de cada espécie na solução.



Como exemplo: $H = U + PV$

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P \bar{V}_i$$

E assim por diante.

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP - \bar{S}_i dT$$

Nota-se um paralelismo entre as equações para fluidos ou soluções com composição constante e as equações para as propriedades parciais das espécies em solução.

O Modelo de Mistura de Gases Ideais



Modelo de capacidade limitada para descrição de sistemas reais mas que fornece uma base conceitual sobre a qual pode-se desenvolver a estrutura da termodinâmica de soluções:

- Tem base molecular;
- Aproxima da realidade no limite quando a pressão tende a zero;
- Analiticamente simples.

O Volume molar (V^{GI}) de um GI, seja ele uma mistura ou um puro depende apenas de P e $T \rightarrow V^{GI} = RT/P$.

Calculando o volume parcial molar:

$$\bar{V}_i^{GI} \equiv \left[\frac{\partial(nV^{GI})}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j} = RT / P$$

$$\bar{V}_i^{GI} = V^{GI} = RT / P$$



Definindo pressão parcial: $p_i = \frac{y_i RT}{V^{GI}} = y_i P$

Teorema de Gibbs: Uma propriedade parcial molar (que não seja o volume) de uma mistura de gases ideais é igual à propriedade molar da espécie como um gás ideal puro na mesma T e uma P igual a pressão parcial na mistura/solução.

Genericamente: $\bar{M}_i^{GI}(T, P) = M_i^{GI}(T, p_i) \quad (21)$

- Para a **entalpia de um GI** (Lembrando que a entalpia de um GI independe da P):

$$\bar{H}_i^{GI}(T, P) = H_i^{GI}(T, p_i) = H_i^{GI}(T, P) \quad (22)$$

- Isto pode ser estendido para outras propriedades de GI que independam da P: Ex. U
- Para a **entropia de um GI** (Lembrando que a entropia neste caso independe da T que é uma constante):

$$dS_i^{GI} = -R d \ln P$$

Surgindo: $S_i^{GI}(T, p_i) = S_i^{GI}(T, P) - R \ln y_i$

Aplicando a Eq 21: $\bar{S}_i^{GI}(T, P) = S_i^{GI}(T, P) - R \ln y_i \quad (23)$

Valor da propriedade de GI da espécie pura nas mesmas T e P da mistura.



- Para a **energia livre de Gibbs** de uma mistura de GI:

$$G^{GI} = H^{GI} - TS^{GI}$$

Podendo-se escrever: $\bar{G}_i^{GI} = \bar{H}_i^{GI} - T \bar{S}_i^{GI}$

Substituindo as Eqs 22 e 23:

$$\bar{G}_i^{GI} = H_i^{GI} - TS_i^{GI} + RT \ln y_i = G_i^{GI} + RT \ln y_i \equiv \mu_i^{GI} \quad (24)$$

Da Eq 12 vem:

$$H^{GI} = \sum_i y_i H_i^{GI} \quad (25-1)$$

$$S^{GI} = \sum_i y_i S_i^{GI} - R \sum_i y_i \ln y_i \quad (25-2)$$

$$G^{GI} = \sum_i y_i G_i^{GI} + RT \sum_i y_i \ln y_i \quad (26)$$



Rearranjando a Eq. 25-1:

$$H^{GI} - \sum_i y_i H_i^{GI} = 0$$



Variação de entalpia do
processo de mistura:
Para um GI este é zero.



Rearranjando a Eq. 25-2:

$$S^{GI} - \sum_i y_i S_i^{GI} = -R \sum_i y_i \ln y_i$$



Variação de entropia do
processo de mistura:
Para um GI este é dado
pela equação dada.

Exercício:

11.1 e 11.2 Smith Van Ness



Fugacidade e Coeficiente de fugacidade: Espécies Puras



Para um sistema puro, temos:

$$dG_i = V_i dP - S_i dT$$

Para T e y constantes: $dG_i = V_i dP$

Para um GI: $dG_i^{GI} = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P$

Constante de integração e que depende apenas de T (também é função da espécie).

Ao integrar:

$$G_i^{GI} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (27)$$

Eq. 24
Anterior

$$\mu_i^{GI} \equiv \bar{G}_i^{GI} = G_i^{GI} + RT \ln y_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P)$$

O potencial químico fornece um critério para o Equilíbrio de Fases mas exibe algumas características indesejáveis que desencorajam o seu uso. Sendo assim um novo conceito passa a ser introduzido: **a Fugacidade (f_i)**

$$25 \quad G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad \text{ou} \quad dG_i = RT d \ln f_i \quad (28)$$



De certo modo, é difícil trabalhar com a fugacidade, uma vez que se trata de uma abstração do potencial químico, ou seja, uma (abstração)². Além disso, ela parece ser definida quase que arbitrariamente; isto é, há indubitavelmente vários outros tipos de “transformações matemáticas” que também funcionariam. Estes fatos nos deixam pouco à vontade com a fugacidade. Nós nos sentimos incomodados porque não a entendemos plenamente. Minha sugestão é considerar a fugacidade uma transformação matemática do potencial químico, que usamos para obter uma propriedade que se comporta matematicamente melhor que o potencial químico. Partindo desse princípio, vamos nos concentrar apenas em como aplicar o conceito de fugacidade para resolver problemas. Embora seja um conceito muito abstrato e misterioso, a fugacidade funciona!

Texto extraído do “Koretsky”



A fugacidade tem unidades de pressão e se presta para utilização no equacionamento termodinâmico para fluidos reais e mesmo para GIs.

Para um GI: $f_i^{gi} = P$ (29)

Trabalhando com propriedades residuais: $G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P}$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS RESIDUAL

$$(31) \quad \boxed{\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}} \quad \leftarrow \quad \boxed{G_i^R = RT \ln \phi_i} \quad (30)$$

Definição de coeficiente de fugacidade de um puro: Razão adimensional

EQUAÇÕES VALIDAS PARA ESPECIES PURAS EM QUALQUER FASE SOB QUALQUER CONDIÇÃO.

Como avaliar o Coeficiente de Fugacidade de uma espécie pura?



Definição de energia de Gibbs Residual: $\frac{G_i^R}{RT} = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P}$ (T cte)
Do Cap. 6

De acordo com a Eq. 30:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (32)$$

Pode-se avaliar o coeficiente de fugacidade:

Por meio de informações de $Z_i = f(T, P)$

*Dados experimentais (P, V, T)

*Correlações generalizadas;

*Equações de estado.

Correlações de Pitzer para o 2º Coef. Virial



Recordando

$$Z_i = 1 + \frac{B_{ii}P}{RT}$$

$$Z_i - 1 = \frac{B_{ii}P}{RT}$$

$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}}{RT} \int_0^P dP \quad (T \text{ const.})$$

$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}P}{RT} \quad (33)$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$
$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$
$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Fornece estimativas para o coeficiente de fugacidade para pressões baixas ou moderadas e para moléculas não/ou fracamente polares.

Coeficiente de Fugacidade de uma espécie pura por meio de Equações Cúbicas.



Do capítulo 6, temos:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI$$

+

$$G_i^R = RT \ln \phi_i$$

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad (34)$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \varepsilon\beta} \right)$$

...RECORDANDO...



PROCEDIMENTO ITERATIVO

Raízes com características do Vapor da equação de estado cúbica genérica

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(T)}{P} \frac{V - b}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$$

Primeiro chute: $Z=1$ $Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)}$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r}$$

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r}$$

Raízes com características do Líquido da equação de estado cúbica genérica

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma b) \left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)} \right]$$

Primeiro chute: $Z=\beta$ $Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right)$

...RECORDANDO...

Eq. of State	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega)^{\dagger}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega)^{\ddagger}$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740

$$^{\dagger}\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

$$^{\ddagger}\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

Correlações generalizadas de Lee e Kesler

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \quad (35)$$



$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega \quad (36)$$



Tabelas E.13 a E.16



Critério de Equilíbrio Líquido/Vapor para Espécies Puras.



Em se tendo um sistema em que uma espécie pura i esteja nas fases líquido e vapor saturados e em **equilíbrio** a T e P^{sat} .

$$G_i^v = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^v \quad G_i^l = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^l$$

Se o sistema está em equilíbrio a energia de GIBBS SERÁ A MESMA EM TODAS AS FASES.
Sendo assim, a diferença entre elas é 0.

$$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{\text{sat}} \quad (37)$$

$$\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} \quad (38)$$

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{\text{sat}} \quad (39)$$

Para uma espécie pura, fases líquida e vapor coexistem em equilíbrio quando têm as mesmas temperatura, pressão e fugacidade.

Fugacidade de um Líquido Puro.

$$f_i^l(P) = \underbrace{\frac{f_i^v(P_i^{\text{sat}})}{P_i^{\text{sat}}}}_{(A)} \cdot \underbrace{\frac{f_i^l(P_i^{\text{sat}})}{f_i^v(P_i^{\text{sat}})}}_{(B)} \underbrace{\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{\text{sat}})}}_{(C)} P_i^{\text{sat}}$$

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^P V_i^l dP \quad (40)$$

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \quad (41)$$

Se Z for expresso pela Eq do virial, então: $Z_i^v - 1 = \frac{B_{ii} P}{RT}$

Da Eq (33): $\phi_i^{\text{sat}} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}}}{RT}$

$$f_i = P_i^{\text{sat}} \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}} + V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \quad (42)$$



Fugacidade e coeficiente de fugacidade de espécies em solução.



Para uma espécie pura, temos: $G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$

Para uma espécie numa mistura, seja líquida, gasosa, etc:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (43)$$

\hat{f}_i Fugacidade para uma espécie (i) em solução.

f_i Fugacidade para uma espécie (i) pura.

Critério de equilíbrio de fases para espécies em solução.

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (44)$$

Para espécies em solução, múltiplas fases estão em equilíbrio nas mesmas T e P se a fugacidade de cada espécie for a mesma em todas as fases.

Exercício:

Exemplo 11.5 pag 298 Smith Van Ness.



Como exemplo temos o ELV: $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (45)$



Relembrando Propriedades Residuais

Valor molar (ou em base material) de uma propriedade termodinâmica.

$$M^R \equiv M - M^{gi}$$

$$nM^R = nM - nM^{gi}$$

Se diferenciarmos em relação a n_i mantendo T , P e n_j constantes, temos:

$$\left[\frac{\partial (nM^R)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} - \left[\frac{\partial (nM^{gi})}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{gi} \quad (46)$$

Propriedades residuais medem o afastamento dos valores de gás ideal e neste sentido seu principal uso seria para a fase gasosa. No entanto elas podem também ter utilização nas propriedades de fases líquidas (mas isso não é usual).

Para energia de Gibbs parcial residual:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi} \quad (47)$$



$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

$$\mu_i^{GI} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P)$$

Subtraindo $\mu_i - \mu_i^{gi} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$

Combinando a equação acima com a Eq. (47)

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (48)$$

Definição do Coeficiente de fugacidade de uma espécie em solução.

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (49)$$

No caso de a solução ser gasosa convencionase usar y_i .
No caso de a solução ser liquida convencionase usar x_i .

$$\hat{f}_i^{gi} = y_i P \quad (50)$$

Logo para uma mistura de GI a fugacidade de uma espécie é igual a sua pressão parcial e o coeficiente de fugacidade vale 1.



RELAÇÃO FUNDAMENTAL ENTRE PROPRIEDADES RESIDUAIS

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}d(nG) - \frac{nG}{RT^2}dT$$

Substituindo $G = H - TS$ \downarrow $d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i$

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT}dP - \frac{nH}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT}dn_i \quad (51)$$

Relação geral representando nG/RT por suas variáveis canônicas (T , P e n).

Para um GI

$$d \left(\frac{nG^{gi}}{RT} \right) = \frac{nV^{gi}}{RT} dP - \frac{nH^{gi}}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^{gi}}{RT} dn_i$$



Em propriedades residuais.

$$d \left(\frac{nG^R}{RT} \right) = \frac{nV^R}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT} dn_i \quad (52)$$

Relação fundamental das propriedades residuais.

$$d \left(\frac{nG^R}{RT} \right) = \frac{nV^R}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (53)$$

Eqs. 52 e 53 são úteis apenas em suas formas restritas (depois de aplicado o critério de exatidão).



$$nG/RT = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

1 mol de fluido com composição cte

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial P} \right]_{T,x} \quad (54)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (55)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (56)$$

Essa equação mostra que o logaritmo do coeficiente de fugacidade é uma propriedade parcial em relação a G^R/RT .

Calculando o coeficiente de fugacidade de espécies em solução a partir de dados do fator de compressibilidade.



Do cap. 6

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \xrightarrow{x \text{ (n mol)}} \quad \frac{nG^R}{RT} = \int_0^P (nZ - n) \frac{dP}{P}$$

Derivo em relação a n_i , com T, P e n_j ctes.

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[\frac{\partial (nZ - n)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \frac{dP}{P}$$

Equação análoga à (32). Permite o cálculo do valores do coeficiente de fugacidade de espécies em solução gasosa a partir de dados PVT.

$$\text{Se } \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} = \bar{Z}_i \quad \text{e} \quad \frac{\partial n}{\partial n_i} = 1$$

$$\rightarrow \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (57)$$

Coeficiente de fugacidade de espécies em solução a partir da equação do virial.



$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$(58) \quad B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

REGRAS DE MISTURA PARA GASES A BAIXAS OU MODERADAS Ps.

Exemplificando para 1 binário.

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (59)$$

$$nZ = n + \frac{nBP}{RT}$$

Derivando em relação a n_1 .

$$\bar{Z}_1 \equiv \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = 1 + \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2}$$



Substituindo na Eq. (57).

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} dP = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2}$$

Depois de algumas operações matemáticas chega-se às expressões dos coeficientes de fugacidade das espécies para um binário.

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (60) \quad \delta_{12} \equiv 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (61)$$

ESTENDENDO-SE AS EQS. (60) E (61) PARA UMA MISTURA GASOSA MULTICOMPONENTE.

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (2\delta_{ik} - \delta_{ij}) \right] \quad (62)$$

Sendo:

$$\delta_{ik} \equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{ii} = 0, \delta_{kk} = 0, \text{ etc.,}$$

$$\delta_{ij} \equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

$$\delta_{ki} = \delta_{ik}, \text{ etc.}$$



Cálculos do coeficiente de fugacidade a partir da correlação generalizada para a Equação do Virial usando o 2º coeficiente para misturas gasosas multicomponentes.



Os parâmetros B^0 e B^1 são calculados como os de espécies puras mas usando a $Tr_{ij} = T/T_{c,ij}$

Quando em solução, todos os B devem ser calculados por meio dos \hat{B}

$$\hat{B}_{ij} = B^0 + \omega_{ij} B^1$$

$$\hat{B}_{ij} = \frac{B_{ij} P_{cij}}{RT_{cij}}$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij})$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}}$$

Exercício

Exemplo 11.9 pag 306 Smith Van Ness.

Exercício 11.25 pag. 316 Smith Van Ness.



O MODELO DE SOLUÇÃO IDEAL



Numa mistura de gases ideais, temos o potencial químico de um componente i:

$$\mu_i^{gi} \equiv \bar{G}_i^{gi} = G_i^{gi}(T, P) + RT \ln y_i \quad (24)$$

Numa mistura de líquidos ideal (sol. Ideal), temos o potencial químico de um componente i:

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (63)$$

Todas as outras propriedades termodinâmicas de uma solução ideal adveem da Eq (63):

Da Eq (19):

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \bar{V}_i$$
$$\bar{V}_i^{id} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T \quad \boxed{\bar{V}_i^{id} = V_i} \quad (64)$$

Da Eq (20):



$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\bar{S}_i \quad \bar{S}_i^{id} = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T} \right)_{P,x} = - \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P - R \ln x_i$$

$$\boxed{\bar{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i} \quad (65)$$

Sendo: $\bar{G}_i^{id} = \bar{H}_i^{id} - T \bar{S}_i^{id}$

Substituindo as Eqs (63) e (65): $\bar{H}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i + T S_i - RT \ln x_i$

$$\boxed{\bar{H}_i^{id} = H_i} \quad (66)$$

Fazendo a relação de soma para uma solução ideal:

$$M^{id} = \sum_i x_i \bar{M}_i^{id}$$

Aplicando a relação nas Eqs de (63) a (66):

$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (67)$	$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (68)$
--	---

$V^{id} = \sum_i x_i V_i \quad (69)$	$H^{id} = \sum_i x_i H_i \quad (70)$
--------------------------------------	--------------------------------------

O modelo de solução ideal serve como base para descrever de forma aproximada o comportamento de uma solução real.

O modelo de solução ideal fornece a dependência da fugacidade dos componentes na solução com a composição.



A Regra de LEWIS/RANDALL

LEMBRANDO



$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (43)$$

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (28)$$

Subtraindo e aplicando a Eq (43) para uma solução ideal:

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln(\hat{f}_i^{id} / f_i)$$

Comparando com a Eq (63).

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (71)$$

REGRA DE LEWIS/RANDALL: A fugacidade de uma espécie numa solução ideal é proporcional à sua fração molar e a cte de proporcionalidade é a fugacidade da espécie pura i no mesmo estado físico da solução às mesmas T e P.

Dividindo a Eq. (71) por $x_i P$ e comparando com as definições

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}$$

$$\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i \quad (72)$$

O coeficiente de fugacidade de uma espécie i numa solução ideal é igual ao coeficiente de fugacidade de uma espécie i pura no mesmo estado físico da solução nas mesmas T e P.

LEI DE RAOULT

Num sistema em equilíbrio liquido/vapor, se este obedecer à Lei de Raoult, as fases líquida e vapor são consideradas, respectivamente, solução ideal e gás ideal.



PROPRIEDADES EM EXCESSO

TÊM SIGNIFICADO APENAS PARA SOLUÇÕES.

DEFINIÇÃO:

$$M^E \equiv M - M^{id} \quad (73)$$

Aplicando para algumas propriedades termodinâmicas:

$$G^E \equiv G - G^{id}$$

$$H^E \equiv H - H^{id}$$

$$S^E \equiv S - S^{id}$$

$$G^E = H^E - TS^E$$

As propriedades em excesso estão para as soluções líquidas assim como as propriedades residuais estão para as soluções gasosas.

Em propriedades parciais, temos uma equação análoga à Eq (73).

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (74)$$



Relação entre as propriedades em excesso e propriedades residuais



$$M^E - M^R = -(M^{id} - M^{gi}) \longrightarrow M^{id} - M^{gi} = \sum_i x_i M_i - \sum_i x_i M_i^{gi} = \sum_i x_i M_i^R$$

$$M^E = M^R - \sum_i x_i M_i^R \quad (75)$$

Reescrevendo a Eq (53) (*relação entre as propriedades residuais*) para uma solução ideal, temos:

Relação fundamental das propriedades em excesso.

$$d \left(\frac{nG^E}{RT} \right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i \quad (76)$$



M em relação à G	M^R em relação à G^R	M^E em relação à G^E
$V = (\partial G / \partial P)_{T,x}$	$V^R = (\partial G^R / \partial P)_{T,x}$	$V^E = (\partial G^E / \partial P)_{T,x}$
$S = -(\partial G / \partial T)_{P,x}$	$S^R = -(\partial G^R / \partial T)_{P,x}$	$S^E = -(\partial G^E / \partial T)_{P,x}$
$H = G + TS$ $= G - T(\partial G / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$	$H^R = G^R + TS^R$ $= G^R - T(\partial G^R / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$	$H^E = G^E + TS^E$ $= G^E - T(\partial G^E / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$
$C_P = (\partial H / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G / \partial T^2)_{P,x}$	$C_P^R = (\partial H^R / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^R / \partial T^2)_{P,x}$	$C_P^E = (\partial H^E / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^E / \partial T^2)_{P,x}$

O COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Reescrevendo a Eq (43) para energia de Gibbs em excesso:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i$$

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

Da definição de propriedades em excesso:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (77)$$

Definição do Coeficiente de atividade de uma espécie em solução.

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (78)$$



Da Eq (77) : $RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln(\hat{f}_i^{id}/f_i)$$

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (79)$$

$$\mu_i^{gi} = G_i^{gi} + RT \ln y_i$$

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i$$

Tem a capacidade de representar o comportamento real de soluções.



RELAÇÃO FUNDAMENTAL ENTRE PROPRIEDADES EM EXCESSO



Reescrevendo a Eq (76) levando em conta a definição do coeficiente de atividade:

$$d \left(\frac{nG^E}{RT} \right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \quad (80)$$

Eq. (80) é útil apenas em suas formas restritas.

Equações análogas às Eq. (54), (55) e (56).

1 mol de fluido com composição cte

$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T,x} \quad (81)$	$\frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (82)$
---	--

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (83)$$

A Eq. (83) demonstra que $\ln(\gamma_i)$ é uma propriedade parcial em relação a G^E/RT .



$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (84)$	$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (85)$
---	---

As Eq. (84) e (85) avaliam o efeito da pressão e temperatura no coeficiente de atividade.

Escrevendo a Equação de GIBBS/DUHEN e a relação de soma para G^E/RT .

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (86)$$

T e P ctes

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (87)$$