

DISCIPLINA

ENGENHARIA DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL EQE753

Carga Horária 36 hs

**José Luiz de Medeiros
Engenharia Química – UFRJ
jlm@eq.ufrj.br
Tel. 21-2562-7535**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Seja um Sistema Fechado (*SF*) em Equilíbrio, com qualquer Número de Componentes (*nc*), Fases (*nf*), ou de Reações Químicas Equilibradas (*nr*), restrito a trocar Energia com o seu *Exterior* via Calor (*Q*) e Trabalho Mecânico (*W*) Volumétrico (i.e. via Trocas de Volume entre *SF* e *Exterior*). O Princípio de Conservação de Energia para *SF* – i.e. a **1ªLTD** – conduz a :

$$dU = dQ - dW \quad \{SF$$

I-1

Em uma Transformação Quase-Estática (*TQE*) o *SF* evolui ao longo de sucessivos, infinitesimalmente próximos, Estados de Equilíbrio Interno (*EE*). A *TQE* não é necessariamente Lenta em termos absolutos. Mas é *Relativamente* Lenta o bastante para *SF* atingir continuamente *EEs* Internos. Uma *TQE* pode ser, ponto a ponto, identificada no Espaço de Coordenadas do *SF*.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Uma Transformação Reversível (TR) no SF , é, além de ser TQE , completamente Isenta de Irreversibilidades que independem do carácter Quase-Estático do processo, como, por exemplo, as ações associadas a Forças de Atrito. Tais forças agem tanto em condição dinâmica, bem como quase-estática e estática.

Portanto, ser TQE é uma condição necessária a uma TR . Toda TR é uma TQE .

Sobre uma TR os elementos dQ e dW são relacionados a **Variações de Propriedades** via :

$$\left. \begin{aligned} dQ^{REV} &= TdS \\ dW^{REV} &= PdV \end{aligned} \right\} \quad \{SF \text{ em } TR$$

I-2

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

De modo que os Efeitos Globais de Calor e Trabalho são obtidos como Integrais ao longo da TR que ocorre no SF :

$$\left. \begin{aligned} Q^{REV} &= \int_C TdS \\ W^{REV} &= \int_C PdV \end{aligned} \right\} \{SF + TR \text{ no Caminho } C$$

I-3

Onde torna-se clara a Dependência de Q e W no Caminho seguido pela TR no SF .

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Em um *EE*, U é uma Propriedade de Equilíbrio do *SF*, e, portanto, uma Função de Estado do *SF*.

A Variação de U ao longo de uma Transformação Arbitrária com *EEs* Inicial e Final (e.g. uma *TI* com *EEs* Inicial e Final), pode ser obtida usando-se uma *TR* qualquer conectando os mesmos *EEs* Inicial e Final da Transformação Arbitrária.

Ao longo desta *TR*, Eqs. (I-1) e (I-2) permitem escrever:

$$dU = TdS - PdV \quad \{ SF + TR$$

I-4

Repetimos que (I-4) aplica-se a um *SF* evoluindo ao longo de *EEs* onde todas as interações energéticas resumem-se a Calor e Trabalho de Volume (i.e. não há trocas ligadas a campos externos, como Gravitacional, Elétrico, etc).

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

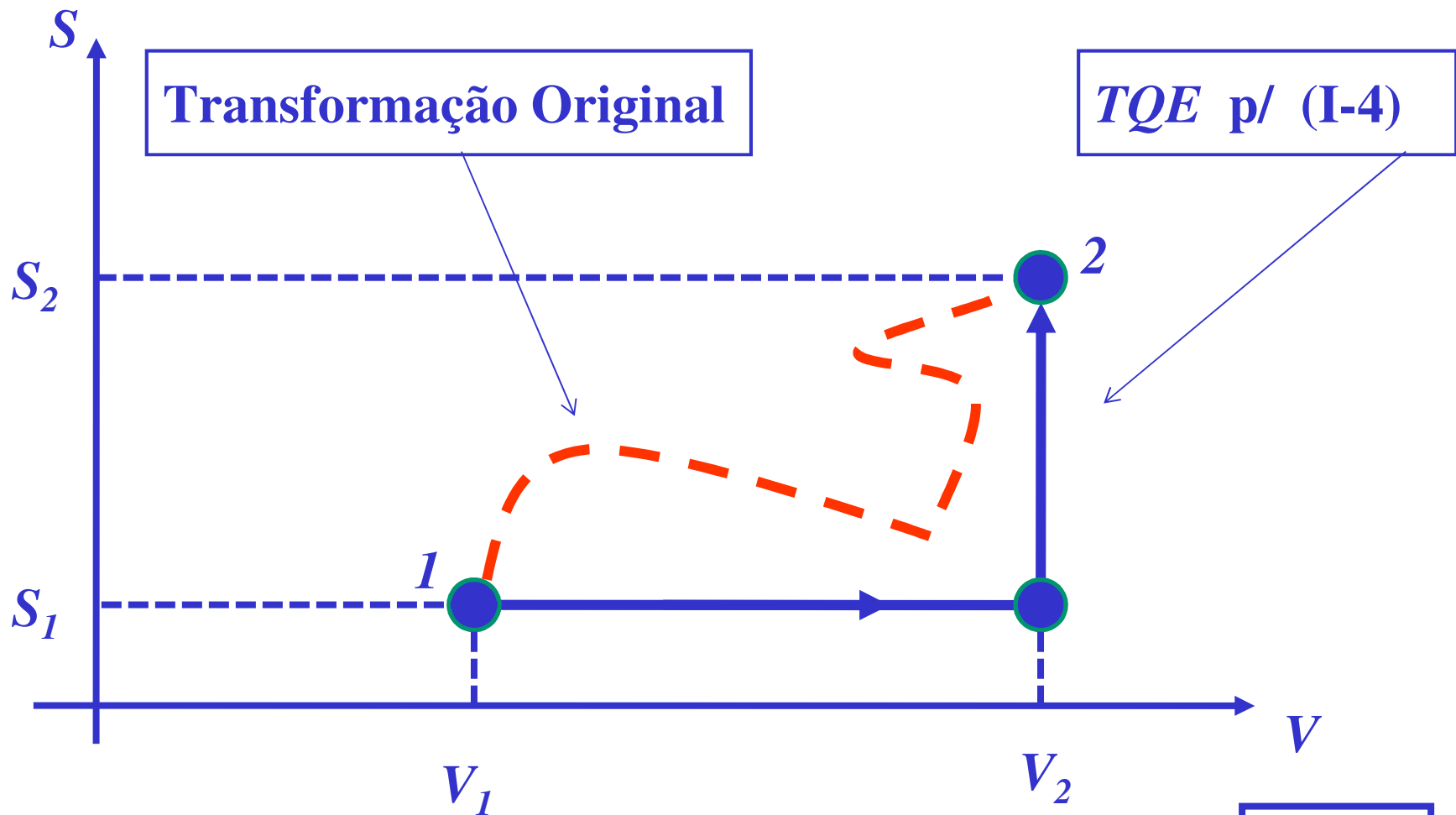
Notamos também que (I-4) é uma relação entre Propriedades. Assim sua integração pode ser feita para qualquer transformação de *EE* do *SF*. Esta transformação não necessita ser *TR* ou *TQE*, podendo ter, ou não, Reações Químicas e Transporte de Massa Interfacial (i.e. Mudanças de Fases).

As exigências na integração de (I-4) são relativas à Natureza do Sistema : *SF*, com Trocas de Energia via Calor e Trabalho Volumétrico, e à **Completa Definição** dos *EEs* Inicial e Final.

Notamos. Todavia, que a Integração de (I-4) deverá sempre ocorrer sobre uma *TQE* conectando os *EEs* Inicial e Final da Transição. O resultado desta integração, em termos de ΔU , serão **Idênticos** aos do processo original que afetou o Sistema (Fig. 1).

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

**Fig. 1**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Com (I-4), expressa como $U(S, V)$, outras Funções de Estado são definidas :

$$H = U + PV \quad \{ \text{Entalpia} \}$$

$$A = U - TS \quad \{ \text{Energia Livre de Helmholtz} \}$$

I-5

$$G = U + PV - TS \quad \{ \text{Energia Livre de Gibbs} \}$$

Com (I-5) e (I-4), temos as seguintes formas diferenciais :

$$dU = TdS - PdV \quad \{ SF \}$$

$$dH = TdS + VdP \quad \{ SF \}$$

$$dA = -SdT - PdV \quad \{ SF \}$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \{ SF \}$$

I-6

Válidas para SF com trocas limitadas a Q e W Volumétrico

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Estas Formas diferenciais estabelecem as Variáveis Naturais destas novas Funções de Estado para SF em EE :

$$U(S, V), H(S, P), A(T, V), G(T, P)$$

I-7

As formas (I-6) são Diferenciais Totais de (I-7), sendo Exatas e resultando nas Relações de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

I-8

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Relações de Maxwell são úteis para transformar o contexto de **Coordenadas Independentes** em que as propriedades são Representadas. Por exemplo, é comum preferir-se representar Propriedades em Coordenadas (T,P) ou (T,V) que são os contextos usuais para construção de Modelos Termodinâmicos de Equilíbrio.

Outras Propriedades de SF são definidas, como as Propriedades Extensivas C_V e C_P a partir de U e H , respectivamente, nos contextos $U(T,V)$ e $H(T,P)$:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \{ SF$$

I-9

Resultam Coeficientes Diferenciais de todas Propriedades nos contextos (T,V) ou (T,P) para SF :

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Para Propriedade S em contexto (T,P) para SF :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

I-10

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

Para Propriedade S em contexto (T,V) para SF :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

I-11

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Para Propriedade H em contexto (T,P) para SF :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

I-12

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

Para Propriedade H em contexto (T,V) para SF :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

I-13

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Resultam as Formas Diferenciais em contextos (T,P) e (T,V) para SF em EE (representadas apenas S, H ; qualquer outra poderá ser analogamente obtida) :

$$dH = C_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP$$

I-14

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$dH = \left(C_v + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right) dV$$

I-15

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

Por exemplo, no contexto (T,P) , para uma transição entre EEs do tipo $(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_2)$ para SF , obtém-se integrando (I-14) :

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \Big|_{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP \Big|_{T_2}$$

I-16

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \Big|_{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \Big|_{T_2}$$

Onde executaram-se as primeiras integrais em $P=P_1$ e as demais em $T=T_2$. Usou-se TQE similar à da Fig. 1 (no Plano $P \times T$), embora qualquer outra TQE entre EEs “1” e “2” também sirva.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

As condições de utilização das Eqs. (I-16) são excessivamente gerais, o que dificulta aplicação. Mais conveniente é o caso de *SFs*, Monofásicos em Composição Constante (i.e. sem Reações Químicas).

Nestas condições continuam válidas todas as Relações Anteriores, posto que apenas particularizamos aplicações. Mas escrevemos os conceitos anteriores sob a nova Cláusula **N** Constante (que será relaxada adiante).

No Cálculo de Propriedades, Eqs. (I-16) não são normalmente usadas em virtude da disponibilidade de **Dados Calorimétricos** das substâncias como *GI* (obtidos em $P \rightarrow 0$). Neste caso, entram em cena as Propriedades Residuais (M^R).

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

A Propriedade M^R (diz-se *M Residual*) é definida pela Diferença, nas mesmas coordenadas (T, P, \underline{N}) ou (T, V, \underline{N}) , entre os valores da Propriedade do Sistema e a correspondente tomada em uma condição *GI*. Tem-se :

$$M^R(T, P, \underline{N}) = M(T, P, \underline{N}) - M'(T, P, \underline{N})$$

I-17a

Definindo-se M^R em Contexto (T, V, \underline{N}) , segue-se

$$M^R(T, V, \underline{N}) = M(T, V, \underline{N}) - M'(T, V, \underline{N})$$

I-17b

Onde é imperativo notar que, em geral,

$$M^R(T, P, \underline{N}) \neq M^R(T, V, \underline{N})$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Para Fluidos Comuns, a condição GI pode ser concretizada nos dois contextos anteriores através de:

$$P \rightarrow 0 \text{ sob } T, \underline{N} \text{ ctes (contexto } T, P, \underline{N} \text{)}$$

$$V \rightarrow \infty \text{ sob } T, \underline{N} \text{ ctes (contexto } T, V, \underline{N} \text{)}$$

Para $M \equiv U, H, G, A, S$, em qualquer dos limites acima, **Não Há** Diferença entre as Propriedades do Sistema e as correspondentes como GI . Assim:

$$\lim_{P \rightarrow 0} M^R(T, P, \underline{N}) = 0 = \lim_{V \rightarrow \infty} M^R(T, V, \underline{N})$$

$$P \rightarrow 0$$

$$V \rightarrow \infty$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Com base em (I-18), podemos escrever para as Propriedades Residuais U, H, G, A, S :

$$M^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial M'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

I-19

$$M^R(T, V, \underline{N}) = \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial M}{\partial V} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial M'}{\partial V} \right)_{T, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

Como as Especificações de Estado são **mais comuns** no contexto (T, P, \underline{N}) , seguiremos, deste ponto em diante, com a definição (I-17a), o limite (I-18a) e a integração (I-19a) para o uso e cálculo de Propriedades Residuais.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

A Expressão (I-17a) pode ser colocada como:

$$M(T, P, \underline{N}) = M'(T, P, \underline{N}) + M^R(T, P, \underline{N})$$

I-20

De modo que a variação, em Composição Constante, da Propriedade M na Transição entre EEs $(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_2)$, dá:

$$\begin{aligned} M_2 - M_1 &= M(T_2, P_2, \underline{N}) - M(T_1, P_1, \underline{N}) = \\ &= M'(T_2, P_2, \underline{N}) - M'(T_1, P_1, \underline{N}) + \end{aligned}$$

$$+ M^R(T_2, P_2, \underline{N}) - M^R(T_1, P_1, \underline{N})$$

I-21

Cap. I Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Para a condição *GI* (como veremos), a Eq. (I-16) fornece :

$$H'_2 - H'_1 = \int_{T_1}^{T_2} C'_P dT$$

I-22

$$S'_2 - S'_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C'_P}{T} dT - NR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

De modo que a Eq. (I-21), para *H* e *S*, resulta em:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C'_P dT + H^R(T_2, P_2, \underline{N}) - H^R(T_1, P_1, \underline{N})$$

I-23

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C'_P}{T} dT - NR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) + S^R(T_2, P_2, \underline{N}) - S^R(T_1, P_1, \underline{N})$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Fórmulas (I-22) para GI utilizam a $EOS-GI$ $V'=NRT/P$ e Eqs. (I-10), (I-12), (I-16) :

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_P = -\frac{NR}{P}$$

I-24

$$\left(\frac{\partial H'}{\partial P}\right)_T = V' - T\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_P = 0 \Rightarrow H'(T, \underline{N}) \Rightarrow \left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_P = C'_P(T, \underline{N})$$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_P = \frac{C'_P(T, \underline{N})}{T}$$

Com (I-16) e (I-24) vem:

$$H'_2 - H'_1 = \int_{T_1}^{T_2} C'_P dT$$

$$S'_2 - S'_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C'_P}{T} dT - NR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Voltando a (I-23), Termos Residuais são calculados com (I-19a):

$$H^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial H'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial S'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Com (I-10), (I-12), (I-24), estas fórmulas resultam em:

$$H^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\frac{NR}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

I-25

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Na representação de sistemas fluidos os modelos termodinâmicos são normalmente escritos como *EOS* dos tipos seguintes :

$$P = P(T, V, \underline{N})$$

I-26

$$V = V(T, P, \underline{N})$$

É fácil perceber que fórmulas (I-25) estão apropriadas para *EOS* na forma (I-26b). Todavia, em muitas aplicações com fluidos típicos da Indústria de Petróleo (Processamento e Dutos de Gás Natural, Processamento de GLP, Vapores e Gases, Destilação de Frações de Petróleo, etc), são mais comuns as *EOS* na forma (I-26a). *EOS* tradicionais como Peng-Robinson (*PR*) e Soave-Redlich-Kwong (*SRK*) seguem a forma (I-26a). Por este motivo, para *EOS* onde *V* é implícito, torna-se necessário introduzir Mudança de Variável (*MV*) em (I-25) .

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

A \underline{N} constante, a *EOS* (I-26a) traduz uma relação algébrica entre T , V , P . Diferencialmente, isto resulta (Lista 1 para demonstrar):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} * \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,\underline{N}} * \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\underline{N}} = -1$$

I-27a

Explicitando o primeiro fator, vem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\underline{N}} * \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}}$$

I-27b

Têm-se também as bastante úteis identidades abaixo:

$$VdP = d(PV) - PdV$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{VdP}{PV} = \frac{d(PV) - PdV}{PV} = \frac{d(PV)}{PV} - \frac{dV}{V}$$

I-27c

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP \quad \{T,\underline{N}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Com (I-27b) e (I-27c), as Eqs. (I-25) tornam-se (ver Lista 1) :

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

I-28

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Outras Propriedades Residuais seguem por processos análogos:

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial G'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial A'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

I-29

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \left(\frac{\partial U'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

Antes das MVs apropriadas, substituem-se em (I-29) as derivadas de propriedades U , G , A através do uso das várias Formas Fundamentais, Relações de Maxwell e Álgebra Diferencial :

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

I-30a

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} + P \left(\frac{\partial V'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - 0 \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

ou

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

I-30b

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\} \quad \text{I-30}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Usamos as já conhecidas fórmulas:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} * \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$$

$$VdP = d(PV) - PdV$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{VdP}{PV} = \frac{d(PV) - PdV}{PV} = \frac{d(PV)}{PV} - \frac{dV}{V}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP \quad \{T, \underline{N}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

I-30

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Usamos as já conhecidas fórmulas:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} * \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$$

$$VdP = d(PV) - PdV$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{VdP}{PV} = \frac{d(PV) - PdV}{PV} = \frac{d(PV)}{PV} - \frac{dV}{V}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP \quad \{T, \underline{N}\}$$

Em U^R

Em G^R

Em G^R, A^R

Em A^R, U^R

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P d(PV) - \int_0^P NRT \frac{d(PV)}{PV} - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P -NRT \frac{d(PV)}{PV} - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - P \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Resultando :

$$G^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT - NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_V^{\infty} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

I-31

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Resumo de Propriedades Residuais : *EOS* $V=V(T,P,N)$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\frac{NR}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

I-32

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \frac{NRT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Resumo de Propriedades Residuais : *EOS* $V_N=V_N(T,P,\underline{Y})$ [Molar]

$$H_N^R(T, P, \underline{Y}) = \int_0^P \left(V_N - T \left(\frac{\partial V_N}{\partial T} \right)_{P, \underline{Y}} \right) dP \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}$$

$$S_N^R(T, P, \underline{Y}) = \int_0^P \left(\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V_N}{\partial T} \right)_{P, \underline{Y}} \right) dP \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}$$

$$G_N^R(T, P, \underline{Y}) = \int_0^P \left(V_N - \frac{RT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}$$

I-33

$$A_N^R(T, P, \underline{Y}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V_N}{\partial P} \right)_{T, \underline{Y}} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}$$

$$U_N^R(T, P, \underline{Y}) = \int_0^P \left(-T \left(\frac{\partial V_N}{\partial T} \right)_{P, \underline{Y}} - P \left(\frac{\partial V_N}{\partial P} \right)_{T, \underline{Y}} \right) dP \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Verificadores de Correção : ***EOS $V=V(T,P,\underline{N})$***

$$G^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N})$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = U^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N}) = G^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Verificadores de Correção : **EOS** $V=V(T,P,\underline{N})$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N})$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = U^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N}) = G^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP, \quad S^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(\frac{NR}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP$$



$$G^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} - \frac{NRT}{P} \right) dP = -PV + NRT + \int_0^P \left(V - \frac{NRT}{P} \right) dP$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_0^P \left(-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right) dP = -PV + NRT + \int_0^P \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right) dP$$

OK

OK

OK

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Resumo de Propriedades Residuais : *EOS* $P=P(T,V,N)$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

I-34

$$G^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT - NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Resumo de Propriedades Residuais : *EOS* $P=P(T, V_N, \underline{Y})$ [Molar]

$$H_N^R(T, P, \underline{Y}) = PV_N - RT + \int_{V_N}^{\infty} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_N, \underline{Y}} \right) dV_N \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}\}$$

$$S_N^R(T, P, \underline{Y}) = R \ln \left(\frac{PV_N}{RT} \right) + \int_{V_N}^{\infty} \left(\frac{R}{V_N} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_N, \underline{Y}} \right) dV_N \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}\}$$

$$G_N^R(T, P, \underline{Y}) = PV_N - RT - RT \ln \left(\frac{PV_N}{RT} \right) + \int_{V_N}^{\infty} \left(P - \frac{RT}{V_N} \right) dV_N \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}\}$$

I-35

$$A_N^R(T, P, \underline{Y}) = -RT \ln \left(\frac{PV_N}{RT} \right) + \int_{V_N}^{\infty} \left(P - \frac{RT}{V_N} \right) dV_N \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}\}$$

$$U_N^R(T, P, \underline{Y}) = \int_{V_N}^{\infty} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_N, \underline{Y}} \right) dV_N \quad \{T, \underline{Y} \text{ ctes}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Verificadores de Correção : *EOS $P=P(T, V, N)$*

$$G^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N})$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = U^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N}) = G^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Verificadores de Correção : *EOS* $P=P(T, V, N)$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N})$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = U^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N}) = G^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV, \quad S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV$$



$$G^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT - NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV$$

OK

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV$$

OK

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV$$

OK

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Exemplo 1 : Propriedades Residuais p/ EOS VDW [$P=P(T,V,N)$]

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}, \quad Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i, \quad N^2 a = \left(\sum_{i=1}^{nc} N_i \sqrt{a_i} \right)^2, \quad a_i, b_i \text{ ctes}$$

I-36

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Exemplo 1 : Propriedades Residuais p/ EOS VDW $[P=P(T,V,\underline{N})]$

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}, \quad Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i, \quad N^2 a = \left(\sum_{i=1}^{nc} N_i \sqrt{a_i} \right)^2, \quad a_i, b_i \text{ ctes}$$

I-36

Processando ...

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV, \quad S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} = \frac{NR}{V - Nb}$$



$$H^R(T, P, \underline{N}) = \frac{NRT}{V - Nb} V - \frac{N^2 a}{V} - NRT + \int_V^\infty \left(\frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} - \frac{NRT}{V - Nb} \right) dV$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{V}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{NRTV} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{NR}{V} - \frac{NR}{V - Nb} \right) dV$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Exemplo 1 : Propriedades Residuais p/ EOS VDW [$P=P(T,V,N)$]

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}, \quad Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i, \quad N^2 a = \left(\sum_{i=1}^{nc} N_i \sqrt{a_i} \right)^2, \quad a_i, b_i \text{ ctes}$$

I-36

Entalpia e Entropia Residuais para VDW

$$H^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left(\frac{Nb}{V - Nb} \right) - \frac{2N^2 a}{V}$$

I-37

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{V}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{NRTV} \right) + NR \ln \left(\frac{V - Nb}{V} \right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Exemplo 1 : Propriedades Residuais p/ EOS VDW [$P=P(T,V,N)$]

E.L. Gibbs, Energia Interna e Helmholtz Residuais para VDW

$$G^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N})$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left(\frac{Nb}{V - Nb} \right) - \frac{2N^2a}{V} - NRT \ln \left(\frac{V}{V - Nb} - \frac{N^2a}{NRTV} \right) + NRT \ln \left(\frac{V}{V - Nb} \right)$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV^R(T, P, \underline{N}) = H^R(T, P, \underline{N}) - PV + NRT$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left(\frac{Nb}{V - Nb} \right) - \frac{2N^2a}{V} - NRT \left(\frac{V}{V - Nb} \right) + \frac{N^2a}{V} + NRT$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = -\frac{N^2a}{V}$$

I-38

$$A^R(T, P, \underline{N}) = U^R(T, P, \underline{N}) - TS^R(T, P, \underline{N})$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -\frac{N^2a}{V} - NRT \ln \left(\frac{V}{V - Nb} - \frac{N^2a}{NRTV} \right) + NRT \ln \left(\frac{V}{V - Nb} \right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Exemplo 1 : Propriedades Residuais p/ EOS VDW [P=P(T,V,N)]

Residuais VDW com $Z=PV/NRT$, $B=PNb/NRT$, $A=PN^2a/(NRT)^2$

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \Rightarrow Z^3 - (B + 1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad \text{I-39}$$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left(\frac{B}{Z - B} - \frac{2A}{Z} \right), \quad S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{Z}{Z - B} - \frac{A}{Z} \right) + NR \ln \left(\frac{Z - B}{Z} \right)$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left(\frac{B}{Z - B} - \frac{2A}{Z} \right) - NRT \ln \left(\frac{Z}{Z - B} - \frac{A}{Z} \right) + NRT \ln \left(\frac{Z}{Z - B} \right)$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \frac{A}{Z}$$

I-40

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \frac{A}{Z} - NRT \ln \left(\frac{Z}{Z - B} - \frac{A}{Z} \right) + NRT \ln \left(\frac{Z}{Z - B} \right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Em adição às Condições Particulares de Sistema da Sec. 2 – ***SF*** **Monofásico, \underline{N} constante, sob trocas de Energia via Calor (Q) e Trabalho Mecânico (W) de Volume** – aplicamos o Grau de Liberdade Final que permite a Composição do Sistema (\underline{N}) variar independentemente de S e V ao longo de $TQEs$ sobre EEs

Certamente é possível conceber-se situações onde dispõe-se de um Sistema com Composição Variável em função da Entrada ou Saída de Material – i.e. formalmente um Sistema Aberto, SA – mantido em S, V Constantes ao longo de $TQEs$.

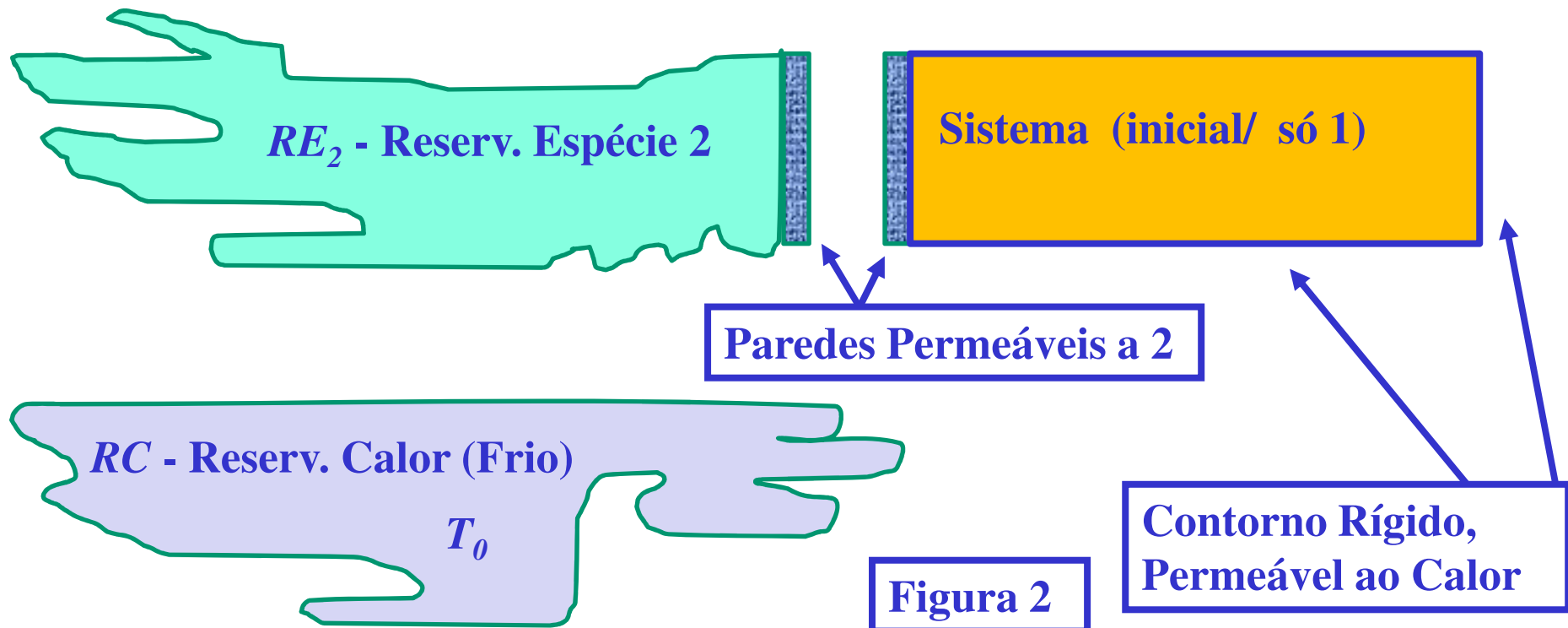
Neste caso, admitindo-se, por simplicidade, que não ocorrem Reações Químicas, \underline{N} retrata a Composição do Sistema que é idêntica à sua Preparação (esta, por sua vez, gerada em Processos de Fronteira).

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Considere a Fig. 2 abaixo, descrevendo:

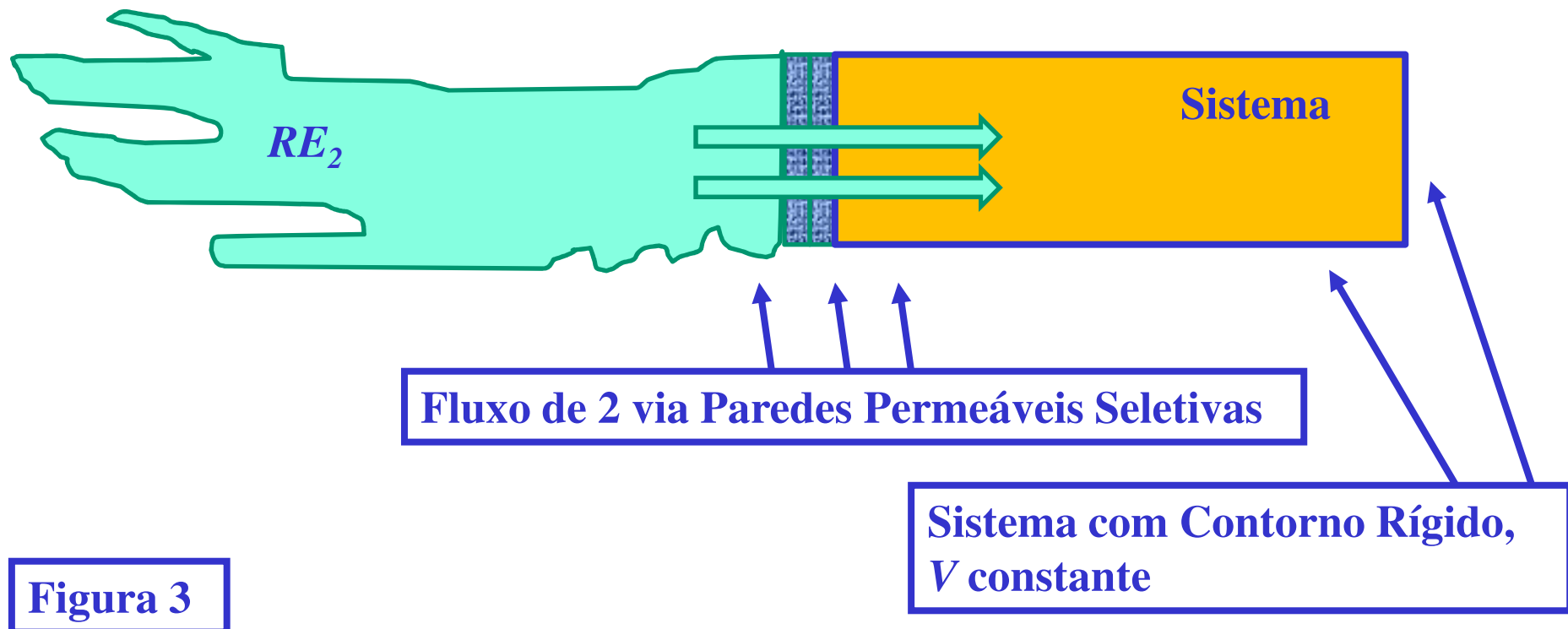
- (i) Sistema Rígido (V const.), inicialmente apenas com Espécie 1
- (ii) Reservatório de Espécie 2 (i.e. um Sistema Infinito com respeito a trocas desta Espécie 2)
- (iii) Reservatório de Calor (Frio a T_0)



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Unindo-se o Sistema a RE_2 através das *Paredes Permeáveis somente a 2*, ocorre transporte de 2 para o Sistema (Processo Espontâneo), alterando sua Composição, Energia e Entropia como mostrado na Fig. 3



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Cessando o Fluxo 2, o Sistema está na Condição $c1$, tendo agora:

- (i) maior Energia, pois recebeu moléculas 2 e não perdeu nada
- (ii) mesmo Volume anterior devido ao Contorno Rígido
- (iii) maior Entropia, pois resultou de Proc. Espontâneo onde RE_2 perde moléculas (e Entropia)

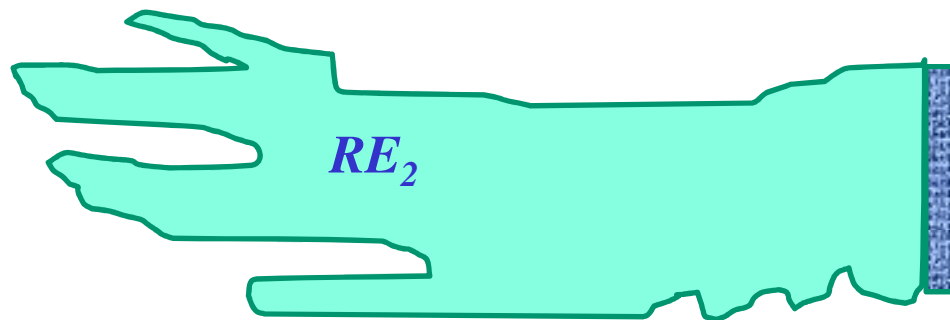


Figura 4

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Para restaurar a Entropia do Sistema ao seu valor inicial, permitiremos que o excesso de Entropia seja “Sugado” via contato com o *RC* frio por algum tempo. Este contato (Não Reversível !) esfriará o Sistema reduzindo sua Entropia. Para verificar que esta redução ocorre, aplique a Eq. (I-3a) ao longo de uma *TR* em que o *mesmo Calor* é removido Reversivelmente.

$$dS = \frac{dQ^{REV}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ^{REV}}{T}$$



$$dQ^{REV} < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$$

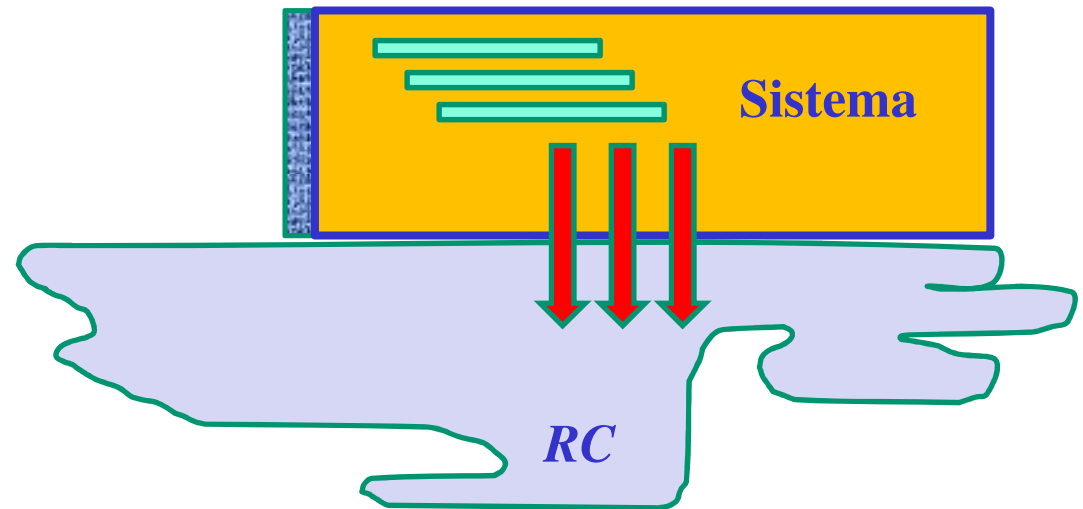


Figura 5

Entropia do Sistema reduz a valor inicial via contato com *RC* frio

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

O resultado líquido é que o Sistema deslocou-se entre EEs via:

$$\text{Sistema}(V, S, \underline{N}_0) \rightarrow \text{Sistema}(V, S, \underline{N})$$

Ou seja, a Transformação manteve S, V constantes, mas alterou a Composição \underline{N} do Sistema. Houve dois Efeitos Energéticos ao longo da transição:

- (i) Aumento de Energia Interna do Sistema no transporte de RE_2**
- (ii) Redução de Energia Interna do Sistema no contato com RC**

Estes efeitos de Energia geraram um Saldo qualquer ΔU que, em geral, é diferente de Zero (Não há razão para crer que a variação total ΔU seja Nula, apenas o ΔS o é por imposição). Assim:

$$U(V, S, \underline{N}_0) \neq U(V, S, \underline{N})$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Isto torna necessário expandir a Forma Fundamental (I-4) para representarmos Transformações Típicas de Sistema Aberto (SA). Nesta expansão, (I-4) deve receber termos novos para permitir a variação de U frente a transições em \underline{N} independentemente dos valores de S , V .

Assim, para SA, em EE , com transições envolvendo Trocas de Energia com o Exterior via Calor, Trocas de Volume e Trocas de Massa de Espécies $1, 2, \dots, nc$ (i.e. não consideramos ação de Campos de Força e/ou Processos Interfaciais), tem-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

I-41

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

I-41

Onde μ_k expressa a influência do número de mols da Espécie k , N_k , em U sob constância das demais coordenadas S, V, \underline{N} . Este é o Potencial Químico k , definido por:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_{j \neq k}}$$

I-42

Note que Eq. (I-41), assim como Eq. (I-4) para SF , só pode ser usada entre EEs . Note também que, na Ausência de Reações Químicas, \underline{N} retrata a Composição do Sistema; caso contrário, referir-se-á apenas à Preparação Final do SA (i.e. via fronteiras).

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

I-41

Trazendo as mesmas Funções Termodinâmicas introduzidas anteriormente para o novo contexto SA:

$$H = U + PV \quad \{ \textit{Entalpia}$$

$$A = U - TS \quad \{ \textit{Energia Livre de Helmholtz}$$

$$G = U + PV - TS \quad \{ \textit{Energia Livre de Gibbs}$$

Diferenciando-as com a Eq. (I-41), obtém-se o novo conjunto de Formas Fundamentais para SA em transições sobre *EEs* :

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Formas Fundamentais de SA em transições sobre *EEs* :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \quad \{ SA$$

I-43

Sendo identificadas as Variáveis Naturais de cada Função acima:

$$U(S, V, \underline{N}), H(S, P, \underline{N}), A(T, V, \underline{N}), G(T, P, \underline{N})$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

A partir de (I-43), seguem-se :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \underline{N}} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, \underline{N}}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \underline{N}} = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \underline{N}}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \underline{N}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}, \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$$

I-44

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{S, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

As Propriedades U, H, A, G, S, V são chamadas **Extensivas** (ou Funções Homogêneas de Ordem 1), enquanto Propriedades T, P, μ_k (e todas as Razões do tipo M_N, M_V ou ρ) são chamadas **Intensivas** (ou Funções Homogêneas de Ordem Zero).

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Uma Propriedade **Extensiva** M possui a característica, quando expressa em (T, P, N) , de satisfazer a:

$$M(T, P, \lambda \underline{N}) = \lambda M(T, P, \underline{N}) \quad \{ \forall \lambda \geq 0$$

I-45a

Uma Propriedade **Intensiva** F possui a característica, quando expressa em (T, P, \underline{N}) , de satisfazer a:

$$F(T, P, \lambda \underline{N}) = F(T, P, \underline{N}) \quad \{ \forall \lambda \geq 0$$

I-45b

Ou seja, **Extensivas** são proporcionais à Escala de Tamanho do Sistema, enquanto **Intensivas** são insensíveis a esta Escala.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Para uma Propriedade **Extensiva** M define-se sua Propriedade Parcial Molar (PPM) para a Espécie k (ou simplesmente, Propriedade Parcial Molar k), com

$$\bar{M}_k = \left(\frac{\partial M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \quad \{ M \text{ Extensiva}$$

I-46

No contexto de SA , sob EE , Propriedades Intensivas e Extensivas, e $PPMs$, sempre no espaço de coordenadas (T, P, \underline{N}) , têm-se os Teoremas apresentados a seguir:

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-1 : *PPMs* são Propriedades Intensivas de (T, P, \underline{N})

Demonstração : Basta demonstrar que tais *PPMs* são insensíveis à Escala do Sistema como em (I-45b).

Sendo M uma Propriedade Extensiva, parte-se de (I-45a) :

$$M(T, P, \lambda \underline{N}) = \lambda M(T, P, \underline{N}) \quad \{ \forall \lambda \geq 0$$

Diferenciando-se em N_k mantendo-se $T, P, N_{j \neq k}$ const., vem:

$$\left(\frac{\partial M(T, P, \lambda \underline{N})}{\partial \lambda N_k} \right)_{T, P, \lambda N_{j \neq k}} * \left(\frac{\partial \lambda N_k}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \lambda \left(\frac{\partial M(T, P, \underline{N})}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

Com (I-46) : $\bar{M}_k(T, P, \lambda \underline{N}) \lambda = \lambda \bar{M}_k(T, P, \underline{N})$

Resultando a prova de *PPMs* Homogêneas de Ordem Zero :

$$\bar{M}_k(T, P, \lambda \underline{N}) = \bar{M}_k(T, P, \underline{N})$$

I-47

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-2 : Relação de Euler para M
Extensiva

$$M(T, P, \underline{N}) = \sum_{i=1}^{nc} N_i \bar{M}_i$$

Demonstração : Partimos, como antes, de que M é uma Propriedade Extensiva, com (I-45a) :

$$M(T, P, \lambda \underline{N}) = \lambda M(T, P, \underline{N}) \quad \{ \forall \lambda \geq 0$$

I-45a

Diferenciando-se em λ mantendo-se T, P, \underline{N} const., vem:

$$\sum_k^{nc} \left(\frac{\partial M(T, P, \lambda \underline{N})}{\partial \lambda N_k} \right)_{T, P, \lambda N_{j \neq k}} \cdot \left(\frac{d\lambda N_k}{d\lambda} \right) = M(T, P, \underline{N}) \Rightarrow \sum_k^{nc} \bar{M}_k(T, P, \lambda \underline{N}) \cdot N_k = M(T, P, \underline{N})$$

Com (I-47), tem-se a Relação de Euler provada:

$$\sum_k^{nc} \bar{M}_k(T, P, \underline{N}) \cdot N_k = M(T, P, \underline{N})$$

I-48

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-2 : Relação de Euler para M Extensiva

Outras Formas da Relação de Euler obtidas a partir de (I-48)

$$\sum_k^{nc} \bar{M}_k(T, P, \underline{N}) \cdot N_k = M(T, P, \underline{N})$$

I-48

Dividindo-se (I-48) por N e com $X_k = N_k / N$ tem-se versão Molar

$$\sum_k^{nc} \bar{M}_k X_k = M_N(T, P, \underline{X})$$

I-49a

Dividindo-se (I-48) por V e com $\rho_k = N_k / V$ tem-se por Volume

$$\sum_k^{nc} \bar{M}_k \rho_k = M_V(T, P, \underline{\rho})$$

I-49b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Relações entre diversos $PPMs$ podem ser obtidas com as Formas Diferenciais (I-43) via divisão por dN_i sob $T, P, N_{j \neq i}$ constantes:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{U}_k = T\bar{S}_k - P\bar{V}_k + \mu_k$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{H}_k = T\bar{S}_k + \mu_k$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{A}_k = -P\bar{V}_k + \mu_k$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{G}_k = \mu_k$$

I-50

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Relações entre diversos *PPMs* podem ser obtidas com as Formas Diferenciais (I-43) via divisão por dN_i sob $T, P, N_{j \neq i}$ constantes:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{U}_k = T\bar{S}_k - P\bar{V}_k + \mu_k$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{H}_k = T\bar{S}_k + \mu_k$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{A}_k = -P\bar{V}_k + \mu_k$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i \xRightarrow[T, P, N_{j \neq k}]{\div dN_k} \bar{G}_k = \mu_k$$

I-50

μ_k é *PPM* de G

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Relações entre diversos *PPMs* :

$$\bar{U}_k = T\bar{S}_k - P\bar{V}_k + \mu_k$$

$$\bar{H}_k = T\bar{S}_k + \mu_k$$

$$\bar{A}_k = -P\bar{V}_k + \mu_k$$

$$\bar{G}_k = \mu_k$$

I-50

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Aplicando Relação de Euler em (I-50), resultam as conhecidas Formas Integradas para U, H, A, G :

$$\sum_k^{nc} \bar{U}_k N_k = T \sum_k^{nc} \bar{S}_k N_k - P \sum_k^{nc} \bar{V}_k N_k + \sum_k^{nc} \mu_k N_k \Rightarrow U = TS - PV + \sum_k^{nc} \mu_k N_k$$

$$\sum_k^{nc} \bar{H}_k N_k = T \sum_k^{nc} \bar{S}_k N_k + \sum_k^{nc} \mu_k N_k \Rightarrow H = TS + \sum_k^{nc} \mu_k N_k = U + PV$$

$$\sum_k^{nc} \bar{A}_k N_k = -P \sum_k^{nc} \bar{V}_k N_k + \sum_k^{nc} \mu_k N_k \Rightarrow A = -PV + \sum_k^{nc} \mu_k N_k = U - TS$$

$$\sum_k^{nc} \bar{G}_k N_k = \sum_k^{nc} \mu_k N_k \Rightarrow G = \sum_k^{nc} \mu_k N_k = U - TS + PV$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Derivadas de $PPMs$ seguem com regras do Cálculo Diferencial:

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Aplicando o resultado anterior para $M \equiv G$ (já usando (I-50d))

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

I-53

$$\left(\frac{\partial \mu_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Resulta para $M \equiv G$

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = -\bar{S}_k$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \bar{V}_k$$

I-54

$$\left(\frac{\partial \mu_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial \left(-\frac{H}{RT^2} \right)}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = -\frac{\bar{H}_k}{RT^2}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Resulta para $M \equiv G$

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = -\bar{S}_k$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \bar{V}_k$$

I-54

$$\left(\frac{\partial \mu_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial \left(-\frac{H}{RT^2} \right)}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = -\frac{\bar{H}_k}{RT^2}$$

Relação Auxiliar

$$\left(\frac{\partial G / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} - \frac{G}{RT^2} = -\frac{S}{RT} - \frac{G}{RT^2} = -\frac{G + TS}{RT^2} = -\frac{H}{RT^2}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Com (I-54a), (I-54b), tem-se a diferencial seguinte de μ_k :

$$d\mu_k = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} dT + \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dp \quad \{ \underline{N} \text{ cte} \}$$

$$d\mu_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dp \quad \{ \underline{N} \text{ cte} \}$$

I-55

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

A aplicação de (I-55) permite obter diferenciais de vários *PPMs*

$$d\mu_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dp \quad \{ \underline{N} \text{ cte} \}$$

I-55

Diferenciando-se as relações (I-50) entre *PPMs* :

$$\begin{array}{ll}
 \bar{U}_k = T\bar{S}_k - P\bar{V}_k + \mu_k & d\bar{U}_k = Td\bar{S}_k + \bar{S}_k dT - Pd\bar{V}_k - \bar{V}_k dP + d\mu_k \\
 \bar{H}_k = T\bar{S}_k + \mu_k & \Rightarrow d\bar{H}_k = Td\bar{S}_k + \bar{S}_k dT + d\mu_k \\
 \bar{A}_k = -P\bar{V}_k + \mu_k & d\bar{A}_k = -Pd\bar{V}_k - \bar{V}_k dP + d\mu_k \\
 \bar{G}_k = \mu_k & d\bar{G}_k = d\mu_k
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 d\bar{U}_k = Td\bar{S}_k - Pd\bar{V}_k & \{ \underline{N} \text{ cte} \} \\
 d\bar{H}_k = Td\bar{S}_k + \bar{V}_k dP & \{ \underline{N} \text{ cte} \} \\
 d\bar{A}_k = -\bar{S}_k dT - Pd\bar{V}_k & \{ \underline{N} \text{ cte} \} \\
 d\bar{G}_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP & \{ \underline{N} \text{ cte} \}
 \end{array}$$

I-56

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-3 : Propriedade Extensiva M admite uma relação Gibbs-Duhem do tipo seguinte :

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_k^{nc} N_k d\bar{M}_k = 0$$

I-57

Demonstração : M é Propriedade de Estado

$$M(T, P, \underline{N})$$

Diferenciando-se, vem:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_k^{nc} \left(\frac{\partial M}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j \neq k}} dN_k$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_k^{nc} \bar{M}_k dN_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-3 : Propriedade Extensiva M admite uma Relação Gibbs-Duhem

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP + \sum_k^{nc} \bar{M}_k dN_k$$

I-58a

Com a Relação de Euler para M sendo diferenciada :

$$M(T, P, \underline{N}) = \sum_{k=1}^{nc} N_k \bar{M}_k \Rightarrow dM = \sum_{k=1}^{nc} N_k d\bar{M}_k + \sum_{k=1}^{nc} \bar{M}_k dN_k$$

I-58b

Com (I-58b) em (I-58a), chega-se à Eq. Gibbs-Duhem p/ M

$$\sum_k^{nc} \bar{M}_k dN_k + \sum_k^{nc} N_k d\bar{M}_k = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP + \sum_k^{nc} \bar{M}_k dN_k$$

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP + \sum_k^{nc} N_k d\bar{M}_k = 0$$

I-57

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

A Relação Gibbs-Duhem para M Extensiva admite Base Molar via divisão por N :

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,N} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \sum_k^{nc} N_k d\bar{M}_k = 0 \quad \div N \Rightarrow$$

$$-\left(\frac{\partial M_N}{\partial T}\right)_{P,X} dT - \left(\frac{\partial M_N}{\partial P}\right)_{T,X} dP + \sum_k^{nc} X_k d\bar{M}_k = 0$$

I-59a

A T, P constantes, a Relação Gibbs-Duhem para M_N dá

$$\sum_k^{nc} X_k d\bar{M}_k = 0 \quad \{T, P \text{ cte}\}$$

I-59b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Com $M \equiv G$, a Relação Gibbs-Duhem admite as formas:

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,N} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \sum_k^{nc} N_k d\bar{M}_k = 0$$

$$M = G$$

$$\Rightarrow$$
I-57

$$SdT - VdP + \sum_k^{nc} N_k d\mu_k = 0$$

$$\div N$$

$$\Rightarrow$$
I-60a

$$S_N dT - V_N dP + \sum_k^{nc} X_k d\mu_k = 0$$

$$T, Pcte$$

$$\Rightarrow$$
I-60b

$$\sum_k^{nc} X_k d\mu_k = 0$$

I-60c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-4 : Propriedade Parcial Molar via Propriedade Molar

Seja a Propriedade Molar $M_N = M/N$

$$M_N(T, P, \underline{X})$$

Então é possível mostrar que o seguinte operador está correto:

$$\bar{M}_i = M_N - \sum_k^{nc} X_k \left(\frac{\partial M_N}{\partial X_k} \right)_{T, P, X_{j \neq k}} + \left(\frac{\partial M_N}{\partial X_i} \right)_{T, P, X_{j \neq i}}$$

I-60d

Demonstração deixada como Exercício (Lista 2)

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

Nesta classe de sistemas, \underline{N} é efetivamente o vetor Composicional do SA e não, como no caso anterior, o vetor de Preparação do SA

4.1 Mistura Gás Ideal

Definimos uma Mistura Gás Ideal (GI) através do Potencial Químico de cada Espécie k como aquela em que:

$$\mu'_k(T, P, \underline{Y}) = \mu_k^*(T) + RT \ln(PY_k) \quad \{ P \text{ em bar}$$

I-61a

onde $\mu_k^*(T)$ é claramente o Potencial Químico do GI puro k em temperatura T e pressão de 1 bar.

O Estado * é uma condição GI Puro, em T , a 1 bar.

$$\mu_k^*(T) = \mu'_k(T, P = 1\text{bar}, Y_k = 1)$$

I-61b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.1 Mistura Gás Ideal

Com (I-61), *PPMs*, Relação de Euler e (I-54), têm-se para *GI* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu'_k = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \ln(Y_k) + NRT \ln(P) \quad \text{I-62}$$

$$V' = \left(\frac{\partial G'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{NRT}{P} \quad \{ EOS$$

$$\bar{V}'_k = \left(\frac{\partial \mu'_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{RT}{P}$$

$$S' = - \left(\frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \sum_k^{nc} N_k \frac{\partial \mu_k^*}{\partial T} - R \sum_k^{nc} N_k \ln(PY_k) = \sum_k^{nc} N_k S_{N_k}^*(T) - R \sum_k^{nc} N_k \ln(PY_k)$$

$$\bar{S}'_k = - \left(\frac{\partial \mu'_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \frac{\partial \mu_k^*}{\partial T} - R \ln(PY_k) = S_{N_k}^*(T) - R \ln(PY_k)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.1 Mistura Gás Ideal

Com (I-61), *PPMs*, Relação de Euler e (I-54), têm-se para *GI* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu'_k = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \ln(Y_k) + NRT \ln(P) \quad \text{I-62}$$

$$V' = \left(\frac{\partial G'}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{NRT}{P} \quad \{ EOS$$

$$\bar{V}'_k = \left(\frac{\partial \mu'_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{RT}{P}$$

$$S' = - \left(\frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \sum_k^{nc} N_k \frac{\partial \mu_k^*}{\partial T} - R \sum_k^{nc} N_k \ln(PY_k) = \sum_k^{nc} N_k S_{N_k}^*(T) - R \sum_k^{nc} N_k \ln(PY_k)$$

$$\bar{S}'_k = - \left(\frac{\partial \mu'_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \frac{\partial \mu_k^*}{\partial T} - R \ln(PY_k) = S_{N_k}^*(T) - R \ln(PY_k)$$

PPMs* * são propriedades molares funções de *T

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.1 Mistura Gás Ideal

Com (I-61), *PPMs*, Relação de Euler e (I-54), têm-se para *GI* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu'_k = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \ln(Y_k) + NRT \ln(P)$$

I-62

$$H' = -RT^2 \left(\frac{\partial G' / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -RT^2 \sum_k^{nc} N_k \frac{\partial \mu_k^* / RT}{\partial T} = \sum_k^{nc} N_k H_{N_k}^*(T)$$

$$\bar{H}'_k = -RT^2 \left(\frac{\partial \mu'_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -RT^2 \frac{\partial \mu_k^* / RT}{\partial T} = H_{N_k}^*(T)$$

$$U' = H' - PV' = H' - NRT = \sum_k^{nc} N_k H_{N_k}^*(T) - NRT$$

$$\bar{U}'_k = \left(\frac{\partial U'}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial (H' - NRT)}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = H_{N_k}^*(T) - RT = U_{N_k}^*(T)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.1 Mistura Gás Ideal

Com (I-61), *PPMs*, Relação de Euler e (I-54), têm-se para *GI* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu'_k = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \ln(Y_k) + NRT \ln(P) \quad \text{I-62}$$

$$H' = -RT^2 \left(\frac{\partial G' / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -RT^2 \sum_k^{nc} N_k \frac{\partial \mu_k^* / RT}{\partial T} = \sum_k^{nc} N_k H_{N_k}^*(T)$$

$$\bar{H}'_k = -RT^2 \left(\frac{\partial \mu'_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -RT^2 \frac{\partial \mu_k^* / RT}{\partial T} = H_{N_k}^*(T)$$

$$U' = H' - PV' = H' - NRT = \sum_k^{nc} N_k H_{N_k}^*(T) - NRT$$

$$\bar{U}'_k = \left(\frac{\partial U'}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial (H' - NRT)}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = H_{N_k}^*(T) - RT = U_{N_k}^*(T)$$

Note $H' = H'(T, \underline{N}), U' = U'(T, \underline{N})$ $\bar{H}'_k = H_{N_k}^*(T), \bar{U}'_k = U_{N_k}^*(T)$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

A diferenciação de (I-61a) em T constante, dá para a Mistura GI :

$$d\mu'_k = RTd \ln(PY_k) \quad \{T \text{ cte}$$

I-63

A simplicidade desta fórmula e sua direta conexão com a importante função Potencial Químico, sugere sua generalização para qualquer fluido (i.e. não somente GI), pela introdução da Função de Estado Fugacidade da Espécie k :

$$d\mu_k = RTd \ln \hat{f}_k \quad \{T \text{ cte}$$

I-64

Acima a Fugacidade é dada em diferencial de $O(1)$. Portanto uma Condição de Contorno ou Constante de Integração deve ser usada. Isto será feito a seguir. O Símbolo $\hat{}$ aplica-se em Mistura.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

A definição (I-64) aplica-se a *GI*. Também vale a Eq. (I-63):

$$d\mu'_k = RT d \ln \hat{f}'_k \quad \{ T \text{ cte} \}$$

I-65a

$$d\mu'_k = RT d \ln(PY_k) \quad \{ T \text{ cte} \}$$

I-65b

Igualando-se Lados Direitos de (I-65) $d \ln \hat{f}'_k = d \ln(PY_k) \quad \{ T \text{ cte} \}$

Integrada vem o resultado geral com Constante de Integração

$$\hat{f}'_k = C_k(T) \cdot PY_k$$

Completa-se definição da Fugacidade dando-se valor 1 à $C_k(T)$ para qualquer Espécie em *GI*, de modo que :

$$\hat{f}'_k = PY_k$$

I-66

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Para a Mistura GI , tem-se a Fugacidade da Espécie k :

$$\hat{f}'_k = PY_k$$

I-66

Resultando para GI Puro :

$$f'_k = P$$

I-67

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Define-se o Coeficiente de Fugacidade da Espécie k em Mistura:

$$\hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{\hat{f}'_k} \Rightarrow \hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{PY_k}$$

I-68a

No caso de Fluido Puro :

$$\phi_k = \frac{f_k}{f'_k} \Rightarrow \phi_k = \frac{f_k}{P}$$

I-68b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

Define-se o Coeficiente de Fugacidade da Espécie k em Mistura:

$$\hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{\hat{f}'_k} \Rightarrow \hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{PY_k}$$

I-68a

No caso de Fluido Puro :

$$\phi_k = \frac{f_k}{f'_k} \Rightarrow \phi_k = \frac{f_k}{P}$$

I-68b

Como qualquer Fluido tende a GI em Pressão Zero :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \hat{\phi}_k = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_k}{\hat{f}'_k} = 1$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \phi_k = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_k}{f'_k} = 1$$

I-69

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

O Coeficiente de Fugacidade é uma Função Auxiliar para o Cálculo da Fugacidade:

$$\hat{f}_k = PY_k \hat{\phi}_k \quad f_k = P\phi_k \quad \text{I-70}$$

Estas funções são calculadas via EOS com (I-64) sob T, \underline{N} cte :

$$d\mu_k = RTd \ln \hat{f}_k \quad \{T \text{ cte} \Rightarrow d\mu_k = RTd \ln \hat{f}_k \quad \{T, \underline{N} \text{ cte} \quad \text{I-71a}$$

Usando-se (I-55) sob T, \underline{N} cte :

$$d\mu_k = \bar{V}_k dp \quad \{T, \underline{N} \text{ cte} \quad \text{I-71b}$$

Igualando-se lados direitos (I-71a) e (I-71b) sob T, \underline{N} cte :

$$RTd \ln \hat{f}_k = \bar{V}_k dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte} \quad \text{I-71c}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

$$RTd \ln \hat{f}_k = \bar{V}_k dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte} \quad \text{I-71c}$$

Escrevendo-se a Fugacidade via seu Coeficiente (I-70), segue-se:

$$RTd \ln(PY_k \hat{\phi}_k) = \bar{V}_k dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}$$

$$\frac{dP}{P} + d \ln \hat{\phi}_k = \frac{\bar{V}_k}{RT} dP \Rightarrow d \ln \hat{\phi}_k = \left(\frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}$$

Integração na Faixa $P : 0 \rightarrow P$ com o limite (I-69) dá:

$$\int_{P=0}^{P=P} d \ln \hat{\phi}_k = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \Rightarrow \ln \hat{\phi}_k = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}$$

I-72

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

$$\ln \hat{\phi}_k = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-72

Para Fluido Puro tem-se

$$\bar{V}_k = V_{N_k}$$

resultando em (I-72):

$$\ln \phi_k = \int_0^P \left(\frac{V_{N_k}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T \text{ cte}\}$$

I-73a

Ainda para Fluido Puro, o uso de $Z = PV_N / RT$ traz a forma:

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP \quad \{T \text{ cte}\}$$

I-73b

Antes de usar (I-72) e (I-73), veremos uma *EOS* simples e útil.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Exemplo 2 : Fugacidade via *EOS Virial-2* [$V=V(T,P,N)$]

A Expansão Virial (I-74), em Teoria, representaria o comportamento *PVT* de qualquer fluido real:

$$Z = 1 + \frac{B(T, \underline{Y})}{V_N} + \frac{C(T, \underline{Y})}{V_N^2} + \frac{D(T, \underline{Y})}{V_N^3} + \dots$$

I-74a

As dependências (T, \underline{Y}) dos Coeficientes Virial em (I-74) são estabelecidas em Termodinâmica Estatística. Para o Segundo e Terceiro Coeficientes Virial, têm-se:

$$B(T, \underline{Y}) = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} Y_i Y_j B_{ij}(T)$$

I-74b

$$C(T, \underline{Y}) = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} \sum_k^{nc} Y_i Y_j Y_k C_{ijk}(T)$$

I-74c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade [Exemplo 2]

Em Pressão Baixa ($P \leq 10$) a Expansão Virial admite Truncamento no Segundo Coeficiente

$$Z \cong 1 + \frac{B(T, \underline{Y})}{V_N}$$

I-75

Esta é uma Expressão $O(2)$ em V_N cuja dificuldade algébrica de resolução não se justifica frente ao truncamento acima. (I-75) torna-se explícita em V_N fazendo-se no lado direito $V_N = RT/P$:

$$Z = 1 + \frac{B(T, \underline{Y})P}{RT}$$

I-76

Devendo ser usada com

$$B(T, \underline{Y}) = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} Y_i Y_j B_{ij}(T)$$

I-74b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade [Exemplo 2]

As Fórmulas seguintes finalizam a *EOS* conhecida como *Virial-2*

$$Z = 1 + \frac{B(T, \underline{Y})P}{RT} \quad B(T, \underline{Y}) = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} Y_i Y_j B_{ij}(T) \quad , \quad (B_{ij}(T) = B_{ji}(T)) \quad \text{I-76}$$

Cujos coeficientes foram correlacionados por Pitzer através de :

$$B_{ij}(T) = \frac{RT_{C_{ij}}}{P_{C_{ij}}} \left(B_0(T_{R_{ij}}) + \omega_{ij} B_1(T_{R_{ij}}) \right) \quad , \quad T_{R_{ij}} = \frac{T}{T_{C_{ij}}} \quad , \quad T_{C_{ij}} = \sqrt{T_{C_i} T_{C_j}} (1 - k_{ij})$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad , \quad P_{C_{ij}} = \frac{RT_{C_{ij}} Z_{C_{ij}}}{V_{C_{ij}}} \quad , \quad Z_{C_{ij}} = \frac{Z_{C_i} + Z_{C_j}}{2} \quad , \quad V_{C_{ij}} = \left(\frac{V_{C_i}^{1/3} + V_{C_j}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$B_0(T_{R_{ij}}) = 0.083 - \frac{0.422}{T_{R_{ij}}^{1.6}} \quad , \quad B_1(T_{R_{ij}}) = 0.139 - \frac{0.172}{T_{R_{ij}}^{4.2}}$$

I-77

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade [Exemplo 2]

Coeficiente de Fugacidade via *Virial-2*. Com a *EOS* (I-76):

$$\frac{PV_N}{RT} = 1 + \frac{B(T, \underline{Y})P}{RT} \Rightarrow V = \frac{NRT}{P} + \frac{N^2 B}{N}$$

I-78a

$$N^2 B = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j B_{ij}(T)$$

I-78b

Resultando com Operador *PPM* em (I-78a) :

$$\bar{V}_k = \frac{RT}{P} - \frac{N^2 B}{N^2} + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 B}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\bar{V}_k = \frac{RT}{P} - B + \frac{1}{N} \left(\sum_i^{nc} N_i B_{ik} + \sum_j^{nc} N_j B_{kj} \right) \Rightarrow \bar{V}_k = \frac{RT}{P} - B + 2 \sum_j^{nc} Y_j B_{kj}$$

I-78c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade [Exemplo 2]

Aplicando (I-72) com (I-78c):

$$\ln \hat{\phi}_k = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-72

$$\bar{V}_k = \frac{RT}{P} - B + 2 \sum_j^{nc} Y_j B_{kj}$$

I-78c

Resulta para a Espécie k em Mistura :

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_j^{nc} Y_j B_{kj} - B \right)$$

I-79a

E para Gás k Puro :

$$\ln \phi_k = \frac{PB_{kk}}{RT} \Rightarrow \ln \phi_k = \frac{P_{R_k}}{T_{R_k}} \left(B_0(T_{R_k}) + \omega_k B_1(T_{R_k}) \right)$$

I-79b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Adaptando (I-72) e (I-73a) para EOS da classe $P = P(T, V, \underline{N})$

$$\ln \hat{\phi}_k = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\} \quad \text{I-72}$$

$$\ln \phi_k = \int_0^P \left(\frac{V_{N_k}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T \text{ cte}\} \quad \text{I-73a}$$

ou

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{V_N}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad \{T \text{ cte}\}$$

Usaremos recursos análogos àqueles em (I-27):

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

A $T, N_{j \neq k}$ constantes, a EOS traduz uma relação algébrica entre V, P, N_k . Diferencialmente resulta (Lista 2 para demonstrar):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} * \left(\frac{\partial N_k}{\partial P} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} * \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N} = -1$$

I-80a

Donde:

$$\bar{V}_k = - \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} * \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N}$$

I-80b

Também lançamos mão dos velhos truques :

$$VdP = d(PV) - PdV$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{VdP}{PV} = \frac{d(PV) - PdV}{PV} = \frac{d(PV)}{PV} - \frac{dV}{V}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} dP \quad \{T, N\}$$

I-80c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

Adaptando (I-72) com fórmulas anteriores para $P = P(T, V, \underline{N})$

$$\ln \hat{\phi}_k = \int_0^P -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP - \int_0^P \frac{V dP}{PV} \Rightarrow$$

$$\ln \hat{\phi}_k = \int_{\infty}^V -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} dV - \int_0^P \frac{dPV}{PV} + \int_{\infty}^V \frac{P dV}{PV} \Rightarrow$$

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} - \frac{1}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-81a

Ou ainda :

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln Z + \int_V^{\infty} \left(\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} - \frac{1}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-81b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

Adaptando (I-73a) com fórmulas anteriores para $P = P(T, V, \underline{N})$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{VdP}{NRT} - \int_0^P \frac{VdP}{PV} \Rightarrow \ln \phi = \int_0^P \frac{dPV}{NRT} - \frac{PdV}{NRT} - \int_0^P \frac{dPV}{PV} + \int_{\infty}^V \frac{PdV}{PV}$$

$$\ln \phi = -\ln\left(\frac{PV}{NRT}\right) + \frac{PV}{NRT} - 1 + \int_V^{\infty} \left(\frac{P}{NRT} - \frac{1}{V}\right) dV \quad \{T \text{ cte}\}$$

I-82a

Ou ainda :

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z + \int_V^{\infty} \left(\frac{P}{NRT} - \frac{1}{V}\right) dV \quad \{T \text{ cte}\}$$

I-82b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

Exemplo 3 : Fugacidade p/ EOS VDW $[P=P(T,V,N)]$

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}, \quad Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i, \quad N^2 a = \left(\sum_{i=1}^{nc} N_i \sqrt{a_i} \right)^2, \quad a_i, b_i \text{ ctes}$$

I-36

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{j \neq k}} = \frac{RT}{V - Nb} + \frac{NRT b_k}{(V - Nb)^2} - \frac{2\sqrt{N^2 a} \sqrt{a_k}}{V^2}$$

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{1}{V - Nb} + \frac{Nb_k}{(V - Nb)^2} - \frac{2\sqrt{N^2 a a_k}}{RTV^2} - \frac{1}{V} \right) dV \quad \{T, N \text{ cte}\}$$

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \ln \left(\frac{V}{V - Nb} \right) + \frac{Nb_k}{V - Nb} - \frac{2\sqrt{N^2 a a_k}}{RTV}$$

Resultando :

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

Exemplo 3 : Fugacidade $p/$ EOS VDW $[P=P(T,V,N)]$

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}, \quad Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i, \quad N^2 a = \left(\sum_{i=1}^{nc} N_i \sqrt{a_i} \right)^2, \quad a_i, b_i \text{ ctes} \quad \text{I-36}$$

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV_N}{RT} \right) + \ln \left(\frac{V_N}{V_N - b} \right) + \frac{b_k}{V_N - b} - \frac{2\sqrt{aa_k}}{RTV_N} \quad \text{I-83a}$$

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln Z + \ln \left(\frac{Z}{Z - B} \right) + \frac{B_k}{Z - B} - \frac{2\sqrt{AA_k}}{Z} \quad \text{I-83b}$$

Onde usaram-se os adimensionais abaixo:

$$Z = \frac{PV}{NRT}, \quad B = \frac{PNb}{NRT}, \quad B_k = \frac{Pb_k}{RT}, \quad A = \frac{PN^2 a}{(NRT)^2}, \quad A_k = \frac{Pa_k}{(RT)^2} \quad \text{I-83c}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Exemplo 3 : Fugacidade p/ EOS VDW [P=P(T,V,N)]

Para Componente k Puro, fórmulas anteriores adaptam-se a :

$$\ln \phi = -\ln\left(\frac{PV_N}{RT}\right) + \ln\left(\frac{V_N}{V_N - b}\right) + \frac{b}{V_N - b} - \frac{2a}{RTV_N}$$

I-84a

$$\ln \phi = -\ln Z + \ln\left(\frac{Z}{Z - B}\right) + \frac{B}{Z - B} - \frac{2A}{Z}$$

I-84b

Onde, para Componente k Puro :

$$Z = \frac{PV}{NRT} \quad , \quad B = B_k = \frac{PNb}{NRT} \quad , \quad A = A_k = \frac{PN^2a}{(NRT)^2}$$

I-84c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Exemplo 3 : Fugacidade p/ EOS VDW [P=P(T,V,N)]

Lembrando que, antes de usar fórmulas (I-83) e (I-84), Z deve ser obtido pela Relação Cúbica VDW

$$Z^3 - (B + 1)Z^2 + AZ - AB = 0$$

I-39

Após o cálculo dos Coef. de Fugacidade, as mesmas são recuperadas via (I-70):

$$\hat{f}_k = PY_k \hat{\phi}_k$$

I-70a

$$f_k = P \phi_k$$

I-70b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

Continuando-se a explorar fatos associados à Fugacidade,
coeficientes diferenciais com P podem ser gerados via (I-71c)

$$RT d \ln \hat{f}_k = \bar{V}_k dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte} \} \quad \text{I-71c}$$

$$\Downarrow \div dP \quad \{T, \underline{N} \text{ cte} \}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{\bar{V}_k}{RT} \quad \text{I-85a}$$

$$\Downarrow \hat{f}_k = PY_k \hat{\phi}_k$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{\bar{V}_k}{RT} - \frac{1}{P} \quad \text{I-85b}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

Fórmulas anteriores reduzem-se para Componente k Puro a:

$$\left(\frac{\partial \ln f_k}{\partial P} \right)_T = \frac{V_{N_k}}{RT}$$

I-85c

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_k}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{V_{N_k}}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{Z-1}{P}$$

I-85d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.2 Fugacidade

A Eq. (I-64) pode ser integrada para a Espécie k de modo a viabilizar derivadas similares com Temperatura.

$$d\mu_k = RT d \ln \hat{f}_k \quad \{ T \text{ cte} \} \quad \text{I-64}$$

Integrando-se, a T cte, entre condição $GI (T, P, \underline{N})$ e a mistura propriamente a (T, P, \underline{N}) , e com fórmula (I-66) para GI , temos:

$$\int_{GI}^{Mist} d\mu_k = \int_{GI}^{Mist} RT d \ln \hat{f}_k \quad \{ T \text{ cte} \} \Rightarrow \quad \mu_k - \mu'_k = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{PY_k} \right) \quad \text{I-86a}$$

$$\frac{\mu_k}{RT} - \frac{\mu'_k}{RT} = \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{PY_k} \right) = \ln \hat{\phi}_k \quad \text{I-86b}$$

A Eq. (I-86b) é muito útil. Sua Diferenciação em $T (P, \underline{N} \text{ cte})$, dá:

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.2 Fugacidade

$$\left(\frac{\partial \mu_k / RT}{\partial T} \right)_{P,N} - \left(\frac{\partial \mu'_k / RT}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_k}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_k}{\partial T} \right)_{P,N}$$

⇓

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_k}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_k}{\partial T} \right)_{P,N} = - \left(\frac{\bar{H}_k}{RT^2} - \frac{\bar{H}'_k}{RT^2} \right) = - \frac{\bar{H}_k^R}{RT^2}$$

I-87a

Onde usamos (I-54c). Reduzindo a Componente k Puro, tem-se :

$$\left(\frac{\partial \ln f_k}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln \phi_k}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{H_{N_k}}{RT^2} - \frac{H'_{N_k}}{RT^2} \right) = - \frac{H_{N_k}^R}{RT^2}$$

I-87b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Esta relação segue da utilização de G^R/RT e sua definição:

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{G}{RT} - \frac{G'}{RT}$$

I-88a

$$\Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}}$$

Com operador PPM em ambos lados:

$$\frac{\mu_k^R}{RT} = \frac{\mu_k}{RT} - \frac{\mu'_k}{RT}$$

e com (I-86b), resulta:

$$\frac{\mu_k^R}{RT} = \frac{\mu_k}{RT} - \frac{\mu'_k}{RT} = \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow \frac{\bar{G}_k^R}{RT} = \left(\frac{\partial G^R / RT}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}} = \ln \hat{\phi}_k$$

I-88b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Segue a utilização de G^R/RT para diferenciação em T (P, \underline{N} cte) :

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{G}{RT} - \frac{G'}{RT}$$

I-88a

$$\Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$$

$$-\frac{H^R}{RT^2} = -\left(\frac{H}{RT^2} - \frac{H'}{RT^2} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial G^R / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -\frac{H^R}{RT^2}$$

I-88c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Por fim, utilização de G^R/RT para diferenciação em P (T, \underline{N} cte) :

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{G}{RT} - \frac{G'}{RT}$$

I-88a

$$\Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$$

$$\frac{V^R}{RT} = \left(\frac{V}{RT} - \frac{V'}{RT} \right) \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial G^R / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{V^R}{RT}$$

I-88d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Os resultados (I-88b), (I-88c), (I-88d) são consolidados em uma Forma Completa para G^R/RT no Espaço (T, P, \underline{N}) para SA :

$$d(G^R / RT) = \left(\frac{V^R}{RT} \right) dP - \left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT + \sum_k^{nc} (\ln \hat{\phi}_k) dN_k$$

I-88e

A Relação de Euler (I-48) sobre (I-88b), leva a :

$$G^R / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-88f

Por fim a Relação Gibbs-Duhem (I-57) sobre $M \equiv G^R/RT$, dá :

$$-\left(\frac{\partial G^R / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} dT - \left(\frac{\partial G^R / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} dP + \sum_k^{nc} N_k d(\bar{G}_k^R / RT) = 0$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Com (I-88b), (I-88c), (I-88d), tem-se para G-D com G^R/RT :

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\phi}_k = 0$$

I-88g

Em Base Molar, esta Relação G-D (I-57) sobre G^R/RT , é :

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{\phi}_k = 0$$

I-88h

A qual, admitindo-se T, P cte, ainda reduz-se a :

$$\sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{\phi}_k = 0 \quad \{T, P \text{ cte}\}$$

I-88i

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Relações Gibbs-Duhem similares são criadas substituindo-se o Coeficiente de Fugacidade pela própria, através de (I-68a) :

$$\hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{PY_k}$$

I-68a

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\phi}_k = 0 \Rightarrow \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln(\hat{f}_k / PY_k) = 0$$

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k - \sum_k^{nc} N_k d \ln Y_k - N \frac{dP}{P} = 0$$

I-89a

Note que :

$$\sum_k^{nc} N_k d \ln Y_k = N \sum_k^{nc} Y_k d \ln Y_k = N \sum_k^{nc} Y_k \frac{dY_k}{Y_k} = N \sum_k^{nc} dY_k = Nd \left(\sum_k^{nc} Y_k \right) = Nd(1) = 0$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Relações Gibbs-Duhem similares são criadas substituindo-se o Coeficiente de Fugacidade pela própria, através de (I-68a) :

$$\hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{PY_k}$$

I-68a

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\phi}_k = 0 \Rightarrow \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln(\hat{f}_k / PY_k) = 0$$

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k - \sum_k^{nc} N_k d \ln Y_k - N \frac{dP}{P} = 0$$

I-89a

0



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Relações Gibbs-Duhem similares são criadas substituindo-se o Coeficiente de Fugacidade pela própria, através de (I-68a) :

$$\hat{\phi}_k = \frac{\hat{f}_k}{PY_k} \quad \left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT - \left(\frac{V^R}{RT} \right) dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\phi}_k = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT - \left(\frac{V^R}{RT} \right) dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k - N \frac{dP}{P} = 0$$

I-89a

$$\left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT - \left(\frac{V - NRT/P}{RT} \right) dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k - N \frac{dP}{P} = 0$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Relações Gibbs-Duhem similares são criadas substituindo-se o Coeficiente de Fugacidade pela própria, através de (I-68a) :

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

I-89a

Em Base Molar, esta Relação G-D, é :

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

I-89b

A qual, admitindo-se T, P cte, ainda reduz-se a :

$$\sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0 \quad \{T, P \text{ cte}\}$$

I-89c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Relações Gibbs-Duhem similares são criadas substituindo-se o Coeficiente de Fugacidade pela própria, através de (I-68a) :

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

I-89a

Em Base Molar, esta Relação G-D, é :

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

Residual só no termo 1 !

I-89b

A qual, admitindo-se T, P cte, ainda reduz-se a :

$$\sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0 \quad \{T, P \text{ cte}\}$$

I-89c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.3 Relação de Fugacidade com Propriedades Residuais

Relações Gibbs-Duhem similares são criadas substituindo-se o Coeficiente de Fugacidade pela própria, através de (I-68a) :

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

I-89a

Em Base Molar, esta Relação G-D, é :

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

I-89b

A qual, admitindo-se T, P cte, ainda reduz-se a : **Também OK assim !**

$$\sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0 \quad \{T, P \text{ cte}$$

$$\sum_k^{nc} Y_k d \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{Y_k}\right) = 0 \quad \{T, P \text{ cte}$$

I-89c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.4 Fugacidade de Mistura

A noção de Fugacidade de Mistura segue da relação diferencial (I-64), interpretando-se a Mistura como um Composto Puro :

$$dG_N = RT d \ln f \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-90a

Integrando-se (I-90a) entre a condição GI e a condição Real sob $(T, P, \underline{N} \text{ cte})$, obtém-se :

$$G_N - G'_N = RT \ln \left(\frac{f}{P} \right) \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\} \Rightarrow G - G' = NRT \ln \left(\frac{f}{P} \right)$$

$$G^R / RT = N \ln \left(\frac{f}{P} \right)$$

I-90b

$$G^R / RT = N \ln \phi$$

I-90c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.4 Fugacidade de Mistura

A noção de Fugacidade de Mistura segue da relação diferencial (I-64), interpretando-se a Mistura como um Composto Puro :

$$dG_N = RT d \ln f \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-90a

Integrando-se (I-90a) entre a condição GI e a condição Real sob $(T, P, \underline{N} \text{ cte})$, obtém-se :

$$G_N - G'_N = RT \ln \left(\frac{f}{P} \right) \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\} \Rightarrow G - G' = NRT \ln \left(\frac{f}{P} \right)$$

$$G^R / RT = N \ln \left(\frac{f}{P} \right)$$

Fugacidade de Mistura e G^R/RT

I-90b

$$G^R / RT = N \ln \phi$$

Coef. Fugacidade de Mistura e G^R/RT

I-90c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.4 Fugacidade de Mistura

Portanto Propriedades Extensivas $N \ln(f/P)$ e $N \ln \phi$, respectiva/ ligadas à **Fugacidade de Mistura** e ao **Coef. de Fugacidade de Mistura**, são ambas iguais a G^R/RT . Assim, com (I-88e) :

$$d(G^R / RT) = \left(\frac{V^R}{RT} \right) dP - \left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT + \sum_k^{nc} (\ln \hat{\phi}_k) dN_k$$

I-88e

$$d(N \ln(\frac{f}{P})) = \left(\frac{V^R}{RT} \right) dP - \left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT + \sum_k^{nc} (\ln \hat{\phi}_k) dN_k$$

I-90d

$$d(N \ln \phi) = \left(\frac{V^R}{RT} \right) dP - \left(\frac{H^R}{RT^2} \right) dT + \sum_k^{nc} (\ln \hat{\phi}_k) dN_k$$

I-90e

$\ln \hat{\phi}_k \equiv$ PPM de G^R / RT , $\ln \hat{\phi}_k \equiv$ PPM de $N \ln f / P$, $\ln \hat{\phi}_k \equiv$ PPM de $N \ln \phi$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.4 Fugacidade de Mistura

Com Relação de Euler:

$$G^R / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow G_N^R / RT = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90f

$$N \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90g

$$N \ln \phi = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow \ln \phi = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90h

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.4 Fugacidade de Mistura

Com Relação de Euler:

$$G^R / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow G_N^R / RT = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90f

$$N \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90g

$$N \ln \phi = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\phi}_k \Rightarrow \ln \phi = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90h

Sendo

$$\hat{\phi}_k = \hat{f}_k / PY_k$$

A Eq. (I-90g), também é usada como :

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \sum_k^{nc} Y_k \ln (\hat{f}_k / PY_k) \Rightarrow \ln f = \sum_k^{nc} Y_k \ln (\hat{f}_k / Y_k)$$

I-90i

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.4 Fugacidade de Mistura

Repassando as relações entre Fugacidade e Coef. de Fugacidade de Mistura e as respectivas Propr. de Componentes:

$$\ln \phi = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\phi}_k$$

I-90h

$$\ln f = \sum_k^{nc} Y_k \ln(\hat{f}_k / Y_k)$$

I-90i

Repassando Relações G-D úteis nestes dois contextos:

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2} \right) dT - \left(\frac{V_N^R}{RT} \right) dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{\phi}_k = 0 \xrightarrow{T, P \text{ ctes}} \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{\phi}_k = 0$$

I-90j

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2} \right) dT - \left(\frac{V_N^R}{RT} \right) dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0 \xrightarrow{T, P \text{ ctes}} \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{f}_k = 0$$

I-90k

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 *EOS* Cúbica Geral

A classe bastante popular de Equações de Estado (*EOS*) Cúbicas em Volume da Categoria a 2 parâmetros (a, b), admite colocação em formato generalizado. São elas: *VDW*, *RK*, *RKS*, *PR*, respectiva/ Van der Waals, Redlich-Kwong, Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson.

VDW tem valor histórico pois surgiu na virada dos Secs. XIX/XX; *RK* surgiu na metade do Sec. XX e teve utilização comercial; *RKS* resultou de melhorias em *RK* implementadas por Soave nos anos 70's na influência da temperatura no parâmetro a ; *PR* manteve os termos propostos em *RKS* mas teve alterada o formato da dependência em Volume para elevar a previsão de Densidade Crítica da *EOS*, tradicionalmente um problema crônico de todas elas.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Abaixo o Formato Generalizado das *EOS VDW, RK, RKS, PR* :

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 + UVNb + W(Nb)^2}$$

I-91

$$Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i$$

$$N^2 a = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij})$$

$$b_i = \frac{\Omega_b RT_{C_i}}{P_{C_i}}$$

$$a_i = \frac{\Omega_a (RT_{C_i})^2}{P_{C_i}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Abaixo o Formato Generalizado das EOS VDW, RK, RKS, PR :

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 + UVNb + W(Nb)^2}$$

I-91

$$Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i$$

$$N^2 a = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij})$$

$$b_i = \frac{\Omega_b RT_{C_i}}{P_{C_i}}$$

$$a_i = \frac{\Omega_a (RT_{C_i})^2}{P_{C_i}}$$

U, W, Ω_a, Ω_b constantes particulares da EOS

a_i, b_i constantes da espécie i dadas por Ω_a, Ω_b

$\Phi_i(T)$ função de temperatura da EOS p/ espécie i

$K_{ij} = K_{ji}$ parâmetro binário da EOS p/ espécies i, j

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Forma Cúbica Generalizada em Z (Fator de Compressibilidade)
das EOS VDW, RK, RKS, PR :

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 + UVNb + W(Nb)^2}$$

↓

$$Z^3 - (1 + B - UB)Z^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z - (AB + WB^2 + WB^3) = 0$$

I-92

$$Z = \frac{PV}{NRT} \quad , \quad B = \frac{PNb}{NRT} \quad , \quad A = \frac{PN^2 a}{(NRT)^2}$$

I-93

Adimensionais

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Tabela 1 : Parâmetros de Definição das EOS VDW, RK, RKS, PR

<i>EOS</i>	<i>U</i>	<i>W</i>	Ω_a	Ω_b	$\Phi_k(T)$
<i>VDW</i>	0	0	27/64	1/8	1
<i>RK</i>	1	0	0.42748	0.08664	$(T/T_{Ck})^{-0.5}$
<i>RKS</i>	1	0	0.42748	0.08664	$(1 + g(w_k)(1 - (T/T_{Ck})^{0.5}))^2$ $g(w_k) = 0.48508 + 1.55171w_k - 0.1561w_k^2$
<i>PR</i>	2	-1	0.45724	0.07780	$(1 + g(w_k)(1 - (T/T_{Ck})^{0.5}))^2$ $g(w_k) = 0.37464 + 1.54226w_k - 0.26992w_k^2$

T_C (K), P_C (bar), T (K), $R = 83.14 \text{ bar.cm}^3 / \text{mol.K}$

$R = 8.314 \text{ Pa.m}^3 / \text{mol.K}$, $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$, $R = 0.08314 \text{ bar.L/mol.K}$

Em todas EOS: $U \geq 0$, $W \leq 0$, $\Phi_k(T = T_C) = 1$, $K_{ii} = 0$, $K_{ij} = K_{ji}$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Denominação de Termos na EOS

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 + UVNb + W(Nb)^2}$$

I-91

Termo Repulsivo

Termo Atrativo

$$V \geq Nb \Rightarrow V_N \geq b \Rightarrow 0 < \frac{NRT}{V - Nb} < \infty$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Fatoração do Denominador do Termo Atrativo da EOS

$$V^2 + UVNb + W(Nb)^2 = \left(V + \left(\frac{U}{2} \right) (Nb) \right)^2 - \left(\left(\frac{U}{2} \right)^2 - W \right) (Nb)^2 \quad , \quad q^2 = \left(\frac{U}{2} \right)^2 - W > 0$$

$$V^2 + UVNb + W(Nb)^2 = \left(V + \left(\frac{U}{2} \right) (Nb) \right)^2 - q^2 (Nb)^2$$

$$V^2 + UVNb + W(Nb)^2 = \left(V + \left(\frac{U}{2} + q \right) (Nb) \right) \left(V - \left(q - \frac{U}{2} \right) (Nb) \right)$$

$$V^2 + UVNb + W(Nb)^2 = (V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)$$

I-94a

$$\alpha = q + \frac{U}{2} = \sqrt{\left(\frac{U}{2} \right)^2 - W} + \frac{U}{2} > 0 \quad , \quad \beta = q - \frac{U}{2} = \sqrt{\left(\frac{U}{2} \right)^2 - W} - \frac{U}{2} > 0$$

I-94b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Tabela 2 : Parâmetros (α, β, q) das EOS VDW, RK, RKS, PR

<i>EOS</i>	<i>U</i>	<i>W</i>	α	β	<i>q</i>
<i>VDW</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>RK</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>1/2</i>
<i>RKS</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>1/2</i>
<i>PR</i>	<i>2</i>	<i>-1</i>	$1+2^{1/2}$	$-1+2^{1/2}$	$2^{1/2}$

$$q = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W}, \quad \alpha = q + \frac{U}{2} = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W} + \frac{U}{2} > 0, \quad \beta = q - \frac{U}{2} = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W} - \frac{U}{2} > 0$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Forma Fatorada da EOS Cúbica Geral

I-95

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)}$$

$$Nb = \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i$$

$$N^2 a = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij})$$

$$b_i = \frac{\Omega_b RT_{C_i}}{P_{C_i}}, \quad a_i = \frac{\Omega_a (RT_{C_i})^2}{P_{C_i}}$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W} + \frac{U}{2}, \quad \beta = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W} - \frac{U}{2}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Versão Adimensional da EOS após Fatoração do Termo Atrativo

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)}$$

I-95a

⇓ * V / NRT

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{A.Z}{(Z + \alpha B)(Z - \beta B)}$$

I-96a

⇓

$$Z - 1 = \frac{B}{Z - B} - \frac{A.Z}{(Z + \alpha B)(Z - \beta B)}$$

I-96b

É uma Alternativa à Forma Cúbica sem Denominador :

$$Z^3 - (1 + B - UB)Z^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z - (AB + WB^2 + WB^3) = 0$$

I-92

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade com (I-81a)

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T,V,N_{j \neq k}} - \frac{1}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-81a

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} \\ N^2 a &= \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij}) \\ Nb &= \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i \end{aligned} \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade com (I-81a)

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T,V,N_{j \neq k}} - \frac{1}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-81a

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} \\ N^2 a &= \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij}) \\ Nb &= \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i \end{aligned} \right\} \mathcal{E}_k = \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial N_k} \right)_{T,V,N_{j \neq k}}$$

$$\mathcal{E}_k = 2\sqrt{a_k} \sqrt{\Phi_k(T)} \sum_j^{nc} N_j \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{kj})$$

I-97a

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade com (I-81a)

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T,V,N_{j \neq k}} - \frac{1}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ cte}\}$$

I-81a

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T,V,N_{j \neq k}} &= \frac{RT}{V - Nb} + \frac{b_k RT}{(V - Nb)^2} - \frac{\mathcal{E}_k}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} + \\ &+ \frac{(\alpha b_k) N^2 a}{(V + \alpha Nb)^2 (V - \beta Nb)} - \frac{(\beta b_k) N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)^2} \end{aligned}$$

I-97b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade com (I-81a)

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln\left(\frac{P(V - Nb)}{NRT}\right) + \frac{Nb_k}{V - Nb} - \left(\frac{N^2 a}{RT}\right) \left(\frac{b_k}{(\alpha + \beta)Nb}\right) \left(\frac{\alpha}{V + \alpha Nb} + \frac{\beta}{V - \beta Nb}\right) + \left(\frac{N^2 a}{RT}\right) \left(\frac{b_k}{(\alpha + \beta)Nb}\right) \left(\frac{\bar{E}_k}{b_k N^2 a} - \frac{1}{Nb}\right) \ln\left(\frac{V - \beta Nb}{V + \alpha Nb}\right)$$

I-98

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Intensificando Adimensionalização via Z , A , B , etc

$$Z = \frac{PV}{NRT}, \quad B = \frac{PNb}{NRT}, \quad A = \frac{PN^2a}{(NRT)^2}, \quad B_k = \frac{Pb_k}{RT}, \quad A_k = \frac{Pa_k}{(RT)^2} \quad \text{I-99a}$$

$$B = \sum_{i=1}^{nc} Y_i B_i \quad \text{I-99b}$$

$$A = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} Y_i Y_j \sqrt{A_i} \sqrt{A_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij}) \quad \text{I-99c}$$

$$[k] = \frac{P \bar{\epsilon}_k}{(NRT)^2} = 2 \sqrt{A_k} \sqrt{\Phi_k(T)} \sum_j^{nc} Y_j \sqrt{A_j} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{kj}) \quad \text{I-99d}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade após Adimensionalizações Z, A, B, etc

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln(Z - B) + \frac{B_k}{Z - B} - \left(\frac{AB_k}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{\alpha}{Z + \alpha B} + \frac{\beta}{Z - \beta B} \right) + \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{[k]}{A} - \frac{B_k}{B} \right) \ln \left(\frac{Z - \beta B}{Z + \alpha B} \right)$$

I-100

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade para Fluido Puro k : $B_k = B$, $[k] = 2A$

$$\ln \phi = -\ln(Z - B) + \frac{B}{Z - B} - \left(\frac{A}{\alpha + \beta} \right) \left(\frac{\alpha}{Z + \alpha B} + \frac{\beta}{Z - \beta B} \right) + \left(\frac{A}{\alpha + \beta} \right) \left(\frac{1}{B} \right) \ln \left(\frac{Z - \beta B}{Z + \alpha B} \right)$$

I-101

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.5 EOS Cúbica Geral

Coeficiente de Fugacidade para Fluido Puro k : $B_k = B$, $[k] = 2A$

$$\ln \phi = -\ln(Z - B) + \frac{B}{Z - B}$$

I-101

$$-\left(\frac{A}{\alpha + \beta}\right)\left(\frac{\alpha}{Z + \alpha B} + \frac{\beta}{Z - \beta B}\right) + \left(\frac{A}{\alpha + \beta}\right)\left(\frac{1}{B}\right)\ln\left(\frac{Z - \beta B}{Z + \alpha B}\right)$$

Tem-se uma versão menor que (I-101) via Identidade (I-96b) :

$$Z - 1 = \frac{B}{Z - B} - \frac{A.Z}{(Z + \alpha B)(Z - \beta B)}$$

I-96b

$$\ln \phi = -\ln(Z - B) + Z - 1 + \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B}\right)\ln\left(\frac{Z - \beta B}{Z + \alpha B}\right)$$

I-102

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Para Fluido Puro em Temperatura T Especificada, é um Problema Clássico a determinação da Pressão de Vapor (i.e. a Pressão de Equilíbrio) em questão e as Densidades das Fases L e V . O problema tem 3 incógnitas P, Z_L, Z_V . A partir delas têm-se:

$$\rho_L = \frac{MM}{Z_L RT / P} = \frac{P.MM}{Z_L RT}$$

I-103

$$\rho_V = \frac{MM}{Z_V RT / P} = \frac{P.MM}{Z_V RT}$$

$$\rho_L, \rho_V \equiv \text{kg} / \text{m}^3, T \equiv \text{K}, P \equiv \text{bar}, MM \equiv \text{kg} / \text{mol}$$

$$R = 8.314 * 10^{-5} \text{ bar.m}^3 / \text{mol.K}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Para as 3 incógnitas : P , Z_L , Z_V (T especificada) as Eqs são :

(i) Forma Cúbica (I-92) para Fase L

(ii) Forma Cúbica (I-92) para Fase V

(iii) ELV de Fugacidades $f_L = f_V$ ou $\ln(f_L) - \ln(f_V) = 0$

Sendo $f = P \cdot \phi$, Eq. (iii) é posta como $\ln(\phi_L) - \ln(\phi_V) = 0$

$$\underline{F}(\underline{X}) = \underline{0}$$

$$\underline{F} = \begin{bmatrix} Z_L^3 - (1 + B - UB)Z_L^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z_L - (AB + WB^2 + WB^3) \\ Z_V^3 - (1 + B - UB)Z_V^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z_V - (AB + WB^2 + WB^3) \\ \ln \phi_L - \ln \phi_V \end{bmatrix} = 0 \quad \text{I-104}$$

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} Z_L \\ Z_V \\ P \end{bmatrix} \quad \text{I-105}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Em (I-104), usamos a Propriedade $\ln \phi$ via (I-102) e A, B via (I-99)

$$\ln \phi_L = -\ln(Z_L - B) + Z_L - 1 + \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \ln \left(\frac{Z_L - \beta B}{Z_L + \alpha B} \right) \quad \text{I-106}$$

$$\ln \phi_V = -\ln(Z_V - B) + Z_V - 1 + \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \ln \left(\frac{Z_V - \beta B}{Z_V + \alpha B} \right)$$

$$B = \frac{PNb}{NRT} = B_k = \frac{Pb_k}{RT} \Rightarrow \frac{\partial B}{\partial P} = \frac{B}{P} \quad \text{I-107}$$

$$A = \frac{PN^2a}{(NRT)^2} = A_k \Phi_k(T) = \frac{Pa_k}{(RT)^2} \Phi_k(T) \Rightarrow \frac{\partial A}{\partial P} = \frac{A}{P}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Resolução Numérica de (I-104) via Newton-Raphson com Matriz Jacobiana Analítica :

$$\underline{F}(\underline{X}) = \underline{0}$$

Algoritmo : Iterações a partir de Estimativa Inicial $\underline{X}^{(0)}$ até redução arbitrária da Norma $\| \underline{X}^{(n+1)} - \underline{X}^{(n)} \|$

1. Entrar $\varepsilon, \underline{X}^{(0)}$; $n = 0$
2. Calcular $\underline{F}^{(n)} = \underline{F}(\underline{X}^{(n)})$, $\underline{J} = [\nabla_{\underline{X}} \underline{F}^t]^t$ (em $\underline{X}^{(n)}$)
3. $\underline{X}^{(n+1)} = \underline{X}^{(n)} - \underline{J}^{-1} \underline{F}^{(n)}$
4. Se $\| \underline{X}^{(n+1)} - \underline{X}^{(n)} \| < \varepsilon \Rightarrow$ Fim; $\underline{X} = \underline{X}^{(n+1)}$
5. Se $\| \underline{X}^{(n+1)} - \underline{X}^{(n)} \| > \varepsilon \Rightarrow n = n + 1$; voltar ao Passo 2

I-108

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Matriz Jacobiana para Resolução Newton-Raphson

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial Z_L} & \frac{\partial F_1}{\partial Z_V} & \frac{\partial F_1}{\partial P} \\ \frac{\partial F_2}{\partial Z_L} & \frac{\partial F_2}{\partial Z_V} & \frac{\partial F_2}{\partial P} \\ \frac{\partial F_3}{\partial Z_L} & \frac{\partial F_3}{\partial Z_V} & \frac{\partial F_3}{\partial P} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial Z_L} & 0 & \frac{\partial F_1}{\partial P} \\ 0 & \frac{\partial F_2}{\partial Z_V} & \frac{\partial F_2}{\partial P} \\ \frac{\partial \ln \phi_L}{\partial Z_L} & -\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial Z_V} & \frac{\partial F_3}{\partial P} \end{bmatrix}$$

I-109

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Posições 11 e 22 da Matriz Jacobiana (I-109)

$$\frac{\partial F_1}{\partial Z_L} = 3Z_L^2 + 2(-1 - B + UB)Z_L + (A + WB^2 - UB - UB^2)$$

I-110

$$\frac{\partial F_2}{\partial Z_V} = 3Z_V^2 + 2(-1 - B + UB)Z_V + (A + WB^2 - UB - UB^2)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Posições 13 e 23 da Matriz Jacobiana (I-109)

$$\frac{\partial F_1}{\partial P} = \left(\frac{\partial F_1}{\partial B} \right) \frac{B}{P} + \left(\frac{\partial F_1}{\partial A} \right) \frac{A}{P}$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial P} = \left((U - 1)Z_L^2 + (2WB - U - 2UB)Z_L - (A + 2WB + 3WB^2) \right) \frac{B}{P} + (Z_L - B) \frac{A}{P}$$

I-111

$$\frac{\partial F_2}{\partial P} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial B} \right) \frac{B}{P} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial A} \right) \frac{A}{P}$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial P} = \left((U - 1)Z_V^2 + (2WB - U - 2UB)Z_V - (A + 2WB + 3WB^2) \right) \frac{B}{P} + (Z_V - B) \frac{A}{P}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Posição 33 da Matriz Jacobiana (I-109)

$$\frac{\partial F_3}{\partial P} = \frac{\partial \ln \phi_L}{\partial P} - \frac{\partial \ln \phi_V}{\partial P}$$

I-112a

$$\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial P} = \left(\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial B} \right) \frac{B}{P} + \left(\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial A} \right) \frac{A}{P}$$

$$\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial B} = \frac{1}{Z_L - B} - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{1}{B} \ln \left(\frac{Z_L - \beta B}{Z_L + \alpha B} \right) + \frac{\beta}{Z_L - \beta B} + \frac{\alpha}{Z_L + \alpha B} \right)$$

$$\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial A} = \left(\frac{1}{(\alpha + \beta)B} \right) \ln \left(\frac{Z_L - \beta B}{Z_L + \alpha B} \right)$$

$$\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial P} = \frac{B}{P} \left\{ \frac{1}{Z_L - B} - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{\beta}{Z_L - \beta B} + \frac{\alpha}{Z_L + \alpha B} \right) \right\}$$

I-112b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Posição 33 da Matriz Jacobiana (I-109)

$$\frac{\partial F_3}{\partial P} = \frac{\partial \ln \phi_L}{\partial P} - \frac{\partial \ln \phi_V}{\partial P}$$

I-112a

$$\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial P} = \left(\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial B} \right) \frac{B}{P} + \left(\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial A} \right) \frac{A}{P}$$

$$\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial B} = \frac{1}{Z_V - B} - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{1}{B} \ln \left(\frac{Z_V - \beta B}{Z_V + \alpha B} \right) + \frac{\beta}{Z_V - \beta B} + \frac{\alpha}{Z_V + \alpha B} \right)$$

$$\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial A} = \left(\frac{1}{(\alpha + \beta)B} \right) \ln \left(\frac{Z_V - \beta B}{Z_V + \alpha B} \right)$$

$$\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial P} = \frac{B}{P} \left\{ \frac{1}{Z_V - B} - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{\beta}{Z_V - \beta B} + \frac{\alpha}{Z_V + \alpha B} \right) \right\}$$

I-112c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Posição 33 da Matriz Jacobiana (I-109)

$$\frac{\partial F_3}{\partial P} = \frac{B}{P} \left\{ \frac{1}{Z_L - B} - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{\beta}{Z_L - \beta B} + \frac{\alpha}{Z_L + \alpha B} \right) \right\}$$

$$- \frac{B}{P} \left\{ \frac{1}{Z_V - B} - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{\beta}{Z_V - \beta B} + \frac{\alpha}{Z_V + \alpha B} \right) \right\}$$

I-112d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Posições 31 e 32 da Matriz Jacobiana (I-109)

$$\frac{\partial \ln \phi_L}{\partial Z_L} = -\frac{1}{Z_L - B} + 1 + \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{1}{Z_L - \beta B} - \frac{1}{Z_L + \alpha B} \right)$$

I-113

$$\frac{\partial \ln \phi_V}{\partial Z_V} = -\frac{1}{Z_V - B} + 1 + \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \left(\frac{1}{Z_V - \beta B} - \frac{1}{Z_V + \alpha B} \right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

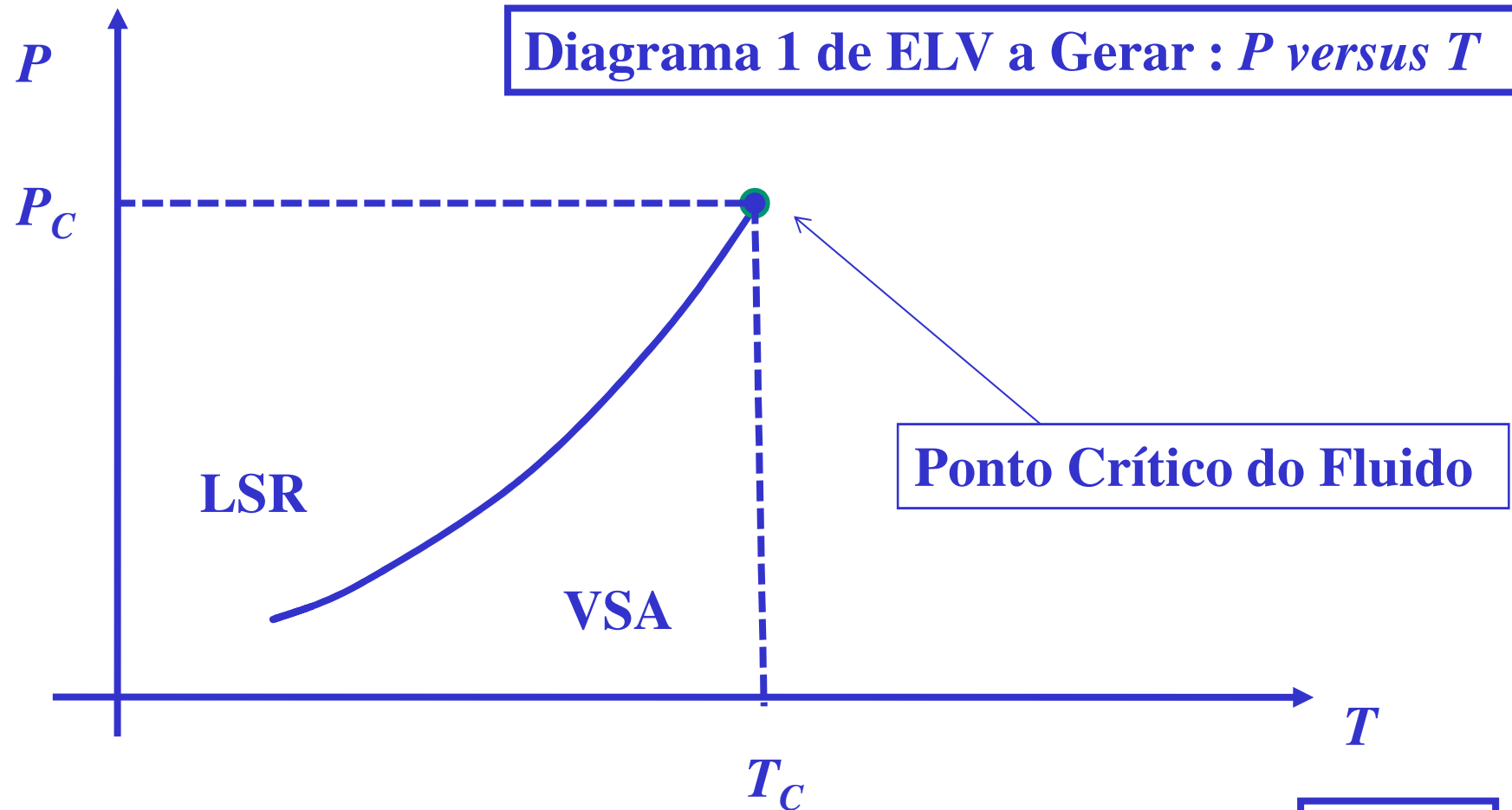


Fig. 6

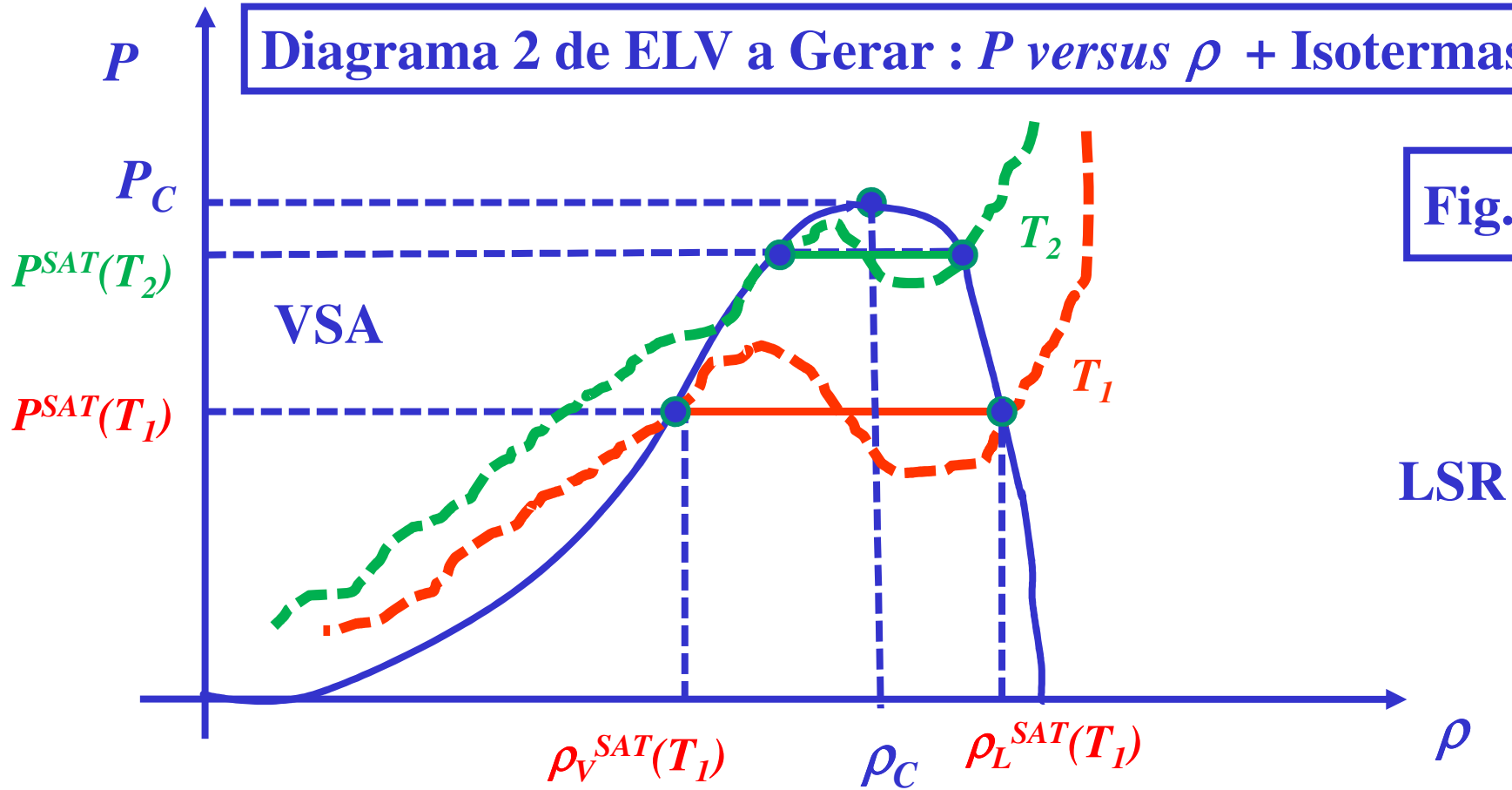
Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Diagrama 2 de ELV a Gerar : P versus ρ + Isotermas

Fig. 7



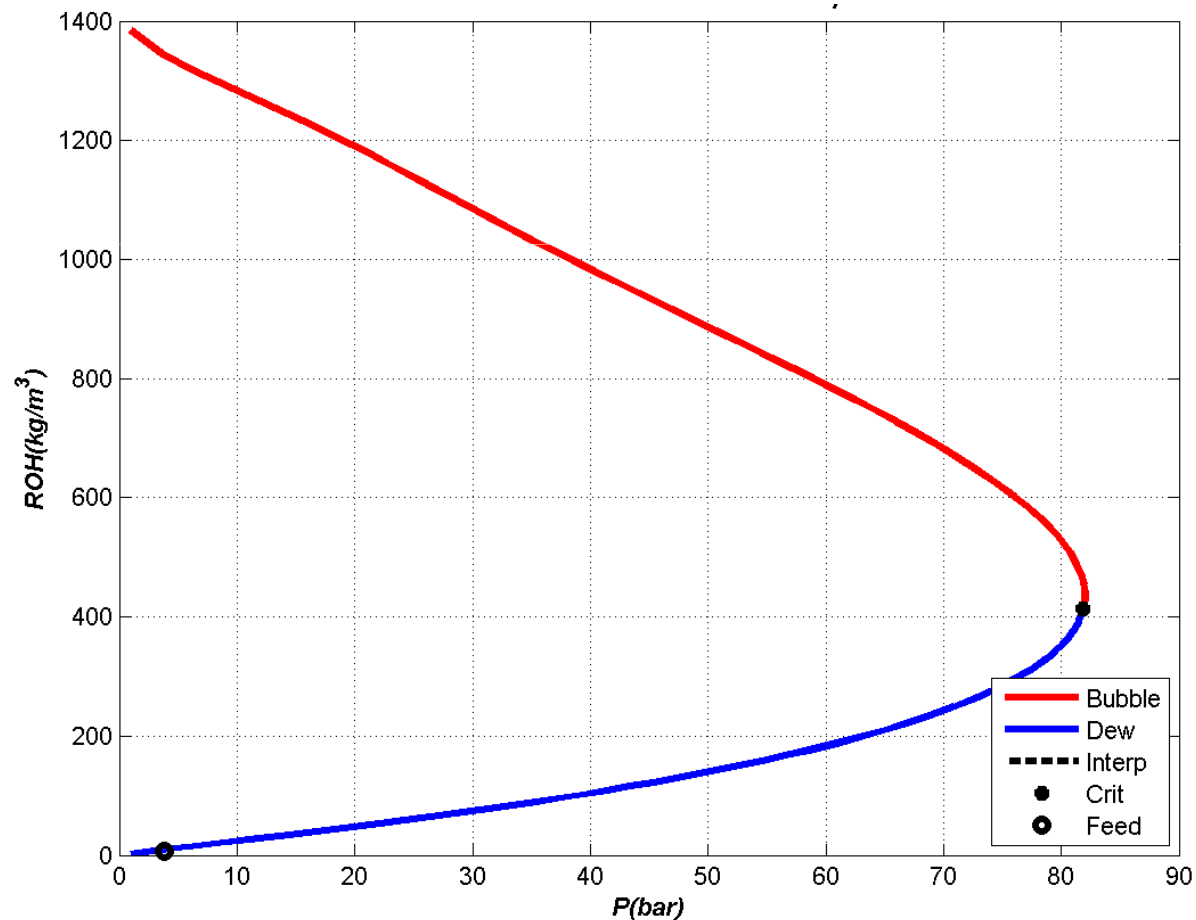
- Fase Sat.
- Locus
- Isotherma
- Tie-Line

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.6 EOS Cúbica Geral para ELV de Espécie Pura

Típico Locus ELV e Escalas de Diagrama P vs ROH com PR

**Fig. 8**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.7 *EOS* Cúbica Geral para Diagrama Molier de Espécie Pura

Para Fluido Puro pretende-se construir com *EOS* Cúbica Geral o Diagrama de Mollier H vs S com as seguintes características:

- (i) Linhas de T *const.* $T/T_C = 0.2, 0.3, \dots, 2$;
- (ii) Linhas de P *const.* $P/P_C = 0.2, 0.3, \dots, 2$;
- (iii) Locus ELV i.e. Linhas $L^{SAT} + V^{SAT}$ + Ponto Crítico
- (iv) Estado de Referência : $H=0, S=0$ como *GI* a 298.15K e 1bar

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.7 EOS Cúbica Geral para Diagrama Mollier de Espécie Pura

Diagrama H vs S + Isóbaras + Isotermas + Locus ELV

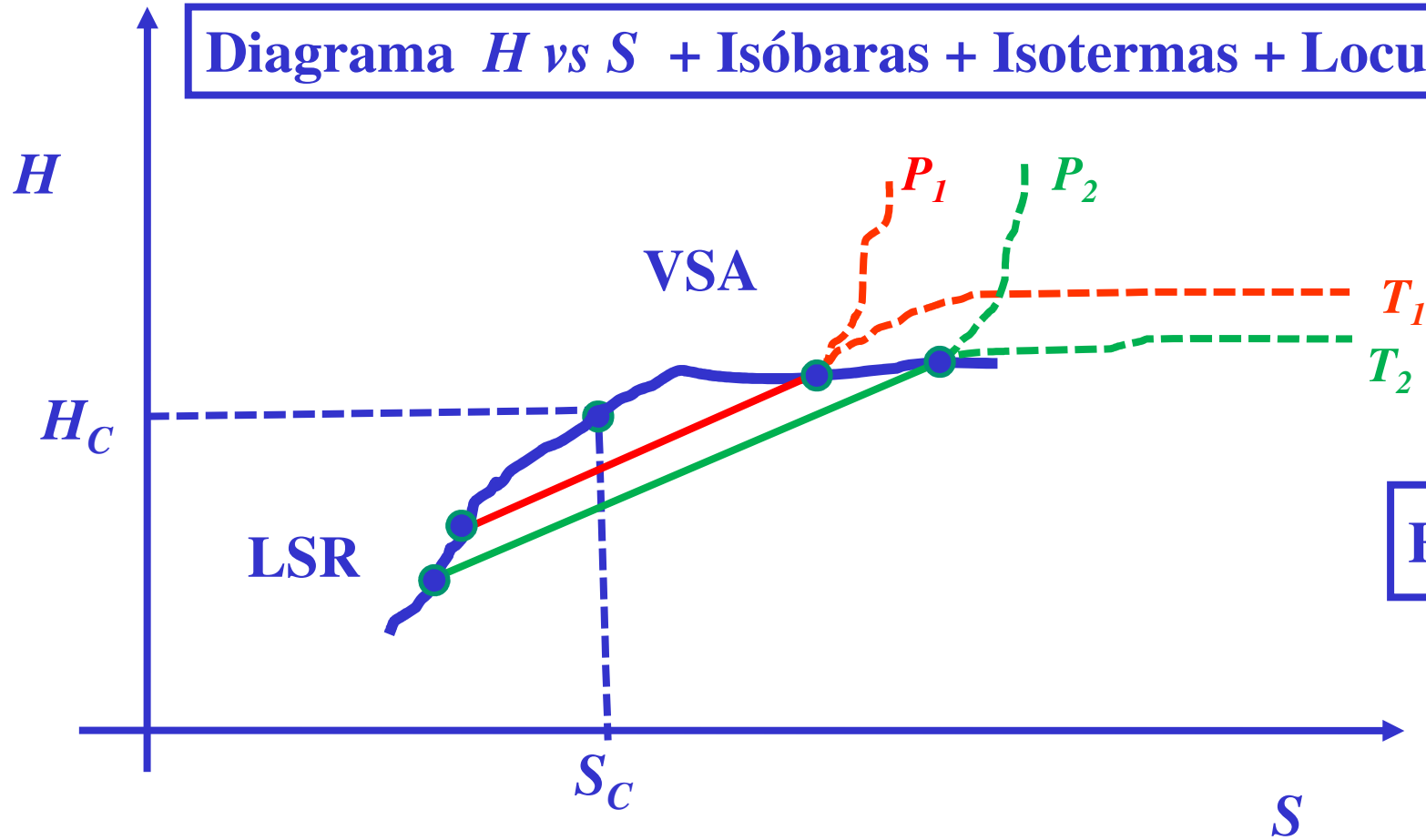


Fig. 9

● Fase Sat. — Locus - - - - - Isoterma — Tie-Line

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.7 EOS Cúbica Geral para Diagrama Mollier de Espécie Pura

Típico Locus ELV e Escalas de Diagrama H vs S com PR

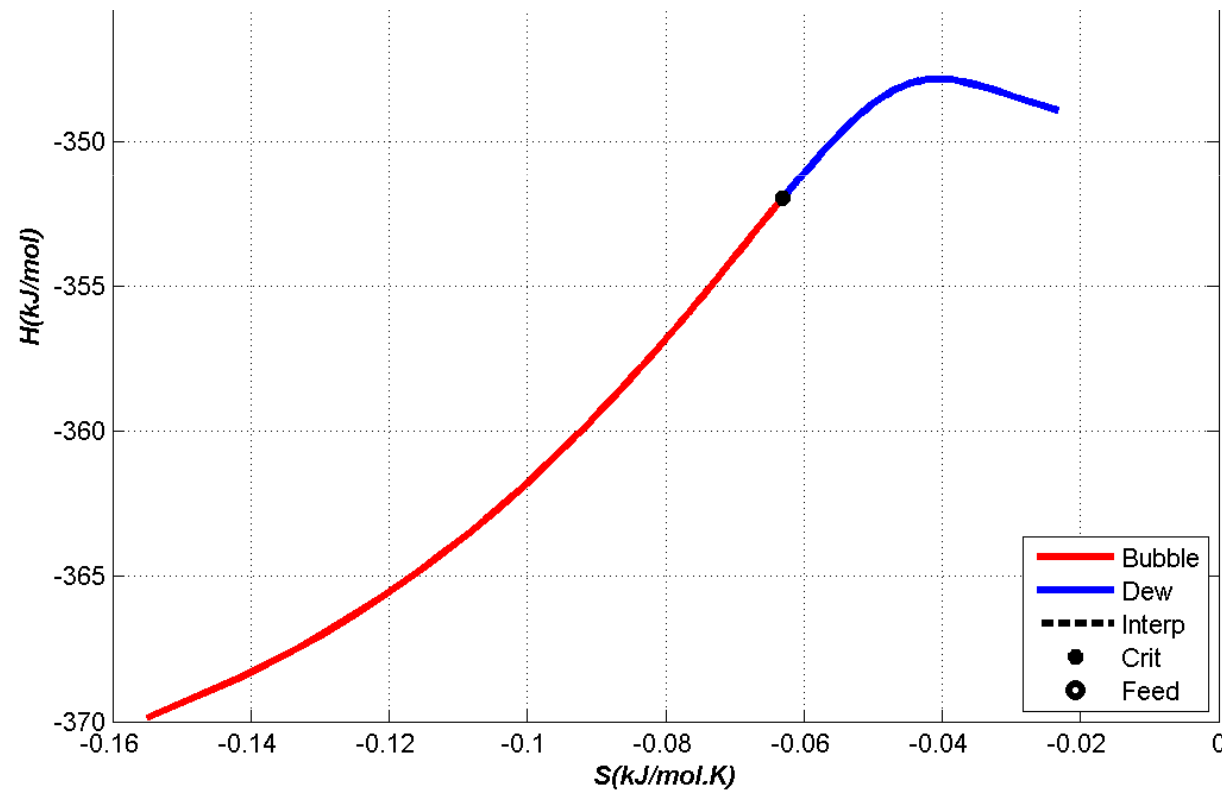


Fig. 10

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

As seguintes Propriedades Residuais a Implementar em *EOS-CG*

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^{\infty} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT - NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^{\infty} \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_V^{\infty} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.8 Residuais com EOS Cúbica Geral

Termo Chave para H^R , S^R , U^R

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{NR}{V - Nb} - \frac{\left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T}\right)_{V,N}}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)}$$

$$\left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij}) \left(\frac{\dot{\Phi}_i(T)}{\Phi_i(T)} + \frac{\dot{\Phi}_j(T)}{\Phi_j(T)} \right)$$

$$\left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T}\right)_{V,N} = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij}) \left(\frac{\dot{\Phi}_i(T)}{\Phi_i(T)} \right)$$

$$\frac{\dot{\Phi}_i(T)}{\Phi_i(T)} = \frac{1}{\Phi_i(T)} \left(\frac{d\Phi_i}{dT} \right) = \frac{-g(\omega_i)}{\sqrt{TT_{C_i}} \sqrt{\Phi_i(T)}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.8 Residuais com EOS Cúbica Geral

Termo Chave para H^R , S^R , U^R

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{NR}{V - Nb} - \frac{\left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T}\right)_{V,N}}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{NR}{V - Nb} + \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{1}{(\alpha + \beta)Nb}\right) \left\{ \frac{1}{V + \alpha Nb} - \frac{1}{V - \beta Nb} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T}\right)_{V,N} = \sum_i^{nc} \sum_j^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} (1 - K_{ij}) \left(\frac{\dot{\Phi}_i(T)}{\Phi_i(T)}\right)$$

$$\frac{\dot{\Phi}_i(T)}{\Phi_i(T)} = \frac{1}{\Phi_i(T)} \left(\frac{d\Phi_i}{dT}\right) = \frac{-g(\omega_i)}{\sqrt{TT_{c_i}} \sqrt{\Phi_i(T)}}$$

I-114

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.8 Residuais com EOS Cúbica Geral

A^R

$$A^R(T, P, \underline{N}) = -NRT \ln\left(\frac{PV}{NRT}\right) + \int_V^\infty \left(P - \frac{NRT}{V}\right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$A^R = -NRT \ln\left(\frac{PV}{NRT}\right) + \int_V^\infty \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{NRT}{V} - \frac{N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$A^R = -NRT \ln\left(\frac{P(V - Nb)}{NRT}\right) + \left(\frac{N^2 a}{(\alpha + \beta)Nb}\right) \ln\left(\frac{V - \beta Nb}{V + \alpha Nb}\right)$$

$$A^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left\{ -\ln(Z - B) - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B}\right) \ln\left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B}\right) \right\}$$

I-115

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

G^R

$$G^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT - NRT \ln\left(\frac{PV}{NRT}\right) + \int_V^\infty \left(P - \frac{NRT}{V}\right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + A^R(T, P, \underline{N})$$

$$G^R = PV - NRT - NRT \ln\left(\frac{P(V - Nb)}{NRT}\right) + \left(\frac{N^2 a}{(\alpha + \beta)Nb}\right) \ln\left(\frac{V - \beta Nb}{V + \alpha Nb}\right)$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left\{ Z - 1 - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B}\right) \ln\left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B}\right) \right\}$$

I-116

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

H^R

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^\infty \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \int_V^\infty \left(\frac{T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \frac{\left(T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - N^2 a \right)}{(\alpha + \beta)Nb} \ln \left(\frac{V + \alpha Nb}{V - \beta Nb} \right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

H^R

$$H^R(T, P, \underline{N}) = PV - NRT + \frac{\left(T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - N^2 a \right)}{(\alpha + \beta) Nb} \ln \left(\frac{V + \alpha Nb}{V - \beta Nb} \right)$$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left\{ Z - 1 + \frac{\left(\left(\frac{P}{(NRT)^2} \right) T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - A \right)}{(\alpha + \beta) B} \ln \left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

U^R

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_V^{\infty} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \int_V^{\infty} \left(\frac{T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - N^2 a}{(V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \frac{\left(T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - N^2 a \right)}{(\alpha + \beta)Nb} \ln \left(\frac{V + \alpha Nb}{V - \beta Nb} \right)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

U^R

$$U^R(T, P, \underline{N}) = \frac{\left(T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - N^2 a \right)}{(\alpha + \beta) Nb} \ln \left(\frac{V + \alpha Nb}{V - \beta Nb} \right)$$

$$U^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left\{ \frac{\left(\left(\frac{P}{(NRT)^2} \right) T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} - A \right)}{(\alpha + \beta) B} \ln \left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

S^R

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left(\frac{NR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right) dV \quad \{T, \underline{N} \text{ ctes}\}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} = \frac{NR}{V - Nb} + \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \left(\frac{1}{(\alpha + \beta)Nb} \right) \left\{ \frac{1}{V + \alpha Nb} - \frac{1}{V - \beta Nb} \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

S^R

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + \int_V^\infty \left[\frac{NR}{V} - \frac{NR}{V - Nb} - \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \left(\frac{1}{(\alpha + \beta)Nb} \right) \right] \left\{ \frac{1}{V + \alpha Nb} - \frac{1}{V - \beta Nb} \right\} dV$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \ln \left(\frac{PV}{NRT} \right) + NR \ln \left(\frac{V - Nb}{V} \right) + \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \left(\frac{1}{(\alpha + \beta)Nb} \right) \ln \left(\frac{V + \alpha Nb}{V - \beta Nb} \right)$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \left\{ \ln(Z - B) + \frac{\left(\left(\frac{P}{(NRT)^2} \right) T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{V, \underline{N}} \right)}{(\alpha + \beta)B} \ln \left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.8 Residuais com *EOS* Cúbica Geral

Checando : $S^R = (H^R - G^R)/T$

$$H^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left\{ Z - 1 + \frac{\left(\left(\frac{P}{(NRT)^2} \right) T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{v, \underline{N}} - A \right)}{(\alpha + \beta)B} \ln \left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\}$$

$$G^R(T, P, \underline{N}) = NRT \left\{ Z - 1 - \ln(Z - B) - \left(\frac{A}{(\alpha + \beta)B} \right) \ln \left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\}$$

$$S^R(T, P, \underline{N}) = NR \left\{ \ln(Z - B) + \frac{\left(\left(\frac{P}{(NRT)^2} \right) T \left(\frac{\partial N^2 a}{\partial T} \right)_{v, \underline{N}} \right)}{(\alpha + \beta)B} \ln \left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Nova Função de Estado a definir : A Atividade da Espécie i

 \hat{a}_i

É introduzida via Integração Isotérmica de (I-64) ao longo de um processo de Formação da Mistura de Interesse (T, P, \underline{N}) a partir de cada Espécie inicialmente Pura em um Estado de Referência (ER) “o”. Normalmente o ER corresponde a uma condição de *Substância Pura* para a Espécie k , no qual é mantida sob os mesmos (T, P) da Mistura. A quantidade molar de Espécie k Pura no ER “o” a (T, P) corresponde à *Quantidade Existente* de k na Mistura de interesse., i.e. N_k .

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

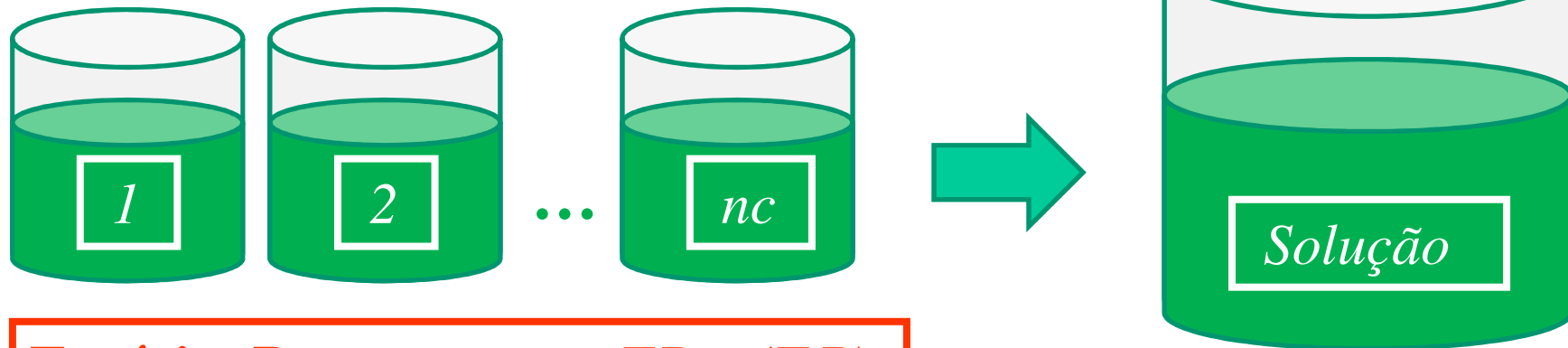
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Nova Função de Estado : A Atividade da Espécie i

$$\hat{a}_i$$

Integração a (T,P) constantes de (I-64) ao longo de um processo de Formação da Mistura de Interesse (T,P, \underline{N}) partindo de cada Espécie inicialmente Pura em Estado de Referência (**ER**).



Espécies Puras em seus **ER** a (T,P)
Quantidades em Mols (\underline{N})

Solução em (T,P, \underline{N})

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Integração a (T,P) constantes de (I-64) ao longo de um processo de Formação da Mistura de Interesse (T,P, \underline{N}) partindo de cada Espécie inicialmente Pura em Estado de Referência (**ER**).

$$d\mu_k = RT d \ln \hat{f}_k \quad \{ T \text{ cte}$$

I-64



$$\int_o^{Mist} d\mu_k = \int_o^{Mist} RT d \ln \hat{f}_k \quad \{ T, P \text{ cte}$$



$$\mu_k - \mu_k^o(T, P) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{f_k^o(T, P)} \right)$$

$$\hat{a}_k \equiv \frac{\hat{f}_k}{f_k^o(T, P)}$$

I-119

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Propriedade de Mistura M é definida pelo processo (I-119) desde **ERs** até a Solução. A Propriedade de Mistura é o **Valor Final M** subtraído do **Valor Inicial M** obtido somando-se (no caso de M Extensiva) valores molares de cada Espécie nos respectivos **Ers** :

$$M^M(T, P, \underline{N}) \equiv M(T, P, \underline{N}) - M^o(T, P, \underline{N})$$

I-120

$$M^M(T, P, \underline{N}) \equiv M(T, P, \underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k M_{N_k}^o$$

 M Extensiva

Neste contexto, a Atividade ganha a seguinte interpretação:

$$\hat{a}_k \equiv \frac{\hat{f}_k}{f_k^o}, \quad \frac{\mu_k - \mu_k^o}{RT} = \ln \hat{a}_k \Rightarrow \ln \hat{a}_k = \frac{\mu_k^M}{RT}$$

I-121

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

G é a Energia Livre de Gibbs na condição da Solução, enquanto G^o representa a mesma com espécies nos seus *ERs* de partida, porém na mesma *quantidade* (\underline{N}) da Solução, como abaixo:

$$G^M(T, P, \underline{N}) \equiv G(T, P, \underline{N}) - G^o(T, P, \underline{N})$$

I-122a

$$G^M(T, P, \underline{N}) \equiv G(T, P, \underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k G_{N_k}^o(T, P)$$

I-122b

$$G^M(T, P, \underline{N}) \equiv G(T, P, \underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k \mu_k^o(T, P)$$

I-122c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

G é a Energia Livre de Gibbs na condição da Solução, enquanto G^o representa a mesma com espécies nos seus *ERs* de partida, porém na mesma *quantidade* (\underline{N}) da Solução, como abaixo:

$$G^M(T, P, \underline{N}) \equiv G(T, P, \underline{N}) - G^o(T, P, \underline{N})$$

I-122a

$$G^M(T, P, \underline{N}) \equiv G(T, P, \underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k G_{N_k}^o(T, P)$$

I-122b

$$G^M(T, P, \underline{N}) \equiv G(T, P, \underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k \mu_k^o(T, P)$$

I-122c

$$\frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} \equiv \frac{G(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^o(T, P, \underline{N})}{RT}$$

Usando $\div RT$

I-122d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Aplicando o Operador PPM em G^M / RT :

$$\frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} = \frac{G(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^o(T, P, \underline{N})}{RT}$$

$$\Downarrow PPM \quad \quad \quad \Downarrow PPM \quad \quad \quad \Downarrow PPM$$

$$\frac{\mu_k^M}{RT} = \frac{\mu_k}{RT} - \frac{\mu_k^o}{RT} = \ln \hat{a}_k$$

$$\ln \hat{a}_k = \frac{\mu_k^M}{RT} = \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

I-123

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Portanto o Logaritmo da Atividade da Espécie k é *PPM* da Propriedade de Mistura G^M / RT :

$$\ln \hat{a}_k = \frac{\mu_k^M}{RT} = \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

I-123

A Relação de Euler traz o seguinte:

$$G^M / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{a}_k \quad , \quad G_N^M / RT = \sum_k^{nc} X_k \ln \hat{a}_k$$

I-124

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Aplicando Derivada T em G^M / RT :

$$\frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} = \frac{G(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^o(T, P, \underline{N})}{RT}$$

$$\Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \qquad \Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \qquad \Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$$

$$-\frac{H^M}{RT} = -\frac{H}{RT^2} - (-)\frac{H^o}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -\frac{H^M}{RT^2}$$

I-125

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Aplicando Derivada P em G^M / RT :

$$\frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} = \frac{G(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^o(T, P, \underline{N})}{RT}$$

$$\Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \quad \Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \quad \Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$$

$$\frac{V^M}{RT} = \frac{V}{RT} - \frac{V^o}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{V^M}{RT}$$

I-126

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Aplicando Derivada T em G^M :

$$G^M(T, P, \underline{N}) = G(T, P, \underline{N}) - G^o(T, P, \underline{N})$$

$$\Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \quad \Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \quad \Downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$$

$$-S^M = -S - (-)S^o$$

$$\left(\frac{\partial G^M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -S^M$$

I-127

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Com (I-123), (I-125), (I-126), a Diferencial Completa de G^M / RT

$$d(G^M / RT) = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP + \sum_k^{nc} \ln \hat{a}_k \cdot dN_k$$

I-128

$$\left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial T} \right)_{P, N} = -\frac{H^M}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{V^M}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \ln \hat{a}_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Por (I-57) seguem-se as várias Eq. Gibbs-Duhem p/ $M = G^M / RT$

$$\frac{H^M}{RT^2} dT - \frac{V^M}{RT} dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{a}_k = 0$$

I-129a

$\Downarrow \div N$

$$\frac{H_N^M}{RT^2} dT - \frac{V_N^M}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{a}_k = 0$$

I-129b

$\Downarrow T, P \text{ const.}$

$$\sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{a}_k = 0$$

I-129c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Eq. (I-52) para as diferenciais da Atividade via $M = G^M$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

$$\left(\frac{\partial \mu_k^M / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k^M / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k^M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$



$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial (-)H^M / RT^2}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = -\frac{\bar{H}_k^M}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial V^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \frac{\bar{V}_k^M}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial (-)S^M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = -\bar{S}_k^M$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Com (I-130) refazemos diversos via Relação de Euler :

$$\frac{G^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{a}_k$$

$$\frac{H^M}{RT^2} = - \sum_k^{nc} N_k \frac{(-)\bar{H}_k^M}{RT^2} = - \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$$\frac{V^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \frac{\bar{V}_k^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial P} \right)_{T,N}$$

$$S^M = - \sum_k^{nc} N_k (-)\bar{S}_k^M = - \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$$\frac{S^M}{R} = - \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{a}_k - T \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P,N} = - \frac{G^M}{RT} + T \frac{H^M}{RT^2}$$

I-131

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

Resumos Estratégicos para Atividade

$$\ln \hat{a}_k = \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{f_k^o(T, P)} \right) = \frac{\mu_k^M}{RT} = \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\frac{G^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{a}_k$$

$$d(G^M / RT) = -\frac{H^M}{RT^2} dT + \frac{V^M}{RT} dP + \sum_k^{nc} \ln \hat{a}_k \cdot dN_k$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P, N} = -\frac{\bar{H}_k^M}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{\bar{V}_k^M}{RT}, \quad \left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P, N} = -\bar{S}_k^M$$

$$\frac{H^M}{RT^2} = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P, N}, \quad \frac{V^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial P} \right)_{T, N}, \quad S^M = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P, N}$$

$$\frac{H^M}{RT^2} dT - \frac{V^M}{RT} dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{a}_k = 0$$

$$\sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{a}_k = 0 \quad \{T, P \text{ const.}\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

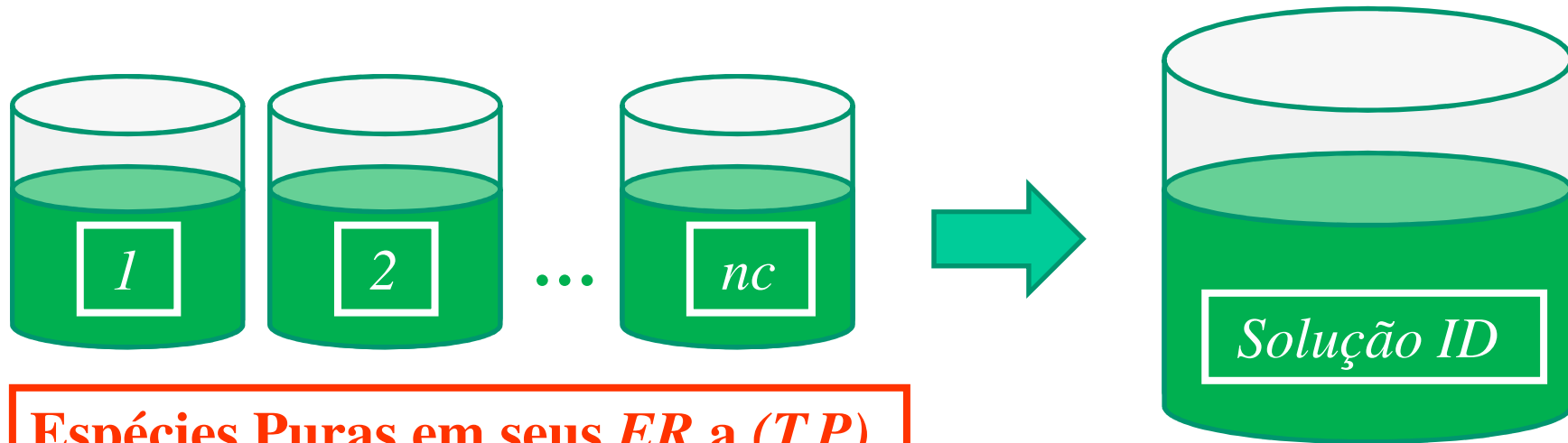
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Solução Ideal Resulta de um Processo de Mistura sob T, P ctes, de Espécies Puras em seus ERs “ o ”, para o qual vale:

$$\hat{a}_k^{ID} = X_k$$

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k \Rightarrow \hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T, P) X_k$$



Espécies Puras em seus ER a (T, P)
Quantidades em Mols (\underline{N})

Solução Ideal em (T, P, \underline{N})

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Aplicando (I-120) a (I-130) p/ Prop. de Mistura c/ Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k \Rightarrow \hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T, P) X_k \quad \text{I-132a}$$

$$\frac{\mu_k^{M, ID}}{RT} = \ln \hat{a}_k^{ID} = \ln X_k \Rightarrow \begin{aligned} \mu_k^{ID} - \mu_k^o &= RT \ln X_k \\ \mu_k^{ID} &= \mu_k^o(T, P) + RT \ln X_k \end{aligned} \quad \text{I-132b}$$

$$\frac{G^{M, ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{a}_k^{ID} \Rightarrow \frac{G^{M, ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \ln X_k \quad \text{I-132c}$$

$$G^{ID} = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^o(T, P) + RT \sum_k^{nc} N_k \ln X_k \quad \text{I-132d}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Aplicando (I-120) a (I-130) p/ Prop. de Mistura c/ Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k$$

I-133

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T} \right)_{P, N} = -\frac{\bar{H}_k^{M, ID}}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial T} \right)_{P, N} = -\frac{\bar{H}_k^{M, ID}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\bar{H}_k^{M, ID} = 0$$

$$\bar{H}_k^{ID} = H_{N_k}^o(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{\bar{V}_k^{M, ID}}{RT} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{\bar{V}_k^{M, ID}}{RT} \Rightarrow$$

$$\bar{V}_k^{M, ID} = 0$$

$$\bar{V}_k^{ID} = V_{N_k}^o(T, P)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

Aplicando (I-120) a (I-130) p/ Prop. de Mistura c/ Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k$$

$$\frac{H^{M, ID}}{RT^2} = - \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T} \right)_{P, N}$$

$$\frac{H^{M, ID}}{RT^2} = - \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial T} \right)_{P, N} = 0$$

$$H^{M, ID} = 0$$

$$H^{ID} = \sum_k^{nc} N_k H_{N_k}^o(T, P)$$

I-134

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

Aplicando (I-120) a (I-130) p/ Prop. de Mistura c/ Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k$$

$$\frac{V^{M, ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$$

$$\frac{V^{M, ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = 0$$

$$V^{M, ID} = 0$$

$$V^{ID} = \sum_k^{nc} N_k V_{N_k}^o(T, P)$$

I-135

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

Aplicando (I-120) a (I-130) p/ Prop. de Mistura c/ Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k$$

$$\left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -\bar{S}_k^{M, ID}$$

$$\left(\frac{\partial RT \ln X_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -\bar{S}_k^{M, ID}$$

$$\bar{S}_k^{M, ID} = -R \ln X_k$$

I-136

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

Aplicando (I-120) a (I-130) p/ Prop. de Mistura c/ Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T, P)} = X_k$$

$$S^{M, ID} = - \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T} \right)_{P, N}$$

$$S^{M, ID} = - \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT \ln X_k}{\partial T} \right)_{P, N}$$

$$S^{M, ID} = -R \sum_k^{nc} N_k \ln X_k$$

$$S^{ID} = \sum_k^{nc} N_k S_{N_k}^o(T, P) - R \sum_k^{nc} N_k \ln X_k$$

I-137

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Resumo Estratégico para Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = X_k$$

$$\hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T, P) X_k$$

$$\frac{\mu_k^{M, ID}}{RT} = \ln X_k$$

$$\mu_k^{ID} = \mu_k^o(T, P) + RT \ln X_k$$

$$\frac{G^{M, ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \ln X_k$$

$$H^{M, ID} = 0$$

$$V^{M, ID} = 0$$

$$S^{M, ID} = -R \sum_k^{nc} N_k \ln X_k$$

$$\bar{H}_k^{M, ID} = 0$$

$$\bar{V}_k^{M, ID} = 0$$

$$\bar{S}_k^{M, ID} = -R \ln X_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Solução Ideal $p/nc = 3$: $G_N^{M,ID}/RT$

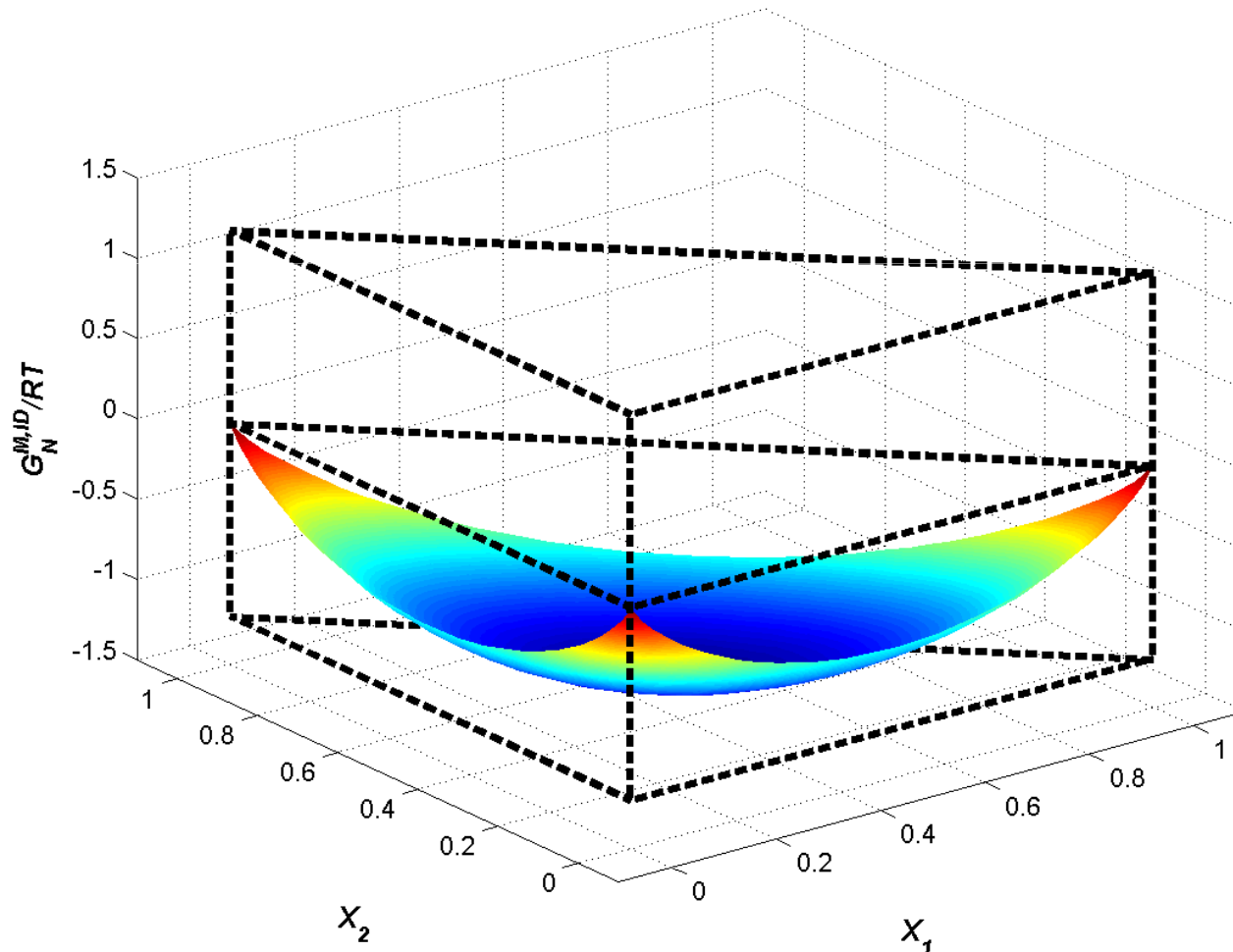


Fig. 11

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Solução Ideal $p/nc = 3$: $G_N^{M,ID}/RT$

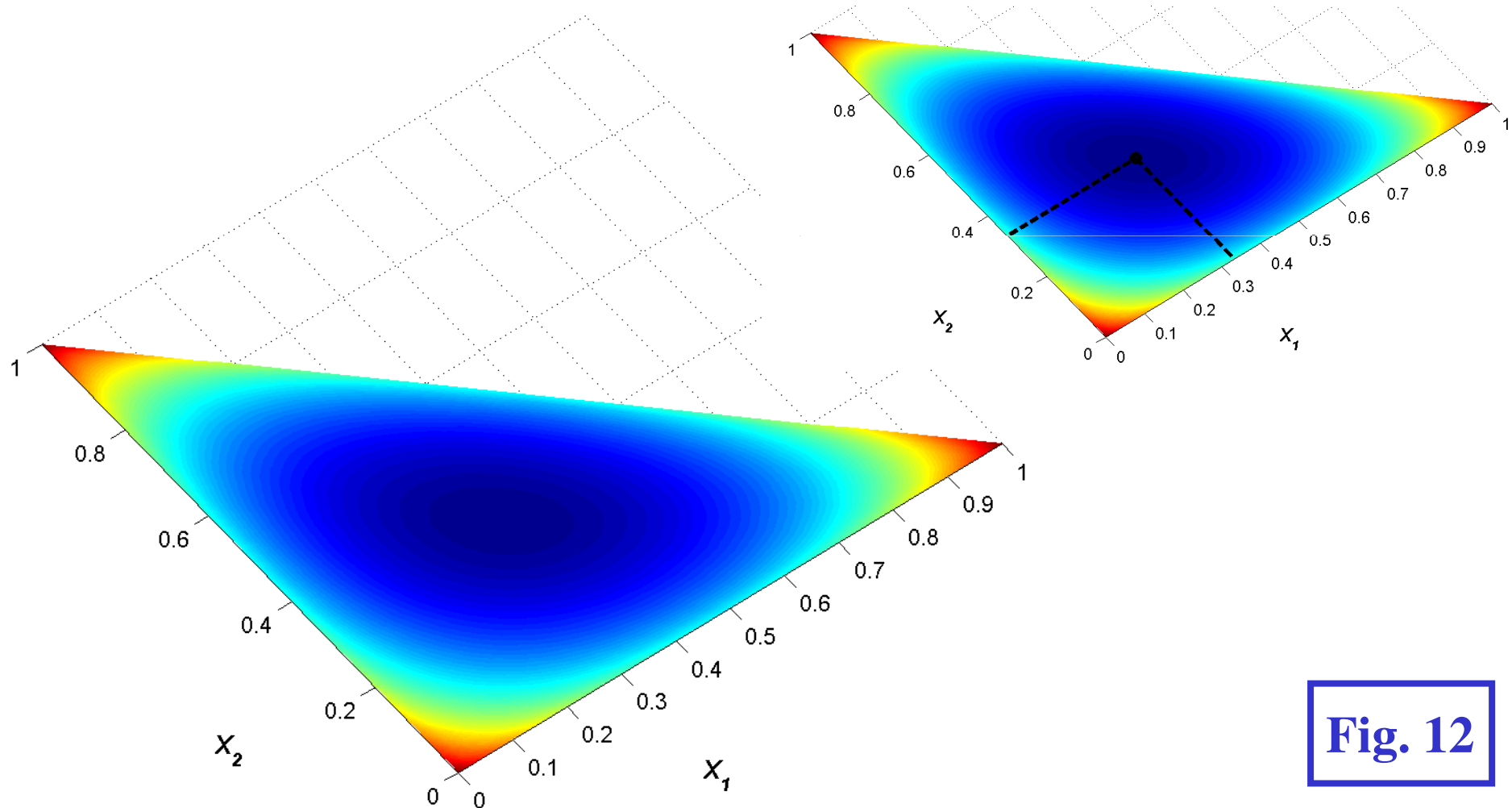


Fig. 12

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Solução Ideal $p/nc = 3$: $S_N^{M,ID}/R$

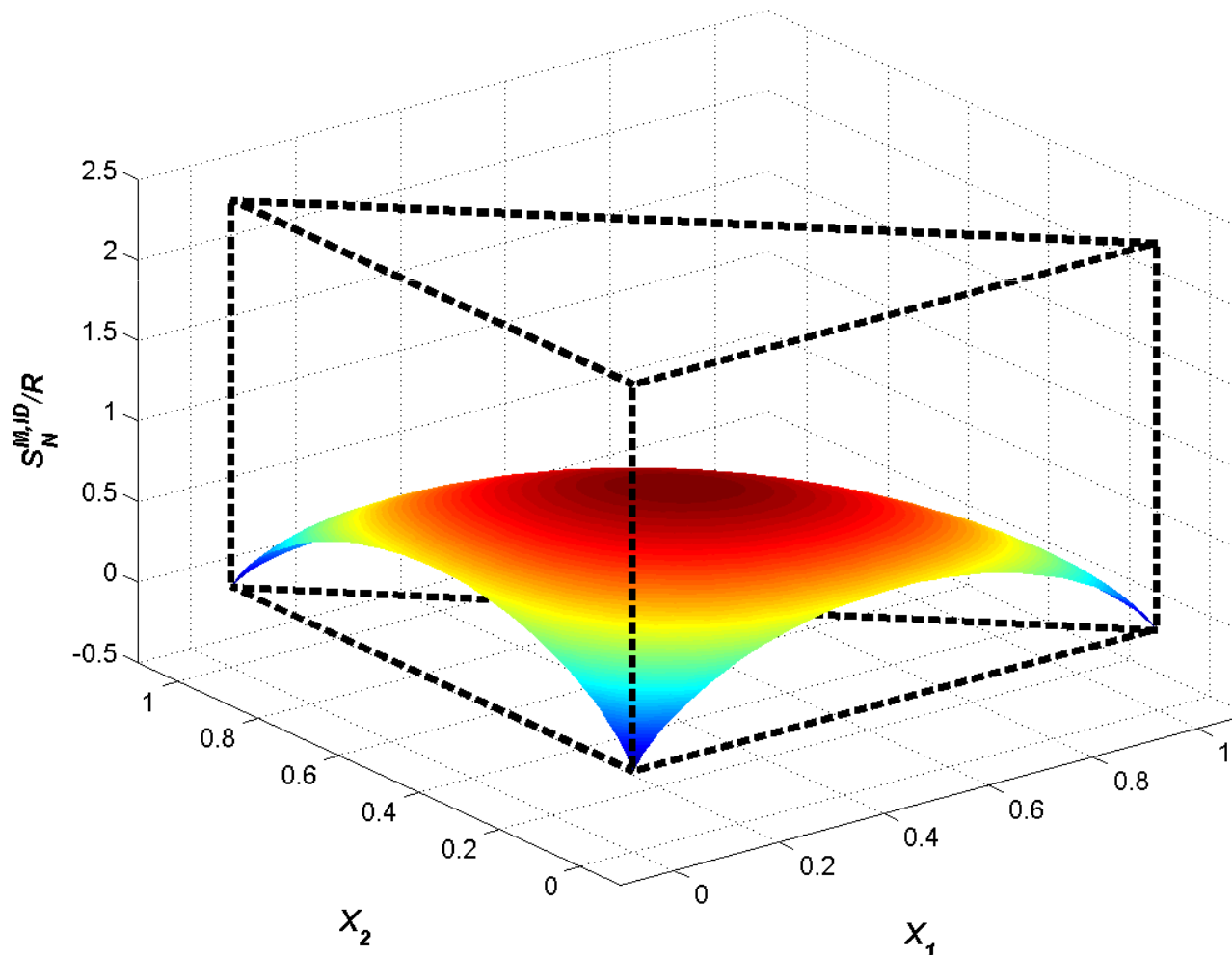


Fig. 13

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Solução Ideal $p/nc = 3$: $S_N^{M,ID}/R$

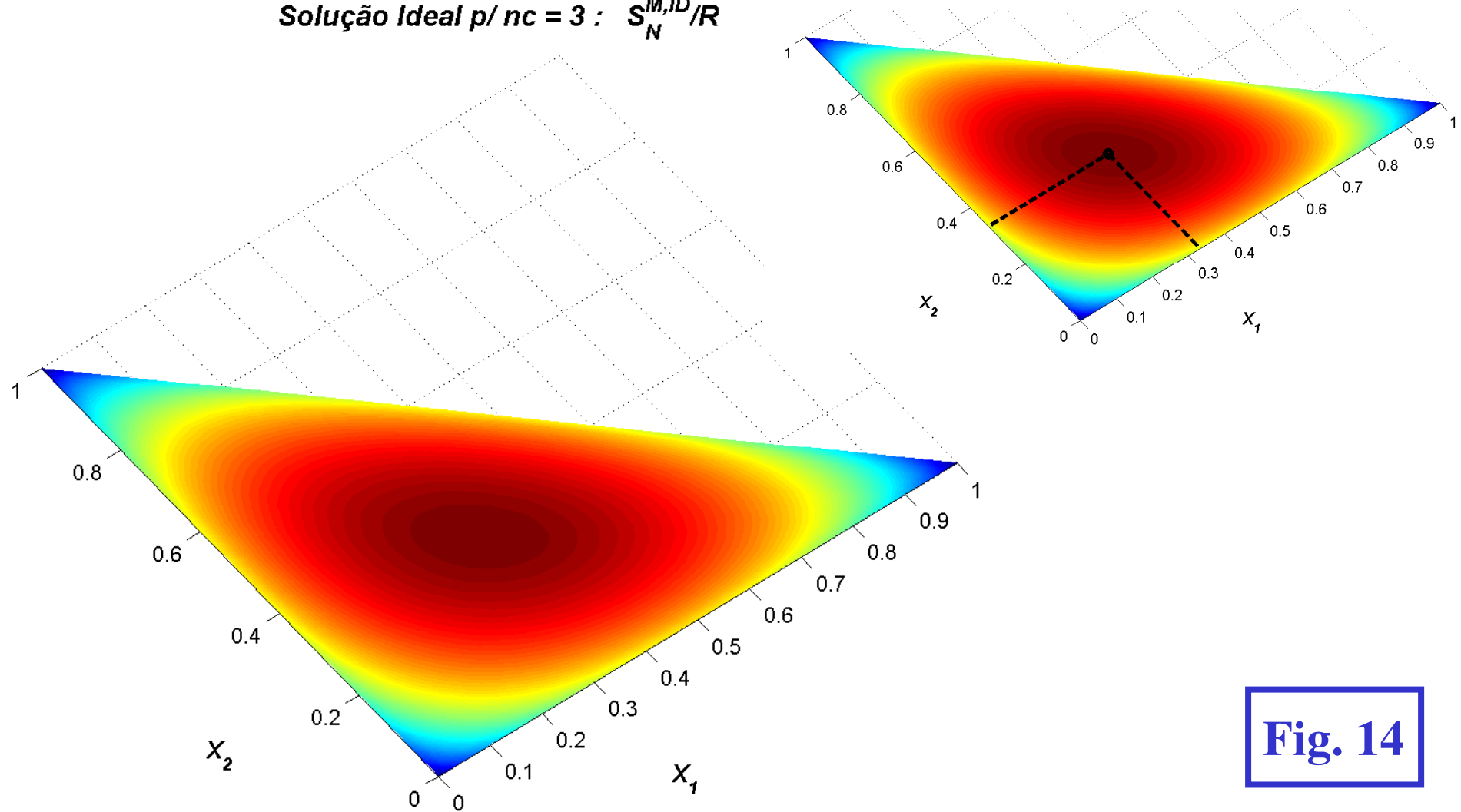


Fig. 14

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.10 Solução Ideal

Solução Ideal - Fugacidade em Mistura : $f_1^{ID} = f_1^{\circ}(T,P).X_1$

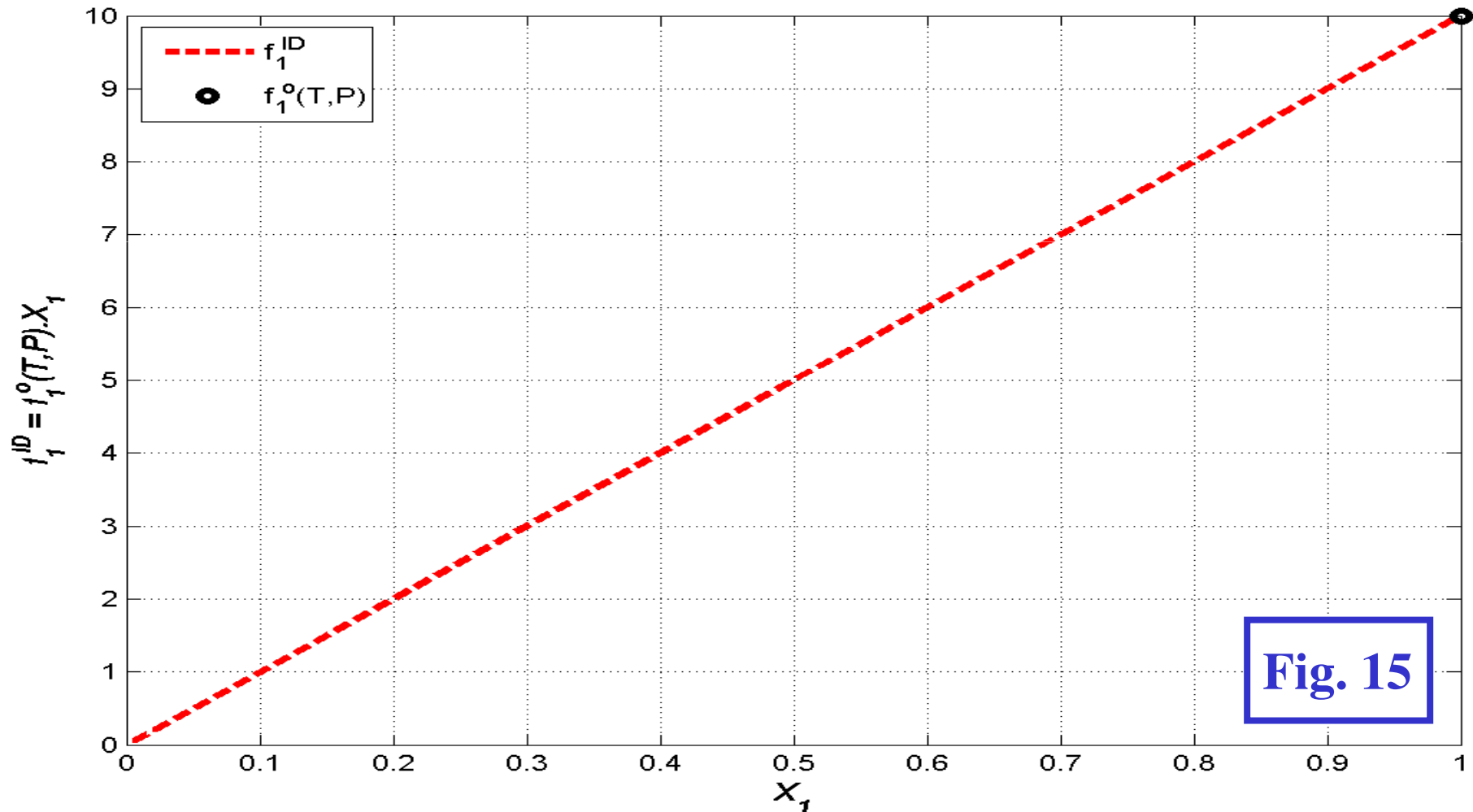


Fig. 15

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

O Conceito de Propriedade de Mistura (e também o de Solução Ideal) depende da Definição dos Estados de Referência (*ER*) a partir dos quais calculamos os Efeitos de Mistura.

Lembramos que tal Processo de Mistura ocorre sob T, P ctes, partindo-se de Espécies Puras em seus *ERs* “o”.

A Intensidade dos Efeitos de Mistura – i.e. valor de Propriedades M^M – está fortemente relacionada à Escolha de *ERs* feita.

A Noção de Idealidade depende (e muito) da Escolha de *ERs*; i.e. a mesma Solução pode ser **Ideal** com respeito a certa escolha de *ERs* e, com respeito a outra escolha **não ser, nem de longe, Ideal.**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Como o assunto é cálculo de Fugacidades, um fato básico, verificável em todo o Universo, é que a Fugacidade da Espécie k tende a **Zero** com a redução do Teor deste Componente:

$$\lim_{X_k \rightarrow 0} \hat{f}_k = 0$$

I-140a

Isto pode ser facilmente comprovado p/ **Gases em Baixa Pressão e Soluções Ideais** à medida que se reduz a respectiva fração molar:

Gas $P \approx 0$

$$\lim_{Y_k \rightarrow 0} \hat{f}_k = \lim_{Y_k \rightarrow 0} P Y_k = 0$$

$$Y_k \rightarrow 0 \quad Y_k \rightarrow 0$$

Solução ID

$$\lim_{X_k \rightarrow 0} \hat{f}_k = \lim_{X_k \rightarrow 0} f_k^o(T, P) \cdot X_k = 0$$

$$X_k \rightarrow 0 \quad X_k \rightarrow 0$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Também é outro fato básico, verificável em todo o Universo, que a Fugacidade da Espécie k em Mistura tende à Fugacidade de Espécie k Pura com a gradual pureza deste Componente:

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{f}_k = f_k(T, P)$$

I-140b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Assim, para uma Mistura Binária ($nc=2$) com Espécies k e S , mantida em (T,P) *constant*es, a Fugacidade da Espécie k é uma Função apenas da Fração Molar X_k :

$$\hat{f}_k = \hat{f}_k(X_k) \quad \{T, P \text{ const.} \quad \text{I-141a}$$

Expandindo-se (I-141a) em Série de Potências próximo a $X_k = 0$:

$$\hat{f}_k = A_k(T, P) + B_k(T, P)X_k + C_k(T, P)X_k^2 + D_k(T, P)X_k^3 + \dots \quad \text{I-141b}$$

Com o Limite (I-140a) de Fugacidade Nula em Rarefação Alta :

$$X_k \rightarrow 0 \Rightarrow \hat{f}_k = 0 \quad \{T, P \text{ const.}$$

Resulta que $A_k = 0$ em (I-141b). Assim a Série (I-141b) torna-se:

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

$$\hat{f}_k = B_k(T, P)X_k + C_k(T, P)X_k^2 + D_k(T, P)X_k^3 + \dots$$

I-141c

Sendo (I-141c) usada em $X_k \approx 0$, vem assintoticamente, que :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T, P)X_k \quad \{ X_k \approx 0$$

I-141d

Note-se que Eq. (I-141d) deve ser entendida assintoticamente, i.e.

$$\lim_{X_k \rightarrow 0} \hat{f}_k / B_k(T, P)X_k = 1$$

Com $X_k \approx 0$, em (I-141c), também resulta:

$$\lim_{X_k \rightarrow 0} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = \lim_{X_k \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_k}{X_k} = B_k(T, P)$$

I-141e

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Expandindo-se (I-141a) em Série de Potências, desta vez próximo a $X_k = 1$ (Espécie k Pura), vem :

$$\hat{f}_k = A_k^\#(T, P) + B_k^\#(T, P)(X_k - 1) + C_k^\#(T, P)(X_k - 1)^2 + \dots \quad \text{I-141f}$$

Com o Limite (I-140b) de Fugacidade de Espécie Pura para $X_k = 1$

$$X_k \rightarrow 1 \Rightarrow \hat{f}_k = f_k(T, P) \quad \{T, P \text{ const.}$$

Resulta que :

$$A_k^\#(T, P) = f_k(T, P) \quad \text{I-141g}$$

Usando-se (I-141f) + (I-141g), próximo a Espécie k Pura ($X_k = 1$) :

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

$$\hat{f}_k \approx f_k(T, P) + B_k^\#(T, P)(X_k - 1) \quad \{ X_k \approx 1$$

I-141h

Também tem-se que :

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = B_k^\#(T, P)$$

I-141i

Resumimos os últimos resultados para ambos os compostos k e S :

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Para Espécie k :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T, P) X_k \quad \{ X_k \approx 0 \}$$

I-141d

$$\lim_{X_k \rightarrow 0} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = \lim_{X_k \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_k}{X_k} = B_k(T, P)$$

I-141e

$$\hat{f}_k \approx f_k(T, P) + B_k^\#(T, P)(X_k - 1) \quad \{ X_k \approx 1 \}$$

I-141h

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = B_k^\#(T, P)$$

I-141i

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Para Espécie *S* :

$$\hat{f}_S \approx B_S(T, P) X_S \quad \{ X_S \approx 0$$

I-141d

$$\lim_{X_S \rightarrow 0} \frac{d\hat{f}_S}{dX_S} = \lim_{X_S \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_S}{X_S} = B_S(T, P)$$

I-141e

$$\hat{f}_S \approx f_S(T, P) + B_S^\#(T, P)(X_S - 1) \quad \{ X_S \approx 1$$

I-141h

$$\lim_{X_S \rightarrow 1} \frac{d\hat{f}_S}{dX_S} = B_S^\#(T, P)$$

I-141i

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Aplicamos a Eq. Gibbs-Duhem para $N \ln(f/P)$ no Sistema Binário $k + S$, sob (T,P) constantes :

$$G^R / RT = N \ln\left(\frac{f}{P}\right) \Rightarrow d\left(N \ln\left(\frac{f}{P}\right)\right) = \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP - \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT + \sum_k^{nc} (\ln \hat{\phi}_k) dN_k$$

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{f}_k = 0 \xRightarrow{T, P \text{ ctes}} \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{f}_k = 0 \quad \boxed{\text{I-90k}}$$

$$X_k d \ln \hat{f}_k + X_S d \ln \hat{f}_S = 0 \quad \{T, P \text{ cte}\}$$

I-142

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Aplicando Eq. Gibbs-Duhem no Sistema Binário $k + S$, sob (T,P) constantes, para $X_k \approx 0$ (ou $X_S \approx 1$) usamos as Eqs:

$$\hat{f}_k \approx B_k(T,P)X_k \quad \{ X_k \approx 0$$

I-141d

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) + B_S^\#(T,P)(X_S - 1) \quad \{ X_S \approx 1$$

I-141h

$$X_k d \ln \hat{f}_k + X_S d \ln \hat{f}_S = 0 \quad \{ T, P \text{ cte}$$

I-142

Mantendo X_k como variável composicional independente, a Eq. (I-141h) pode ser colocada como :

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) - B_S^\#(T,P)X_k \quad \{ X_S \approx 1$$

I-143

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Eq. Gibbs-Duhem no Binário $k + S$, sob (T,P) constantes, $X_k \approx 0$:

$$X_k d \ln(B_k X_k) + X_S d \ln(f_S(T,P) - B_S^\# X_k) = 0 \quad \{T, P \text{ cte} \}$$

I-144a

⇓

⇓

$$X_k \left(\frac{B_k dX_k}{B_k X_k} \right) + X_S \left(\frac{-B_S^\# dX_k}{f_S(T,P) - B_S^\# X_k} \right) = 0 \quad \{T, P \text{ cte} \}$$

I-144b

$$dX_k - \frac{B_S^\# (1 - X_k) dX_k}{f_S(T,P) - B_S^\# X_k} = 0 \Rightarrow \left\{ 1 - \frac{B_S^\# (1 - X_k)}{f_S(T,P) - B_S^\# X_k} \right\} dX_k = 0 \quad \{T, P \text{ cte} \}$$

Como $dX_k \neq 0$ (pois estamos fazendo variação a T, P ctes) :

$$1 - \frac{B_S^\# (1 - X_k)}{f_S(T,P) - B_S^\# X_k} = 0 \Rightarrow B_S^\#(T,P) = f_S(T,P)$$

I-144c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Com (I-144c) em (I-141h) :

$$B_S^\#(T, P) = f_S(T, P)$$

I-144c

$$\hat{f}_S \approx f_S(T, P) + B_S^\#(T, P)(X_S - 1) \quad \{ X_S \approx 1$$

I-141h

⇓

$$\hat{f}_S \approx f_S(T, P) + f_S(T, P)(X_S - 1) \quad \{ X_S \approx 1$$

⇓

$$\hat{f}_S \approx f_S(T, P)X_S \quad \{ X_S \approx 1$$

I-144d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Assim, em $X_k \approx 0$, $X_S \approx 1$, temos os comportamentos assintóticos :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T, P) X_k$$

$$\hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S$$

I-145a

Analogia em $X_k \approx 1$, $X_S \approx 0$, produz papéis trocados nas Eqs :

$$\hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k$$

$$\hat{f}_S \approx B_S(T, P) X_S$$

I-145b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Assim, em $X_k \approx 0$, $X_S \approx 1$, temos os comportamentos assintóticos :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T, P) X_k$$

$$\hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S$$

I-145a

Analogia em $X_k \approx 1$, $X_S \approx 0$, produz papéis trocados nas Eqs :

$$\hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k$$

$$\hat{f}_S \approx B_S(T, P) X_S$$

I-145b

Coeficientes $B_k(T, P)$, $B_S(T, P)$ são conhecidos como as Constantes de Henry, respectivamente, de k em S e de S em k :

$$B_k(T, P) = H_k^S(T, P) \rightarrow \text{Constante de Henry de } k \text{ em } S$$

$$B_S(T, P) = H_S^k(T, P) \rightarrow \text{Constante de Henry de } S \text{ em } k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Os comportamentos assintóticos são, portanto, escritos como :

Limite de Alta Diluição de k em S : $X_k \approx 0, X_S \approx 1$

$$X_S \approx 1 (X_k \approx 0) \Rightarrow \hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S, \hat{f}_k \approx H_k^S(T, P) X_k$$

I-146a

Limite de Alta Diluição de S em k : $X_S \approx 0, X_k \approx 1$

$$X_k \approx 1 (X_S \approx 0) \Rightarrow \hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k, \hat{f}_S \approx H_S^k(T, P) X_S$$

I-146b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Os comportamentos assintóticos são, portanto, escritos como :

Limite de Alta Diluição de k em S : $X_k \approx 0, X_S \approx 1$

$$X_S \approx 1 (X_k \approx 0) \Rightarrow \hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S, \hat{f}_k \approx H_k^S(T, P) X_k \quad \text{I-146a}$$

Regra de Lewis-Randall p/ S

Lei de Henry p/ k em S

Limite de Alta Diluição de S em k : $X_S \approx 0, X_k \approx 1$

$$X_k \approx 1 (X_S \approx 0) \Rightarrow \hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k, \hat{f}_S \approx H_S^k(T, P) X_S \quad \text{I-146b}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Os comportamentos assintóticos são, portanto, escritos como :

Limite de Alta Diluição de k em S : $X_k \approx 0, X_S \approx 1$

$$X_S \approx 1 (X_k \approx 0) \Rightarrow \hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S, \hat{f}_k \approx H_k^S(T, P) X_k$$

I-146a

Regra de Lewis-Randall p/ k

Lei de Henry p/ S em k

Limite de Alta Diluição de S em k : $X_S \approx 0, X_k \approx 1$

$$X_k \approx 1 (X_S \approx 0) \Rightarrow \hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k, \hat{f}_S \approx H_S^k(T, P) X_S$$

I-146b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

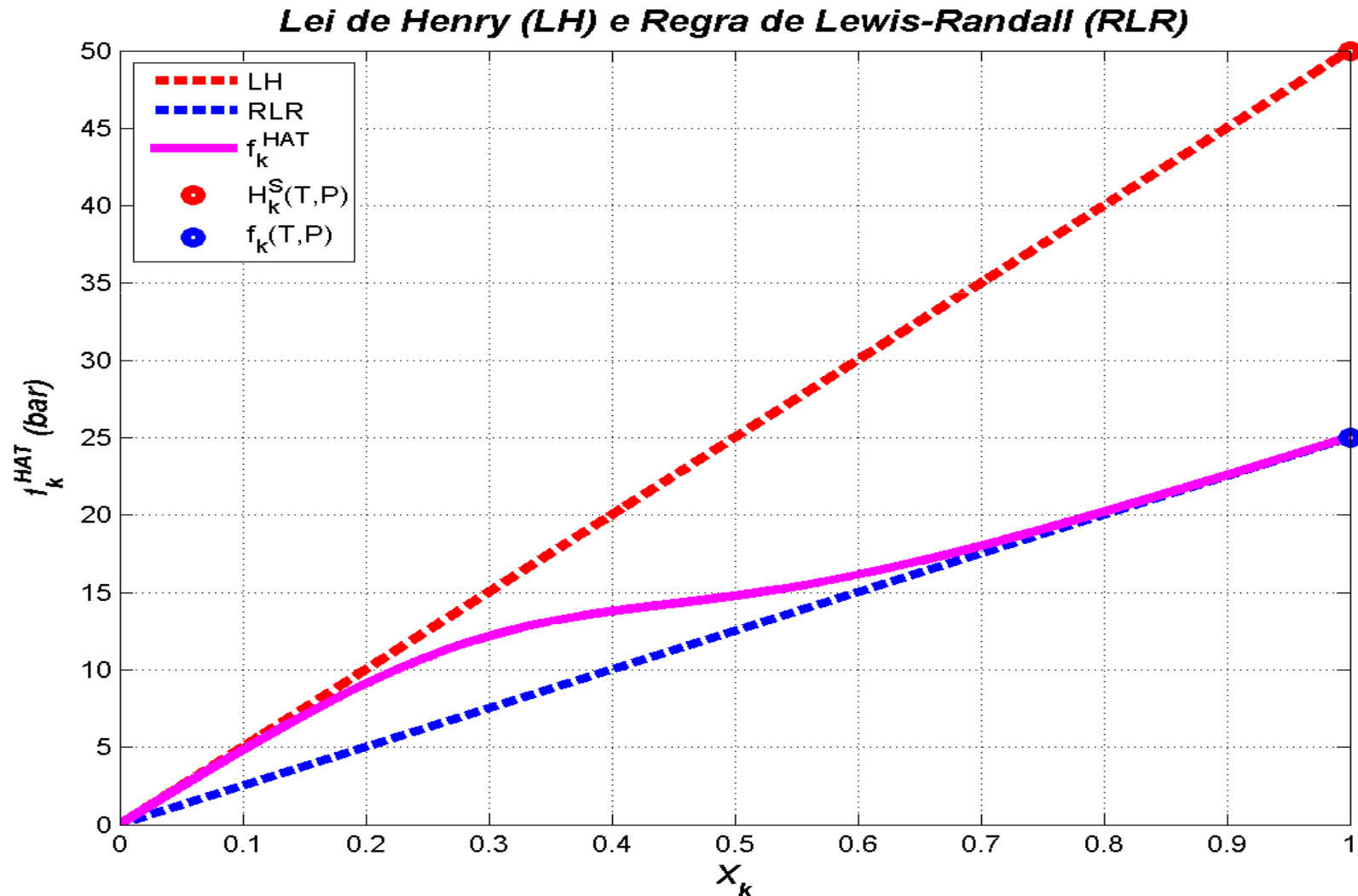
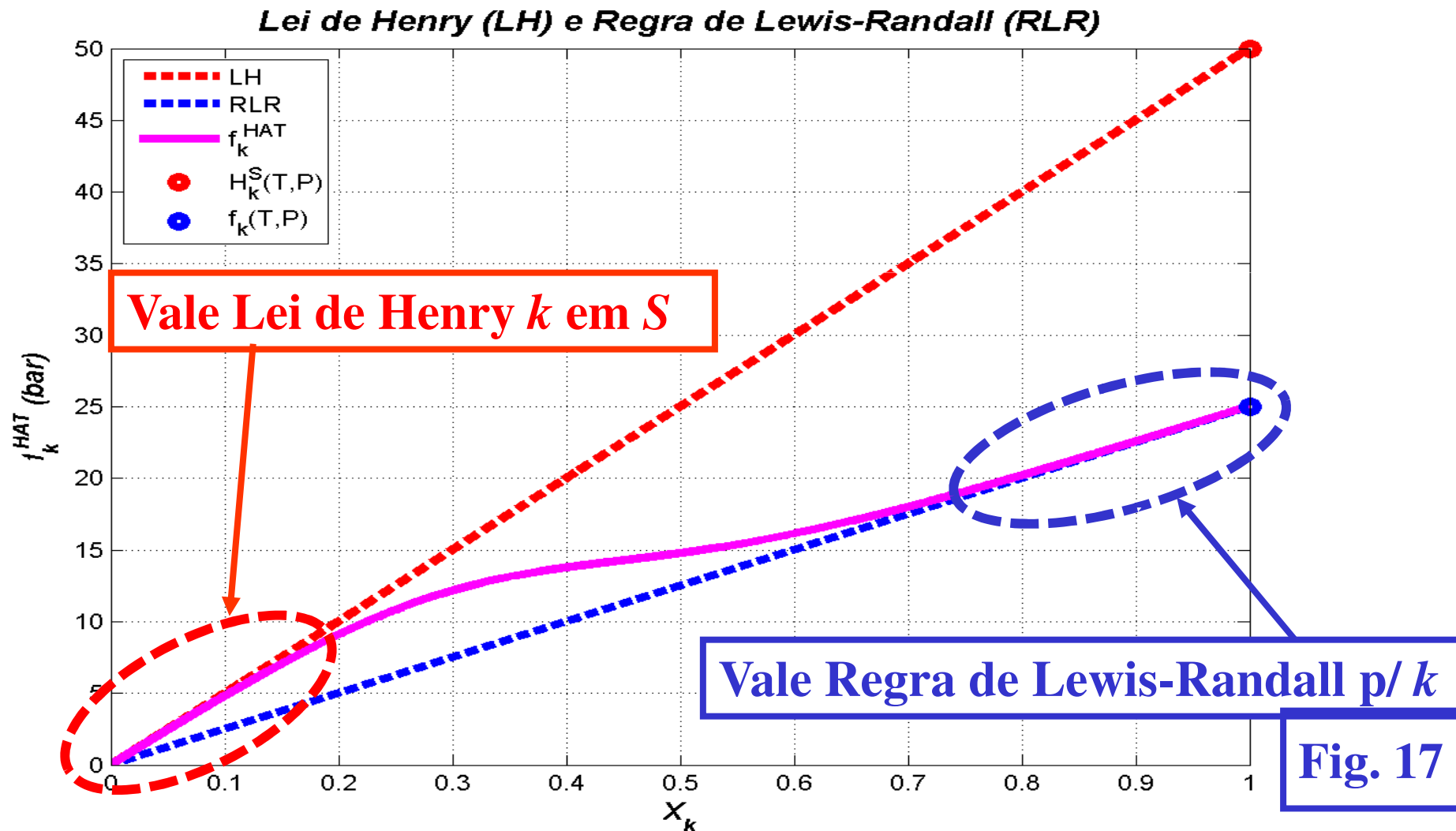


Fig. 16

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Lei de Henry (LH) e Regra de Lewis-Randall (RLR)

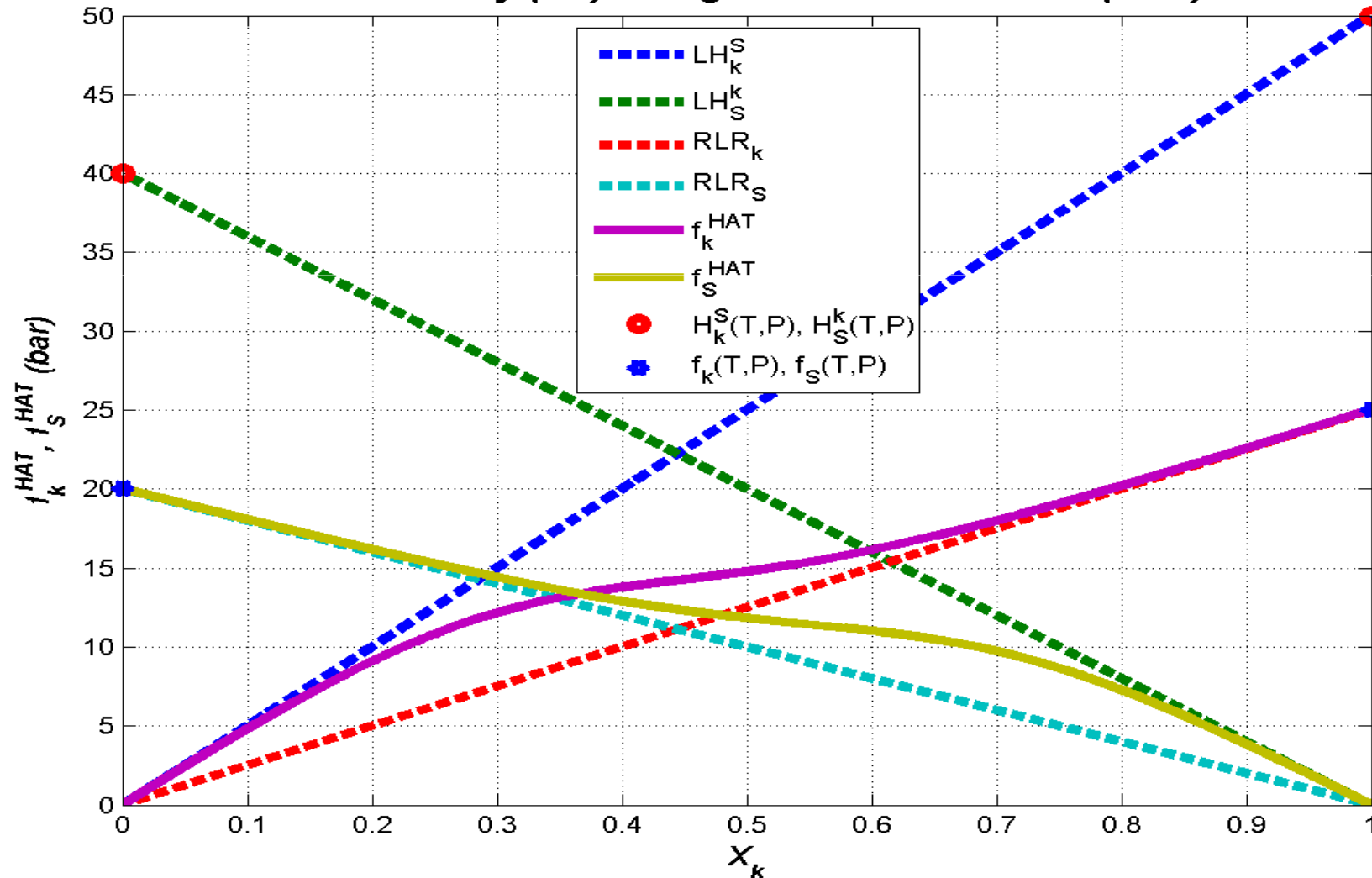


Fig. 18

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

Lei de Henry (LH) e Regra de Lewis-Randall (RLR)

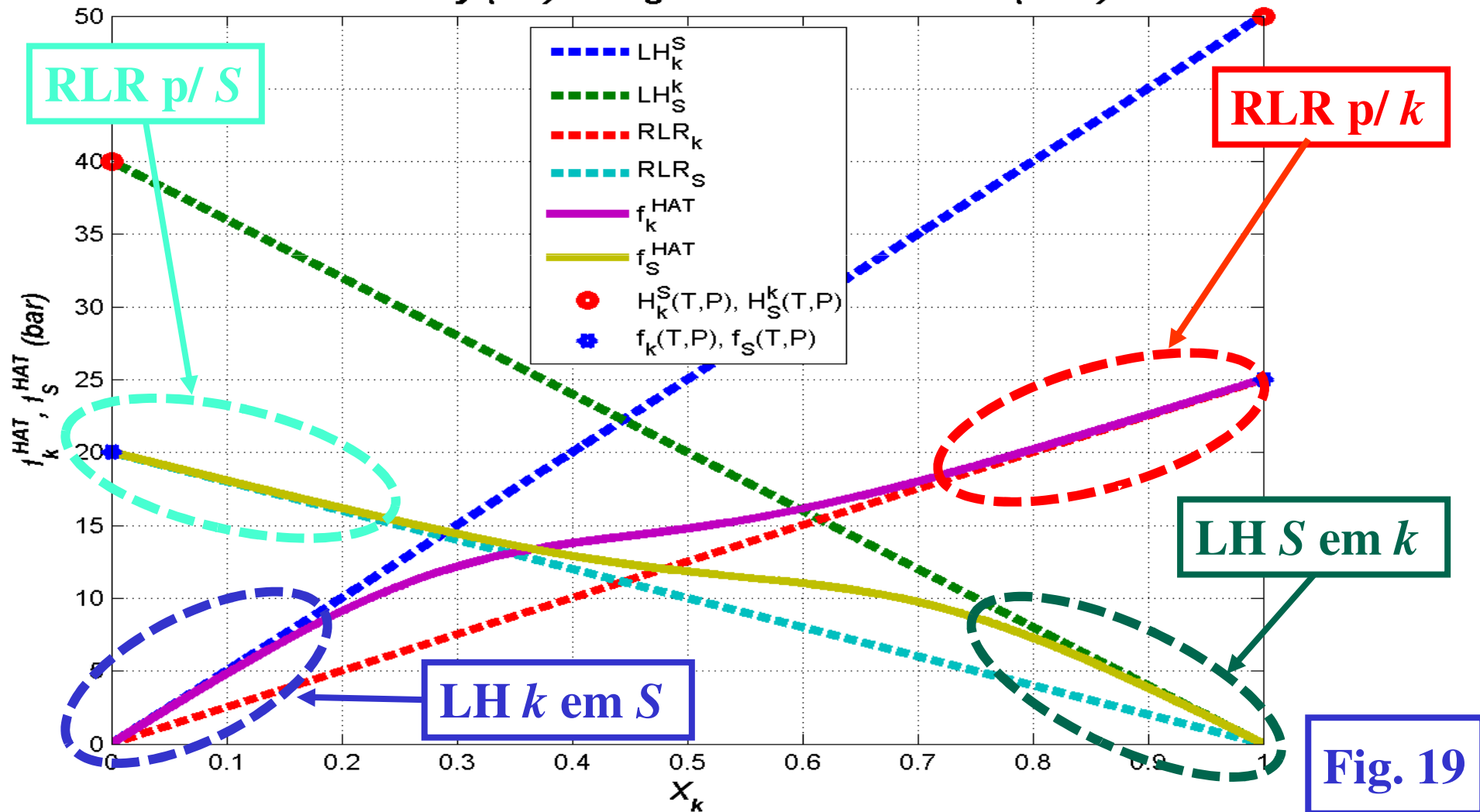
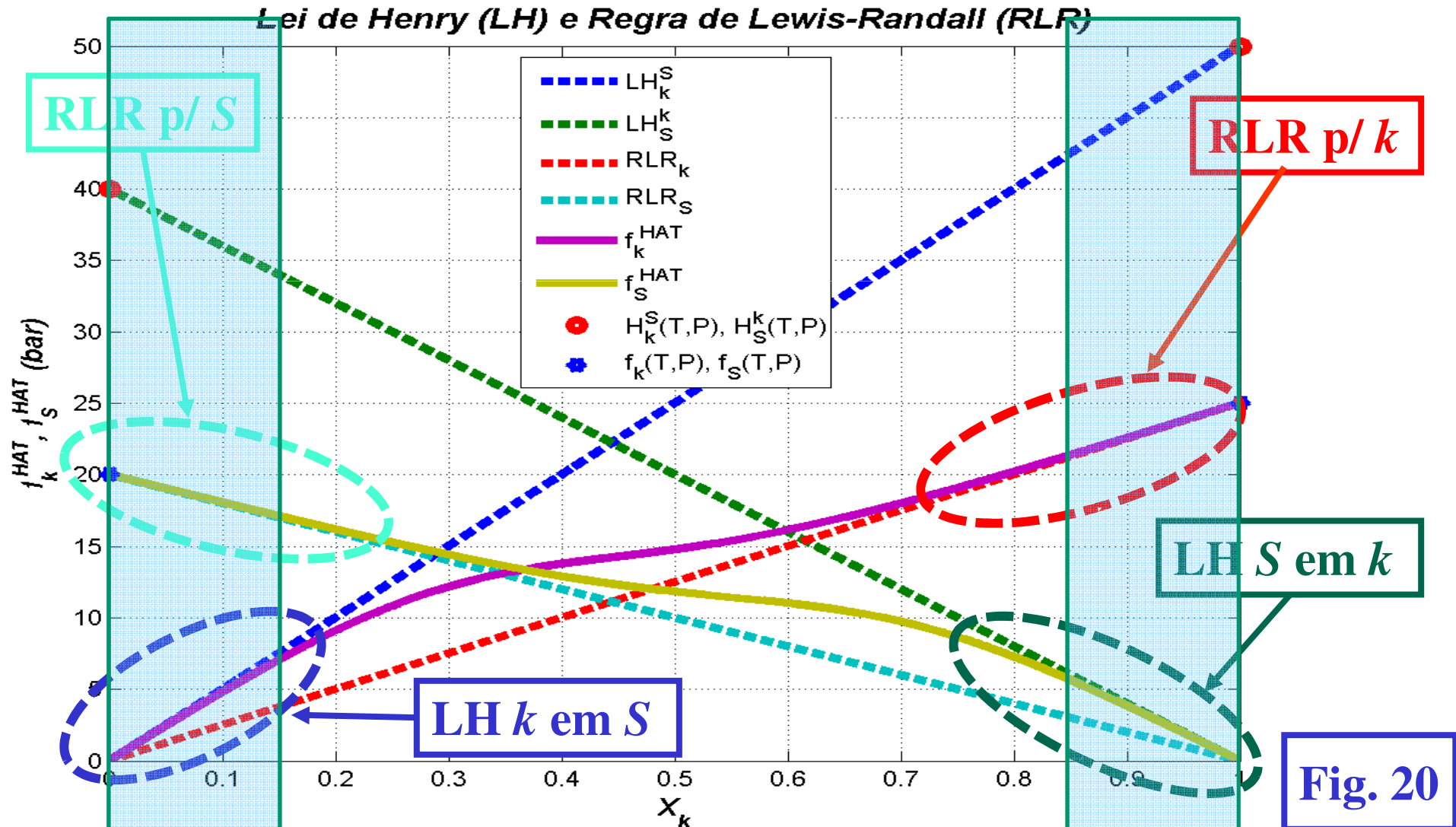


Fig. 19

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - ER

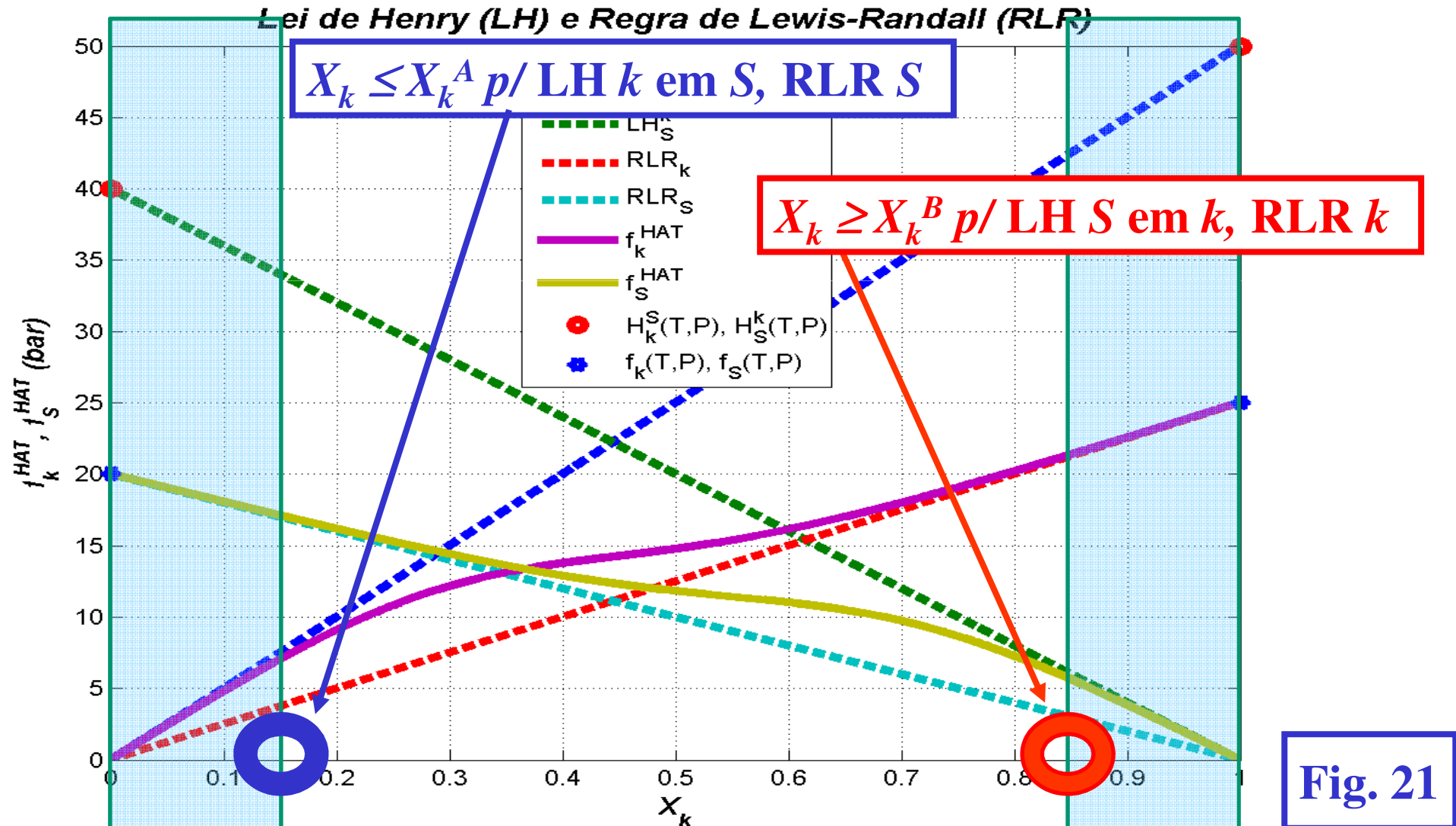


Fig. 21

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Os comportamentos assintóticos são, portanto, escritos como :

$$X_k \leq X_k^A \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx H_k^S(T, P) X_k \\ \hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S \end{cases}$$

RLR p/ S
LH p/ k em S

I-147a

$$X_k \geq X_k^B \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k \\ \hat{f}_S \approx H_S^k(T, P) X_S \end{cases}$$

RLR p/ k
LH p/ S em k

I-147b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

$$X_k \leq X_k^A \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx H_k^S(T, P) X_k \\ \hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S \end{cases}$$

Na região $X_k \leq X_k^A$ tem-se Sol. Ideal nesta mistura fazendo-se a escolha de *ERs* seguinte:

$$\left. \begin{aligned} f_k^o(T, P) &= H_k^S(T, P) \\ f_S^o(T, P) &= f_S(T, P) \end{aligned} \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

$$X_k \leq X_k^A \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx H_k^S(T, P) X_k \\ \hat{f}_S \approx f_S(T, P) X_S \end{cases}$$

Na região $X_k \leq X_k^A$ tem-se Sol. Ideal nesta mistura fazendo-se a escolha de *ERs* seguinte:

$$\left. \begin{array}{l} f_k^o(T, P) = H_k^S(T, P) \\ f_S^o(T, P) = f_S(T, P) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k = f_k^o(T, P) \cdot X_k \\ \hat{f}_S = f_S^o(T, P) \cdot X_S \end{cases}$$

Solução Ideal

$$\hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T, P) X_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

$$X_k \geq X_k^B \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k \\ \hat{f}_S \approx H_S^k(T, P) X_S \end{cases}$$

Na região $X_k \geq X_k^B$ tem-se Sol. Ideal nesta mistura fazendo-se, **desta vez**, a escolha de *ERs* seguinte:

$$\left. \begin{aligned} f_k^o(T, P) &= f_k(T, P) \\ f_S^o(T, P) &= H_S^k(T, P) \end{aligned} \right\}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

$$X_k \geq X_k^B \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx f_k(T, P) X_k \\ \hat{f}_S \approx H_S^k(T, P) X_S \end{cases}$$

Na região $X_k \geq X_k^B$ tem-se Sol. Ideal nesta mistura fazendo-se, **desta vez**, a escolha de *ERs* seguinte:

$$\left. \begin{array}{l} f_k^o(T, P) = f_k(T, P) \\ f_S^o(T, P) = H_S^k(T, P) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k = f_k^o(T, P) \cdot X_k \\ \hat{f}_S = f_S^o(T, P) \cdot X_S \end{cases}$$

Solução Ideal

$$\hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T, P) X_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Em resumo, eis os dois *ERs* mais utilizados :

$$f_k^o(T, P) = f_k(T, P)$$

ER de Componente **Puro Real**, na T, P da Mistura, atingido por Extrapolação da Regra de Lewis-Randall de k .
Designação : *ER RLR*

$$f_k^o(T, P) = H_k^S(T, P)$$

ER de Componente **Puro Hipotético**, na T, P da Mistura, atingido por Extrap. da Lei de Henry de k em S .
Designação : *ER LH*

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Em resumo, eis os dois *ERs* mais utilizados :

$$f_k^o(T, P) = f_k(T, P)$$

⇓

$$f_k^{o,RLR}(T, P) = f_k(T, P)$$

ER de Componente **Puro Real**, na T, P da Mistura, atingido por Extrapolação da Regra de Lewis-Randall de k .

Designação : *ER RLR*

$$f_k^o(T, P) = H_k^S(T, P)$$

⇓

$$f_k^{o,LH}(T, P) = H_k^S(T, P)$$

ER de Componente **Puro Hipotético**, na T, P da Mistura, atingido por Extrap. da Lei de Henry de k em S .

Designação : *ER LH*

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Regras para Seleção de *ERs* de Soluções em Fase L :

Componente Puro, na T, P da Mistura, em Fase Similar à da Mistura (e.g. Fase L, p/ Mistura L). $\rightarrow ER$ ***RLR*** (Puro **Real**)

Componente Puro, na T, P da Mistura, em Fase Distinta daquela da Mistura (e.g. Fase V, p/ Mistura L), mas aceita conversão à Fase da Mistura por Variação de P sob T *cte* (i.e. Componente **NÃO** Supercrítico). $\rightarrow ER$ ***RLR*** (Puro **Real**)

Componente Puro, na T, P da Mistura, **Supercrítico** em Fase Distinta daquela da Mistura (e.g. Fase V, p/ Mistura L).
 $\rightarrow ER$ ***LH*** com Solvente S na Mistura (ER Puro **Hipotético**)

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Uma outra opção de *ER* é usada para solutos sólidos ou iônicos em Soluções Diluídas. Corresponde à especificação de *ER* do Solute *k*, na *T,P* da Mistura, no **Estado Hipotético** de Espécie Pura com Fugacidade f_k^o dada pela Extrapolação da Lei de Henry de *k* em *S*, até 1 Molal de Concentração. Sendo m_k e m_S respectivamente, a Molalidade de *k* e o Número de Moles de *S* em 1000g , tem-se (sendo, p/ sols até 1 Molal, $m_k \ll m_S$) :

$$\hat{f}_k^{LH,S} = H_k^S(T,P) \cdot X_k = H_k^S(T,P) \frac{m_k}{m_k + m_S} \cong H_k^S(T,P) \frac{m_k}{m_S}$$

I-148a

Em *T,P* da Mistura, Extrapolando-se (I-148a) a 1 Molal ($m_k = 1$):

$$f_k^o(T,P) = \frac{H_k^S(T,P)}{m_S}$$

I-148b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

ER do Solute k , na T, P da Mistura, no **Estado Hipotético de Espécie Pura** com Fugacidade f_k^o via Extrapolação da Lei de Henry de k em S , até 1 Molal (Designação *ER Aq*)

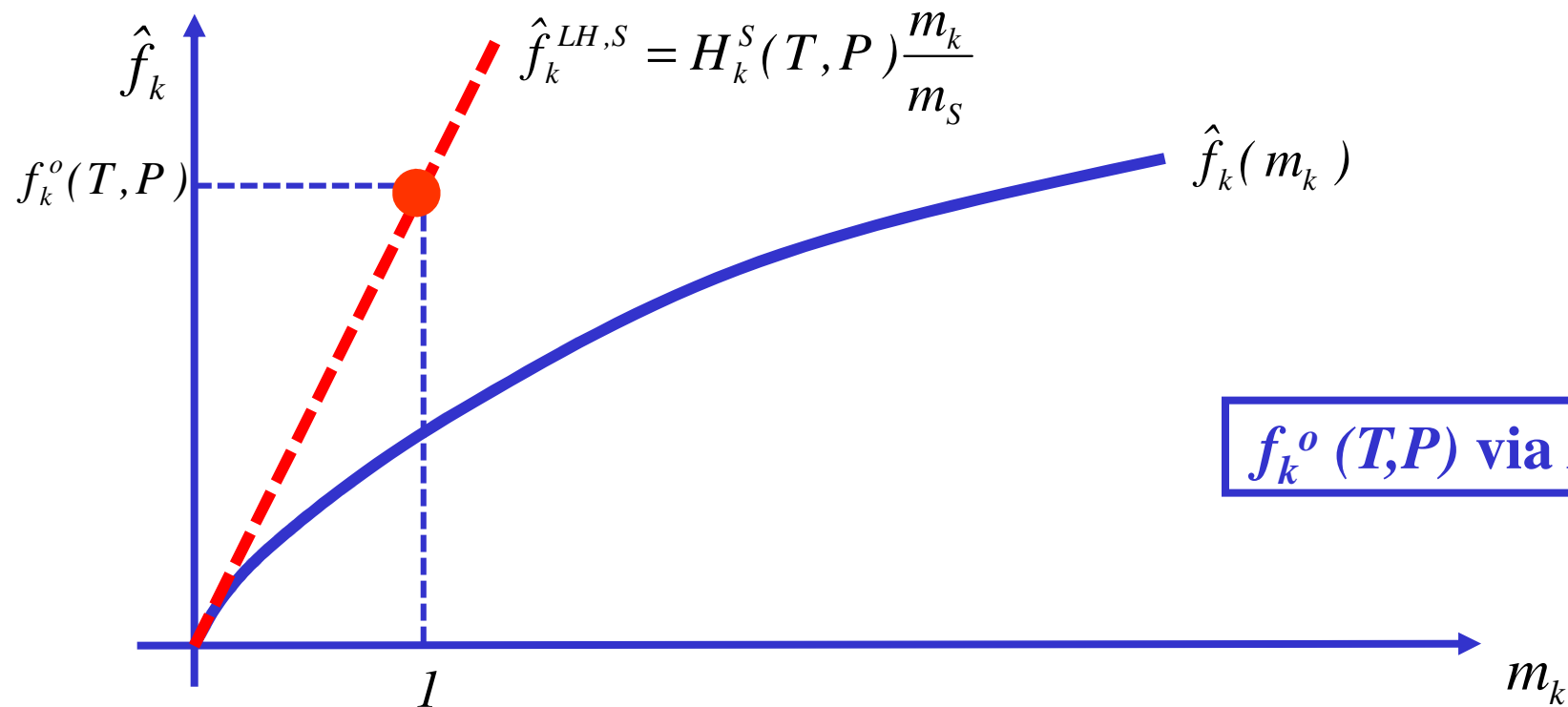


Fig. 22

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

Exemplo 1 : Soluções Aquosas de Álcoois, Cetonas, Éteres etc
→ *ER RLR* para todos

Exemplo 2 : Soluções Líquidas de Gases Supercríticos
→ *ER RLR* para Condensáveis
→ *ER LH (Solventes da Sol.)* para Supercríticos

Exemplo 3 : Soluções Aquosas de Sólidos Iônicos
→ *ER RLR* para Condensáveis (H₂O)
→ *ER Aq (I-148b)* para Sólidos

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

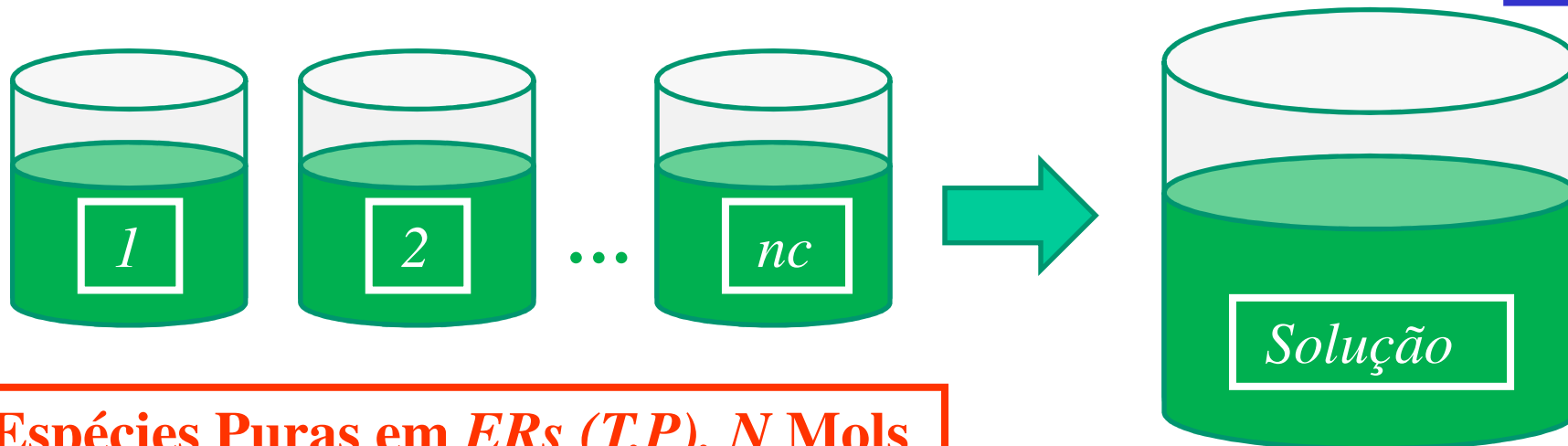
A Propriedade M de Excesso, M^E , é a Diferença entre M^M , a Propriedade de Mistura, e a mesma em Sol. Ideal, $M^{M,ID}$, nos mesmos T, P, \underline{N} e ERs :

$$M^E(T, P, \underline{N}) \equiv M^M(T, P, \underline{N}) - M^{M,ID}(T, P, \underline{N})$$

$$M^E(T, P, \underline{N}) \equiv M(T, P, \underline{N}) - M^\circ(T, P, \underline{N}) - (M^{ID}(T, P, \underline{N}) - M^\circ(T, P, \underline{N}))$$

$$M^E(T, P, \underline{N}) \equiv M(T, P, \underline{N}) - M^{ID}(T, P, \underline{N})$$

I-149



Espécies Puras em ERs (T, P), \underline{N} Mols

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

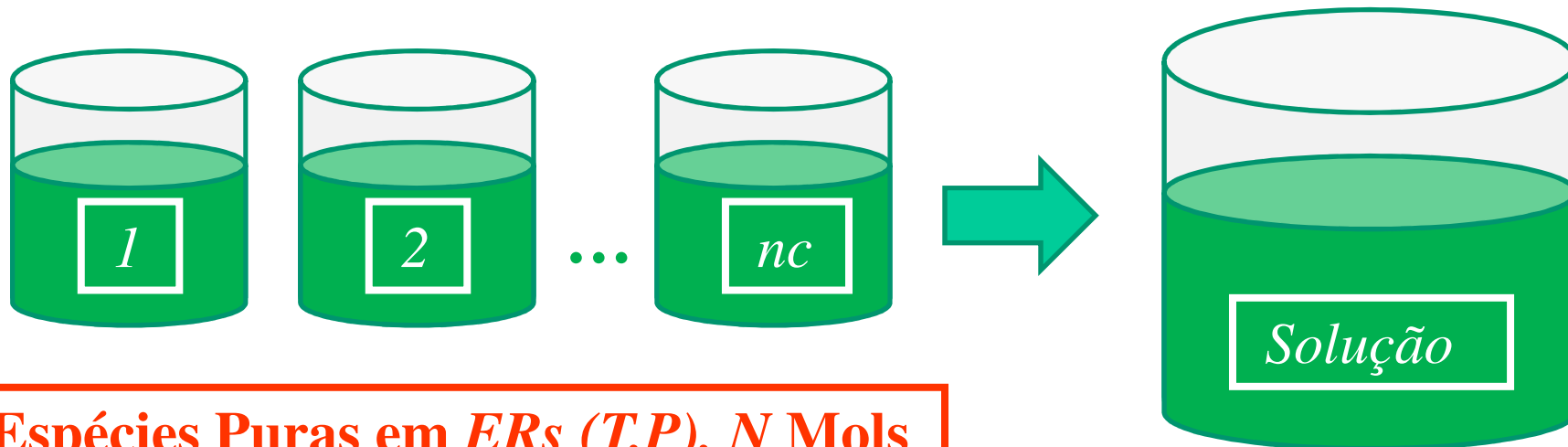
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Para Soluções Ideais, TODAS as Propriedades M de Excesso, M^E , Valem ZERO.

$$M^{E,ID}(T, P, \underline{N}) = M^{M,ID}(T, P, \underline{N}) - M^{M,ID}(T, P, \underline{N})$$

$$M^{E,ID}(T, P, \underline{N}) = 0$$



Espécies Puras em ERs (T, P), \underline{N} Mols

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Escrevendo a Propriedade G/RT de Excesso, G^E/RT :

$$\frac{G^E(T, P, \underline{N})}{RT} \equiv \frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^{M, ID}(T, P, \underline{N})}{RT}$$

I-150

⇓

⇓

⇓

Com Operador PPM $\equiv \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$

$$\frac{\bar{G}_k^E(T, P, \underline{N})}{RT} \equiv \frac{\mu_k^M(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{\mu_k^{M, ID}(T, P, \underline{N})}{RT}$$

⇓

⇓

⇓

Com $\frac{\mu_k^M}{RT} = \ln \hat{a}_k$

$$\frac{\bar{G}_k^E(T, P, \underline{N})}{RT} = \frac{\mu_k^E}{RT} = \ln \hat{a}_k - \ln \hat{a}_k^{ID}$$

$$\frac{\mu_k^E}{RT} = \ln(\hat{a}_k / X_k)$$

I-151

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Define-se o Coeficiente de Atividade da Espécie k via :

$$\hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{\hat{a}_k^{ID}} \Rightarrow \hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{X_k} \quad \text{I-152a}$$

Assim, com (I-151) e (I-152), tem-se :

$$\frac{\mu_k^E}{RT} = \ln(\hat{a}_k / X_k) \Rightarrow \frac{\mu_k^E}{RT} = \ln \hat{\gamma}_k \quad \text{I-152b}$$

Com a Definição de Atividade, (I-121), e (I-152), vem :

$$\hat{a}_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \hat{\gamma}_k X_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \hat{f}_k = f_k^o \hat{\gamma}_k X_k \quad \text{I-152c}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Define-se o Coeficiente de Atividade da Espécie k via :

$$\hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{\hat{a}_k^{ID}} \Rightarrow \hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{X_k}$$

Soluções Ideais

$$\hat{\gamma}_k^{ID} = 1$$

I-152a

Assim, com (I-151) e (I-152), tem-se :

$$\frac{\mu_k^E}{RT} = \ln(\hat{a}_k / X_k) \Rightarrow \frac{\mu_k^E}{RT} = \ln \hat{\gamma}_k$$

Soluções Ideais

$$\mu_k^{E,ID} / RT = 0$$

I-152b

Com a Definição de Atividade, (I-121), e (I-152), vem :

$$\hat{a}_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \hat{\gamma}_k X_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \hat{f}_k = f_k^o \hat{\gamma}_k X_k$$

Soluções Ideais

$$\hat{f}_k^{ID} = f_k^o X_k$$

I-152c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Coeficiente de Atividade da Espécie k e Relação com G^E/RT e G^E como Propriedade Parcial Molar :

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}} = \frac{\mu_k^E}{RT} = \ln \hat{\gamma}_k$$

I-152b

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}} = \mu_k^E = RT \ln \hat{\gamma}_k$$

I-152d

Com Relação de Euler :

$$G^E / RT = \sum_k^{nc} N_k \frac{\mu_k^E}{RT} \Rightarrow$$

$$G^E / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\gamma}_k$$

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} X_k \ln \hat{\gamma}_k$$

I-153

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Para Soluções Ideais, TODAS as Propriedades M de Excesso, M^E , Valem ZERO.

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}} = \frac{\mu_k^E}{RT} = \ln \hat{\gamma}_k$$

Soluções Ideais

I-152b

$$G^{E,ID} / RT = 0$$

$$\hat{\gamma}_k^{ID} = 1$$

I-152d

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}} = \mu_k^E = RT \ln \hat{\gamma}_k$$

Com Relação de Euler :

$$G^E / RT = \sum_k^{nc} N_k \frac{\mu_k^E}{RT} \Rightarrow$$

$$G^E / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\gamma}_k$$

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} X_k \ln \hat{\gamma}_k$$

I-153

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Derivadas de G/RT de Excesso, G^E/RT , com (I-128) :

$$\frac{G^E(T, P, \underline{N})}{RT} \equiv \frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^{M, ID}(T, P, \underline{N})}{RT}$$

I-150

$$\begin{array}{ccc} \Downarrow & & \Downarrow \\ \frac{-H^E}{RT^2} & \equiv & \frac{-H^M}{RT^2} - \frac{-H^{M, ID}}{RT^2} \end{array}$$

Com Operador $\equiv \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = - \frac{H^E}{RT^2}$$

I-155a

$$\left(\frac{\partial G_N^E / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{X}} = - \frac{H_N^E}{RT^2}$$

I-155b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Derivadas de G/RT de Excesso, G^E/RT , com (I-128) :

$$\frac{G^E(T, P, \underline{N})}{RT} \equiv \frac{G^M(T, P, \underline{N})}{RT} - \frac{G^{M, ID}(T, P, \underline{N})}{RT}$$

I-150

⇓

$$\frac{V^E}{RT}$$

⇓

$$\frac{V^M}{RT}$$

⇓

$$\frac{V^{M, ID}}{RT}$$

Com Operador $\equiv \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{V^E}{RT}$$

I-156a

$$\left(\frac{\partial G_N^E / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{X}} = \frac{V_N^E}{RT}$$

I-156b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Derivadas de G de Excesso, G^E , com (I-128) :

$$G^E(T, P, \underline{N}) \equiv G^M(T, P, \underline{N}) - G^{M, ID}(T, P, \underline{N})$$

I-150

⇓

⇓

⇓

Com Operador $\equiv \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{T, \underline{N}}$

$$-S^E \equiv -S^M - (-)S^{M, ID}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -S^E$$

I-157a

$$\left(\frac{\partial G_N^E}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -S_N^E$$

I-157b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Derivadas de G de Excesso, G^E , com (I-128) :

$$G^E(T, P, \underline{N}) \equiv G^M(T, P, \underline{N}) - G^{M, ID}(T, P, \underline{N})$$

I-150

⇓

⇓

⇓

Com Operador $\equiv \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}$

$$V^E \equiv V^M - V^{M, ID}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = V^E$$

I-158a

$$\left(\frac{\partial G_N^E}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = V_N^E$$

I-158b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Com (I-155), (I-156), (I-152), a Diferencial Completa de G^E / RT

$$d(G^E / RT) = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} \ln \hat{\gamma}_k \cdot dN_k$$

I-159

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = -\frac{H^E}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \frac{V^E}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \ln \hat{\gamma}_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Com (I-157), (I-158), (I-152), a Diferencial Completa de G^E

$$dG^E = -S^E dT + V^E dP + \sum_k^{nc} RT \ln \hat{\gamma}_k \cdot dN_k$$

I-160

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, N} = -S^E$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T, N} = V^E$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = RT \ln \hat{\gamma}_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Por (I-57) seguem-se as várias Eq. Gibbs-Duhem $p/ M = G^E / RT$

$$\frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161a

$\Downarrow \div N$

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT - \frac{V_N^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161b

$\Downarrow T, P \text{ const.}$

$$\sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Por (I-57) seguem-se as várias Eq. Gibbs-Duhem p/ $M = G^E$

$$S^E dT - V^E dP + \sum_k^{nc} N_k d(RT \ln \hat{\gamma}_k) = 0$$

I-162a

$\Downarrow \div N$

$$S_N^E dT - V_N^E dP + \sum_k^{nc} X_k d(RT \ln \hat{\gamma}_k) = 0$$

I-162b

$\Downarrow T, P \text{ const.}$

$$\sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-162c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Dados os vários formatos possíveis em Teoria de Soluções, daremos preferência a *Modelos de Solução* na forma G^E / RT

$$G^E / RT = \sum_k^{nc} N_k \ln \hat{\gamma}_k$$

I-163a

$$\left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}} = \frac{\mu_k^E}{RT} = \ln \hat{\gamma}_k$$

I-163b

$$d(G^E / RT) = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} \ln \hat{\gamma}_k \cdot dN_k$$

I-163c

$$\frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0 \quad T, P \text{ const.}$$

I-163d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

As várias diferenciais do Coeficiente de Atividade podem ser geradas com Eq. (I-52) via $M = G^E$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{M}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

$$\left(\frac{\partial \mu_k^E / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k^E / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_k^E}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \right)_{T, P, N_{j \neq k}}$$



$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial (-) \overline{H}_k^E / RT^2}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = - \frac{\overline{H}_k^E}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}_k}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}} = \left(\frac{\partial \overline{V}_k^E / RT}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = \frac{\overline{V}_k^E}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial RT \ln \hat{\gamma}_k}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} = \left(\frac{\partial (-) \overline{S}_k^E}{\partial N_k} \right)_{T, P, N_{j \neq k}} = - \overline{S}_k^E$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Assim como ocorre com a função Atividade e com G^M/RT , também os Coeficientes de Atividade e a própria G^E/RT serão sensíveis aos Estados de Referência (ER) escolhidos com seus valores de Fugacidade $f_k^o(T,P)$.

$$\hat{a}_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o(T,P)} = \hat{\gamma}_k X_k \Rightarrow \hat{\gamma}_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o(T,P) X_k}$$

Uma **Boa Escolha** de ERs coloca Coef. de Atividade próximos a 1 (i.e. a Solução aproxima-se da condição de uma Solução Ideal), e $G^E/RT \approx 0$. Dada a sensibilidade dos Coef. de Atividade aos ERs , às vezes usa-se sobrescrito nestas funções indicando o ER *em uso*. Cada tipo de ER utilizado, traz implicações no comportamento do respectivo Coef. de Atividade, conforme visto a seguir.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

ER : RLR

$$f_k^o(T, P) = f_k^L(T, P)$$

I-164a

**Coef. de
Atividade
RLR**

$$\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{f}_k}{f_k^L(T, P) X_k} \Rightarrow$$

$$\hat{f}_k = f_k^L(T, P) \cdot \hat{\gamma}_k^{RLR} \cdot X_k$$

I-164b

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1$$

I-164c

$$X_k \rightarrow 1$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \lim_{X_k \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_k}{f_k^L(T, P) X_k} = 1 \Rightarrow$$

$$\lim_{\substack{X_S \rightarrow 1 \\ (X_k \rightarrow 0)}} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \lim_{\substack{X_S \rightarrow 1 \\ (X_k \rightarrow 0)}} \frac{\hat{f}_k}{f_k^L(T, P) X_k} = \frac{H_k^S(T, P)}{f_k^L(T, P)}$$

$$\lim_{X_S \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \hat{\gamma}_k^{\infty, S}(T, P) = \frac{H_k^S(T, P)}{f_k^L(T, P)}$$

I-164d

$$H_k^S(T, P) = f_k^L(T, P) \cdot \hat{\gamma}_k^{\infty, S}(T, P)$$

I-164e

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

ER : LH

$$f_k^o(T, P) = H_k^S(T, P) \quad \text{I-165a}$$

**Coef. de
Atividade
LH**

$$\hat{\gamma}_k^{LH} = \frac{\hat{f}_k}{H_k^S(T, P) X_k} \Rightarrow \hat{f}_k = H_k^S(T, P) \cdot \hat{\gamma}_k^{LH} \cdot X_k \quad \text{I-165b}$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = \lim_{X_k \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_k}{H_k^S(T, P) X_k} = \frac{f_k^L(T, P)}{H_k^S(T, P)} \Rightarrow \lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = \frac{f_k^L(T, P)}{H_k^S(T, P)} \neq 1 \quad \text{I-165c}$$

$$\lim_{\substack{X_S \rightarrow 1 \\ (X_k \rightarrow 0)}} \hat{\gamma}_k^{LH} = \lim_{\substack{X_S \rightarrow 1 \\ (X_k \rightarrow 0)}} \frac{\hat{f}_k}{H_k^S(T, P) X_k} = 1 \Rightarrow \lim_{X_S \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = 1 \quad \text{I-165d}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

ER : Aq

**Coef. de
Atividade
Aq**

$$f_k^o(T, P) = H_k^S(T, P) / m_S$$

I-166a

$$\hat{\gamma}_k^{Aq} = \frac{\hat{f}_k}{\frac{H_k^S(T, P)}{m_S} m_k} \Rightarrow \hat{f}_k = \frac{H_k^S(T, P)}{m_S} \cdot \hat{\gamma}_k^{Aq} \cdot m_k$$

I-166b

I-166c

$$\lim_{m_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \lim_{m_k \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_k}{\frac{H_k^S(T, P)}{m_S} m_k} = \frac{\hat{f}_k(T, P, 1M)}{H_k^S(T, P) / m_S} \Rightarrow$$

$$\lim_{m_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \frac{\hat{f}_k(T, P, 1M)}{H_k^S(T, P) / m_S} \neq 1$$

$$\lim_{X_S \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \lim_{X_S \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_k}{\frac{H_k^S(T, P)}{m_S} m_k} = 1 \Rightarrow$$

($m_k \rightarrow 0$) $X_S \rightarrow 1$
($m_k \rightarrow 0$)

$$\lim_{X_S \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = 1$$

I-166d

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Os diversos tipos de Coeficientes de Atividade, definidos pelas possíveis escolhas de ER , podem ser convertidos mutuamente igualando-se, para os casos de interesse, as expressões da Fugacidade da Espécie k em Mistura.

Exemplo 1

Conversão $\hat{\gamma}_k^{RLR} \rightarrow \hat{\gamma}_k^{LH}$

$$\left. \begin{aligned} \hat{f}_k &= f_k^L(T, P) \hat{\gamma}_k^{RLR} X_k \\ \hat{f}_k &= H_k^S(T, P) \hat{\gamma}_k^{LH} X_k \end{aligned} \right\} \Rightarrow f_k^L(T, P) \hat{\gamma}_k^{RLR} X_k = H_k^S(T, P) \hat{\gamma}_k^{LH} X_k$$

$$\hat{\gamma}_k^{LH} = \hat{\gamma}_k^{RLR} \left(\frac{f_k^L(T, P)}{H_k^S(T, P)} \right) = \hat{\gamma}_k^{RLR} / \hat{\gamma}_k^{\infty, S}(T, P)$$

I-167

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Os diversos tipos de Coeficientes de Atividade, definidos pelas possíveis escolhas de ER , podem ser convertidos mutuamente igualando-se, para os casos de interesse, as expressões da Fugacidade da Espécie k em Mistura.

Exemplo 2

Conversão $\hat{\gamma}_k^{RLR} \rightarrow \hat{\gamma}_k^{Aq}$

$$\left. \begin{aligned} \hat{f}_k &= f_k^L(T, P) \hat{\gamma}_k^{RLR} X_k \\ \hat{f}_k &= \frac{H_k^S(T, P)}{m_S} \hat{\gamma}_k^{Aq} m_k \end{aligned} \right\} \Rightarrow f_k^L(T, P) \hat{\gamma}_k^{RLR} X_k = \frac{H_k^S(T, P)}{m_S} \hat{\gamma}_k^{Aq} m_k$$

$$\hat{\gamma}_k^{Aq} = \hat{\gamma}_k^{RLR} \left(\frac{f_k^L(T, P)}{H_k^S(T, P)} \right) \frac{X_k m_S}{m_k} = \left(\frac{\hat{\gamma}_k^{RLR}}{\hat{\gamma}_k^{\infty, S}(T, P)} \right) \frac{X_k m_S}{m_k}$$

I-168

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Normalização : Condição em que um Coeficientes de Atividade atinge o valor 1.

Coef. de Atividade *RLR*

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1$$

$$\lim_{X_{j \neq k} \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} \neq 1$$

I-169

**Coef. de Atividade *LH*
Solvente *S***

$$\lim_{X_S \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = 1$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = \frac{f_k^L(T, P)}{H_k^S(T, P)} \neq 1$$

**Coef. de Atividade *Aq*
Solvente *S***

$$\lim_{X_S \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = 1$$

$$\lim_{m_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \frac{\hat{f}_k(T, P, 1M)}{H_k^S(T, P) / m_S} \neq 1$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Efeito da **Normalização** sobre G^E / RT

Todos Componentes com *ER RLR* i.e. Todos Coef. Atividade *RLR*

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR}$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1, \quad \lim_{X_k \rightarrow 0} \hat{\gamma}_k^{RLR} \neq 1$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} G_N^E / RT = \lim_{X_k \rightarrow 1} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} = 0 \quad (k = 1 \dots nc)$$

$$X_k \rightarrow 1 \quad X_k \rightarrow 1$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} G_N^E / RT = 0 \quad (k = 1 \dots nc)$$

$$X_k \rightarrow 1$$

I-170

Normalização Simétrica

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Efeito da **Normalização** sobre G^E / RT

Espécies $k=1...nb$ com *ER RLR*; Espécies $j=nb+1 ... nc$ com *ER LH*
 S_j é o Solvente da Espécie j usando *ER RLR*

$$G_N^E / RT = \sum_{k=1}^{nb} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} + \sum_{j=nb+1}^{nc} X_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH, S_j} \quad \lim_{X_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1 \quad , \quad \lim_{X_{S_j} \rightarrow 1} \hat{\gamma}_j^{LH, S_j} = 1$$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} G_N^E / RT = \lim_{X_k \rightarrow 1} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} = 0$$

$(k \leq nb) \quad (k \leq nb)$

$$\lim_{X_k \rightarrow 1} G_N^E / RT = 0 \quad (k = 1...nb)$$

I-171

$$\lim_{X_j \rightarrow 1} G_N^E / RT = \lim_{X_j \rightarrow 1} X_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH, S_j} \neq 0$$

$(j > nb) \quad (j > nb)$

$$\lim_{X_j \rightarrow 1} G_N^E / RT \neq 0 \quad (j = nb + 1...nc)$$

Normalização Assimétrica

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

Efeito da **Normalização** sobre G^E / RT

Todos Componentes com *ER RLR* determina **Normalização Simétrica** pois $G^E / RT = 0$ em **Todas as Extremidades** do Domínio Composicional ($X_k = 1, k = 1 \dots nc$)

Espécies $k=1 \dots nb$ com *ER RLR*;

Espécies $j=nb+1 \dots nc$ com *ER LH*

S_j é o Solvente da Espécie j usando *ER RLR*, determina

Normalização Assimétrica pois $G^E / RT = 0$ **Apenas nas Extremidades** do Domínio Composicional relativas às Espécies *RLR* ($X_k = 1, k = 1 \dots nb$)

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com $EOS PR, ER : RLR$

Ao utilizar EOS para G^E/RT , e G^M/RT com todos $ER RLR$, os Coeficientes de Atividade RLR podem ser calculados via Coeficientes de Fugacidade, como abaixo. Em seguida tira-se G^E/RT via Euler e, a seguir, G^M/RT com $G^E/RT + G^{M,ID}/RT$

$$\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{f}_k}{f_k(T, P) Y_k} = \frac{P \cdot Y_k \cdot \hat{\phi}_k}{P \cdot \phi_k(T, P) Y_k} \Rightarrow \hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{\phi}_k(T, P, Y)}{\phi_k(T, P)} \quad \text{I-172a}$$

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} \Rightarrow G_N^E / RT = \sum_k^{nc} Y_k \ln \left(\frac{\hat{\phi}_k}{\phi_k} \right) \quad \text{I-172b}$$

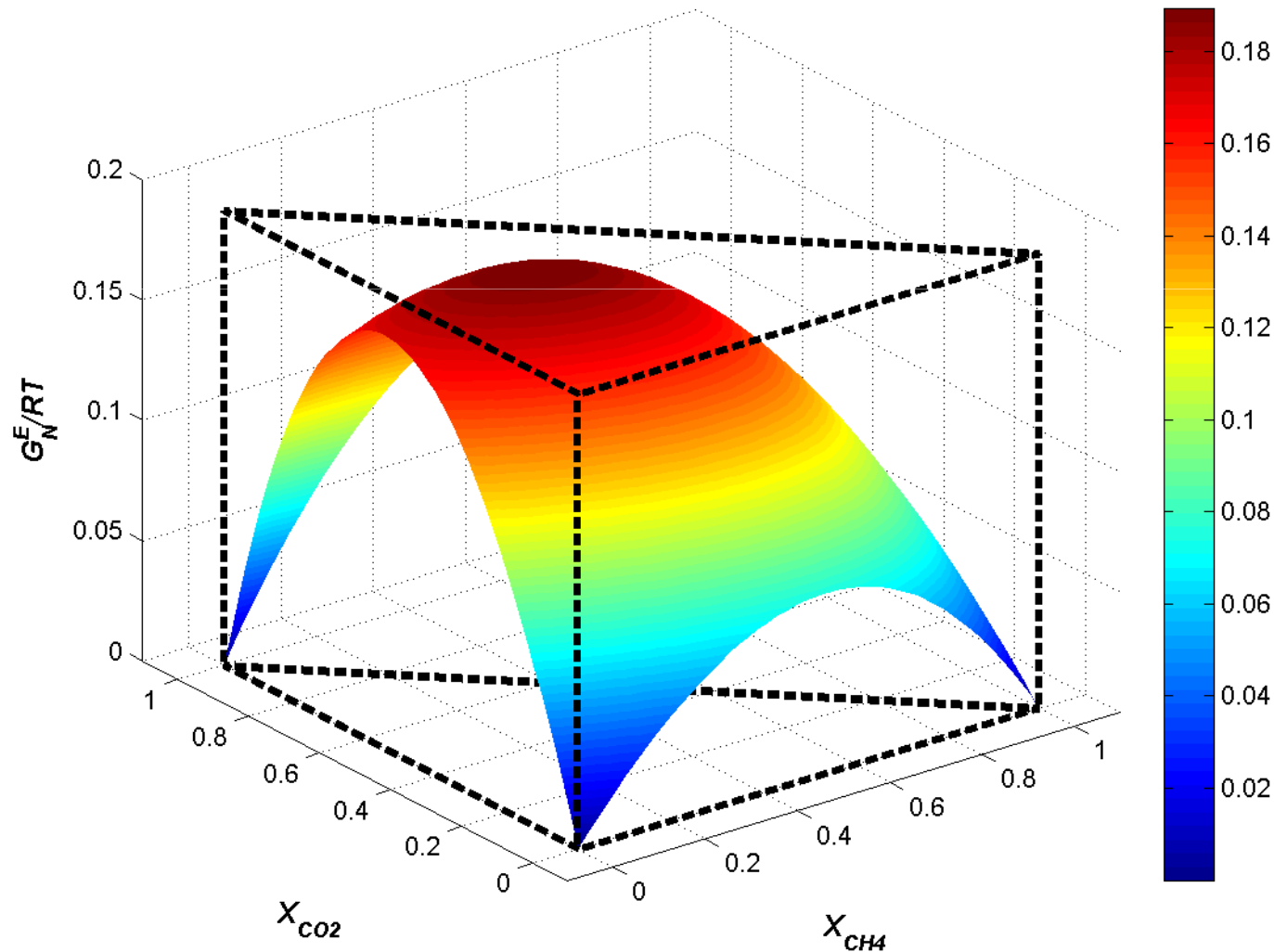
$$G_N^M / RT = G_N^{M, ID} / RT + G_N^E / RT \Rightarrow G_N^M / RT = \sum_k^{nc} Y_k \ln \left(\frac{\hat{\phi}_k Y_k}{\phi_k} \right) \quad \text{I-172c}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

G_N^E/RT CH₄/CO₂/C₂H₆ [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.1$][Nor.Sim.]

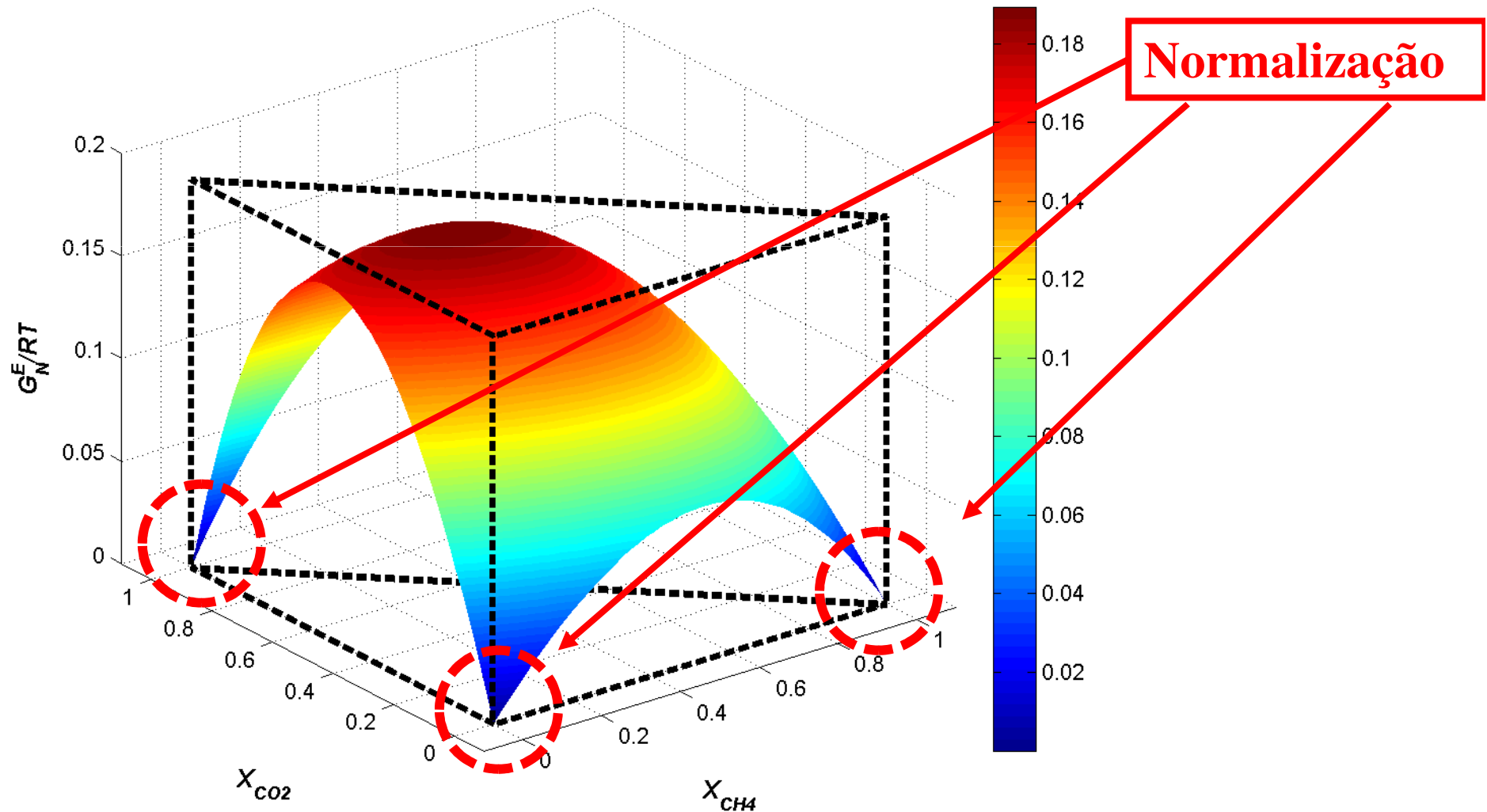


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

G_N^E/RT CH₄/CO₂/C₂H₆ [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.1$][Nor.Sim.]

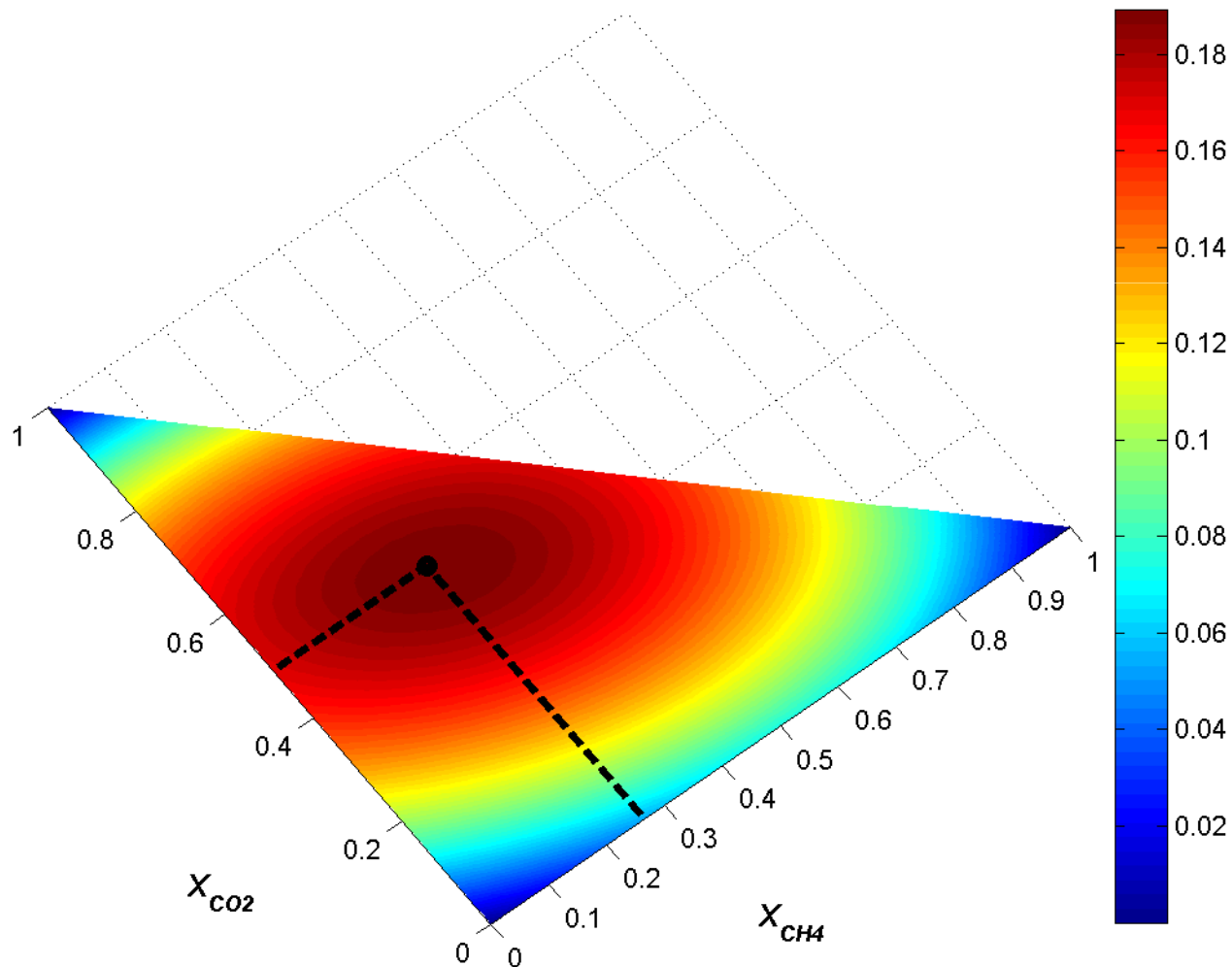


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

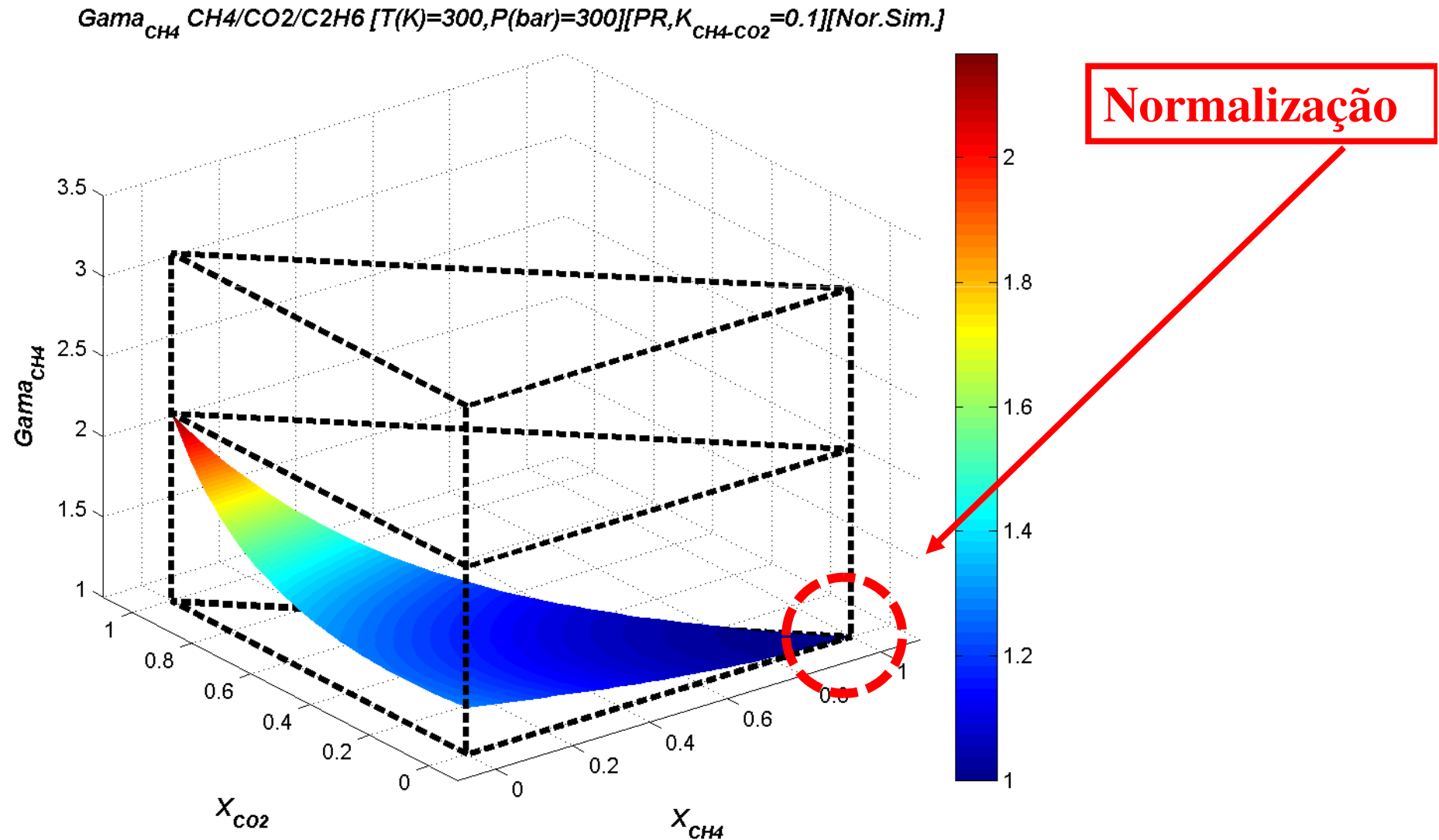
G_N^E/RT CH₄/CO₂/C₂H₆ [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.1$][Nor.Sim.]



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

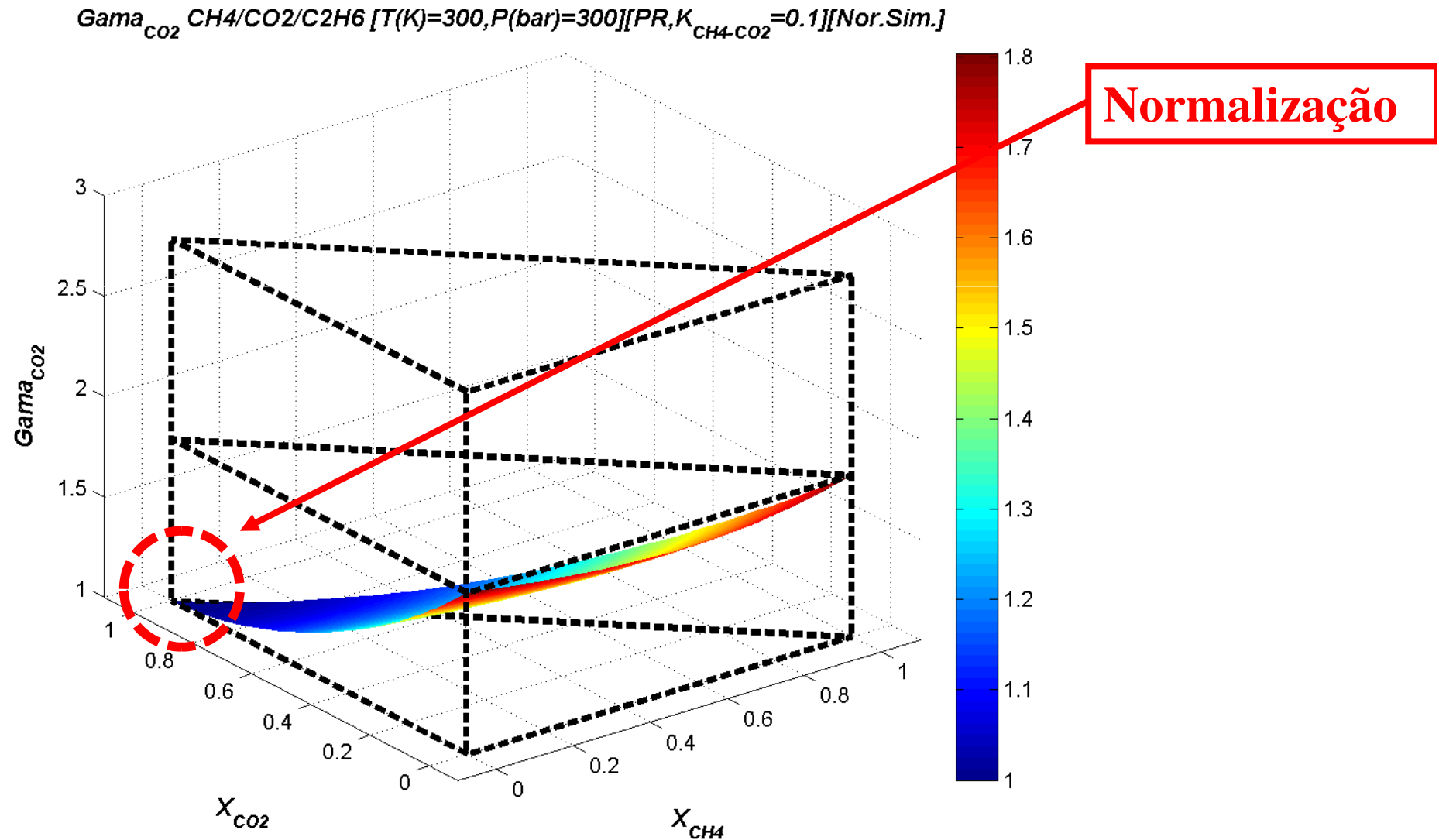
4.13 G^E / RT com EOS PR, ER : RLR



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

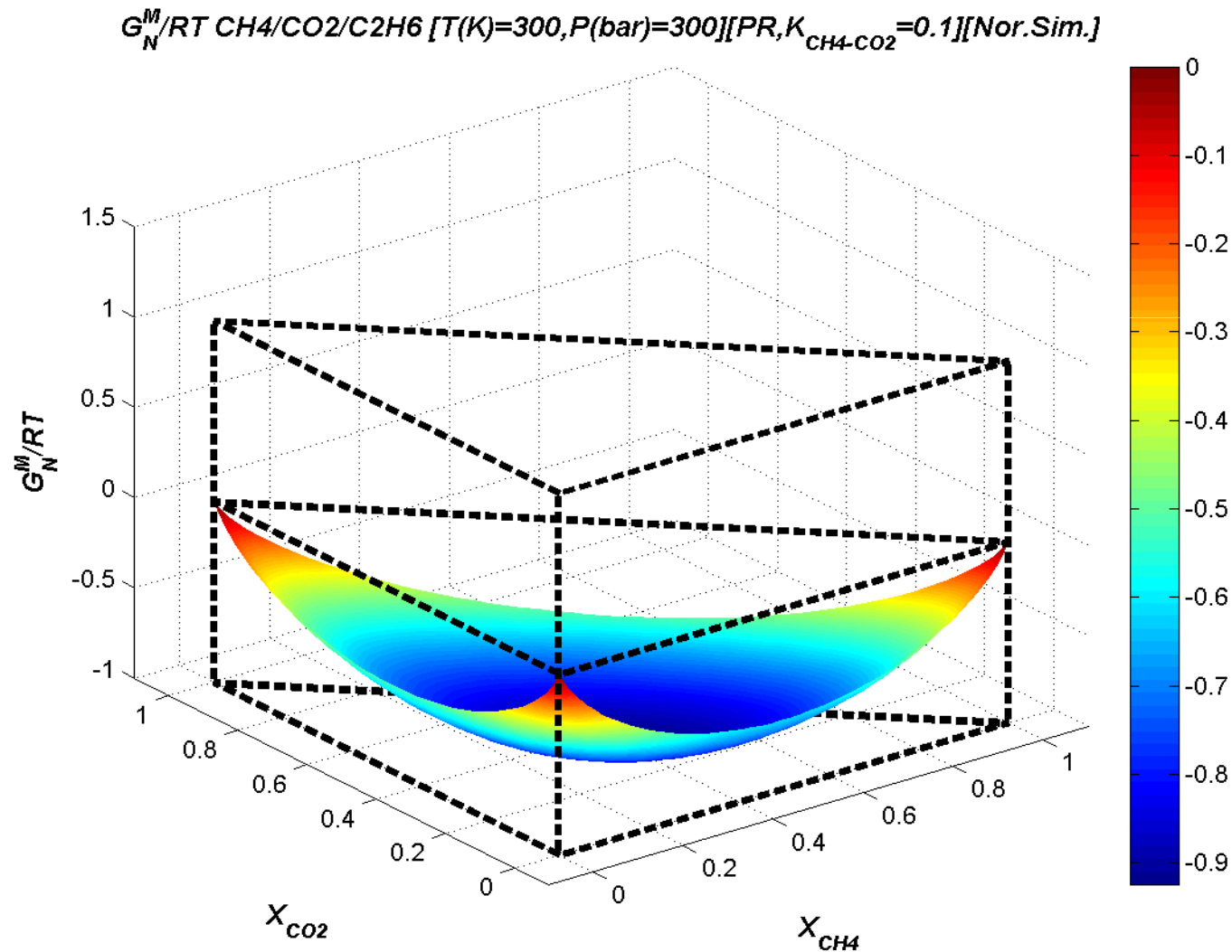
4.13 G^E / RT com EOS PR, ER : RLR



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

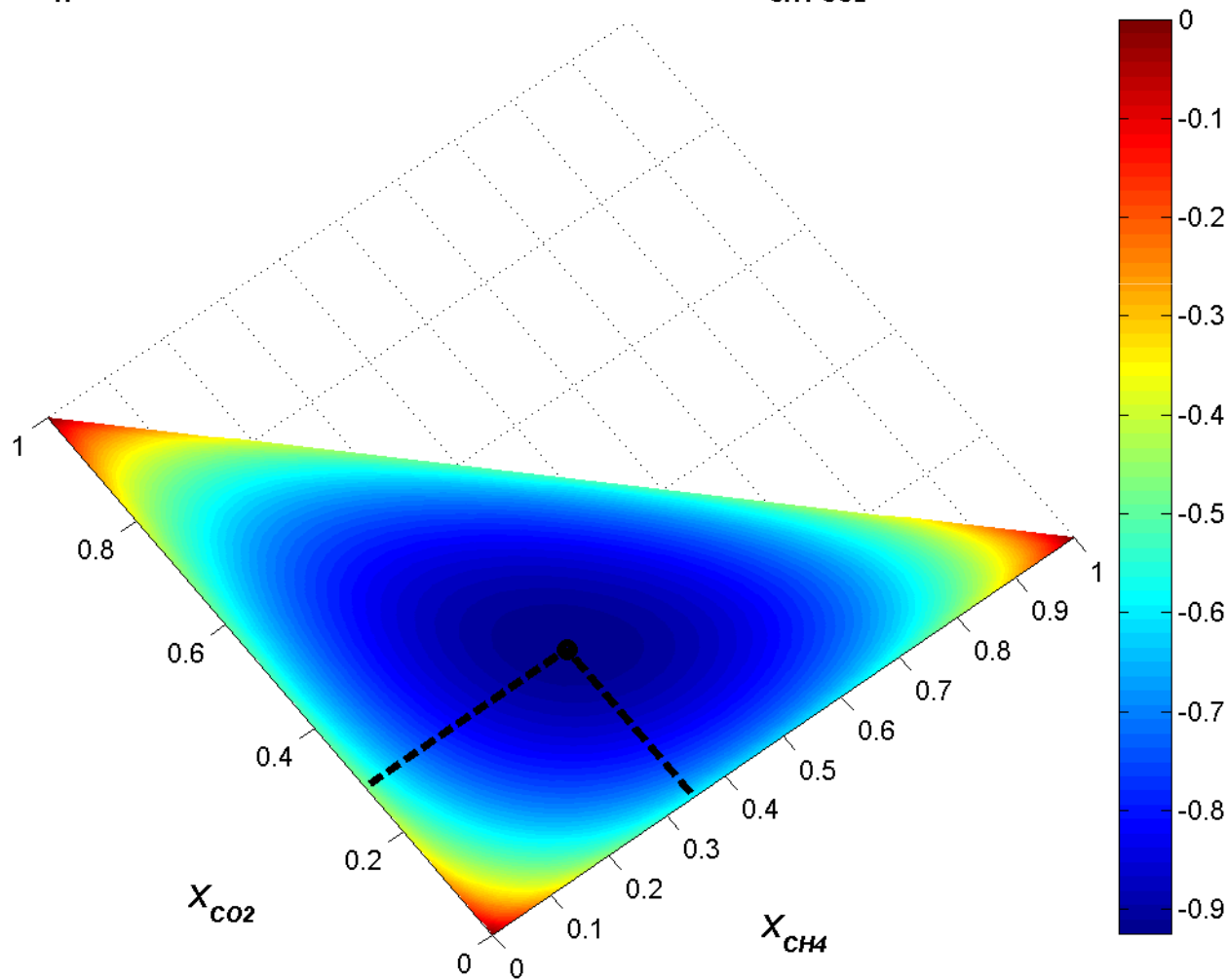


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

G_N^M/RT CH₄/CO₂/C₂H₆ [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.1$][Nor.Sim.]

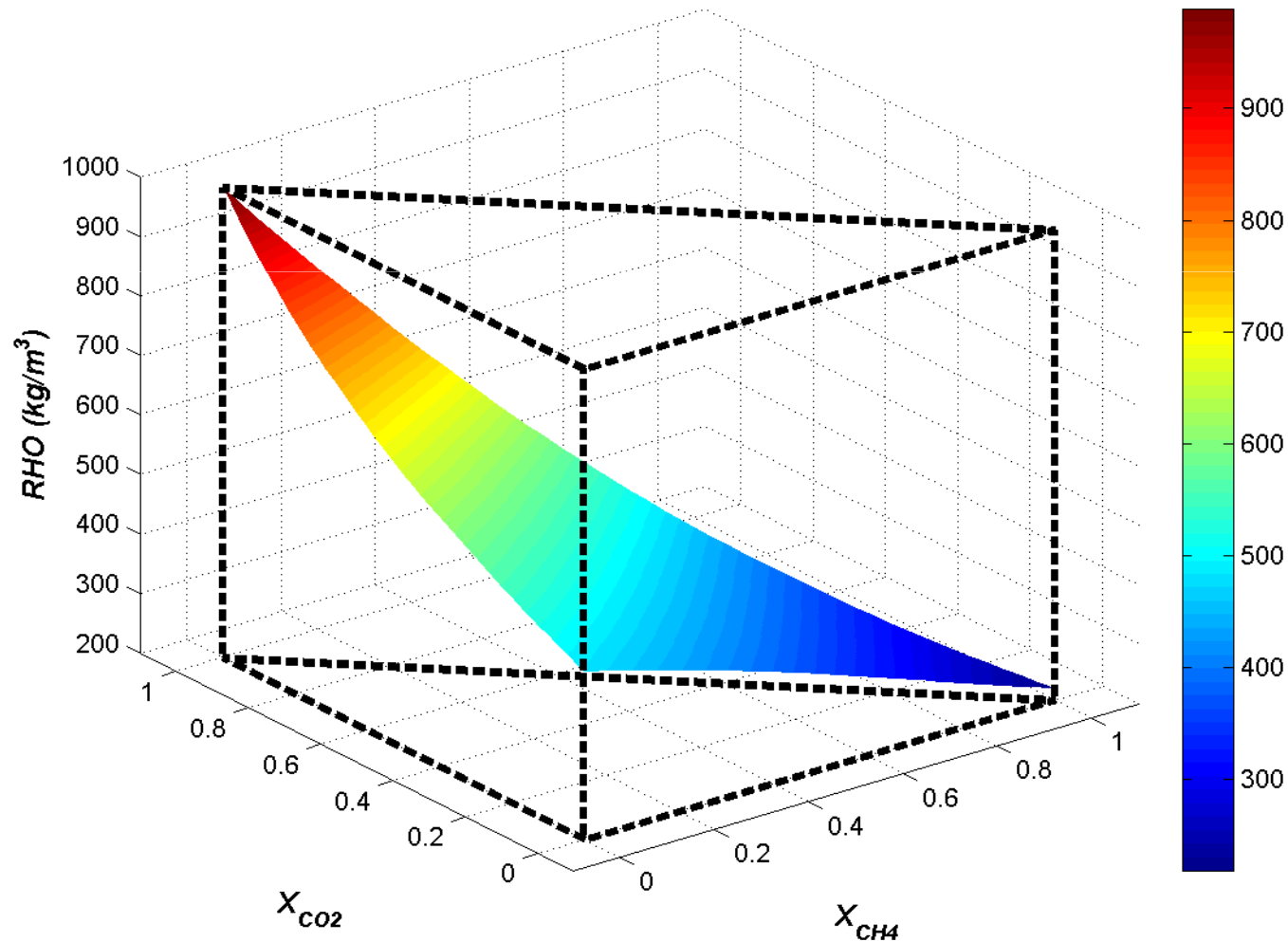


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E / RT com EOS PR, ER : RLR

$RHO = PMM / ZRT$ CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR, $K_{CH4-CO2} = 0.1$][Nor.Sim.]

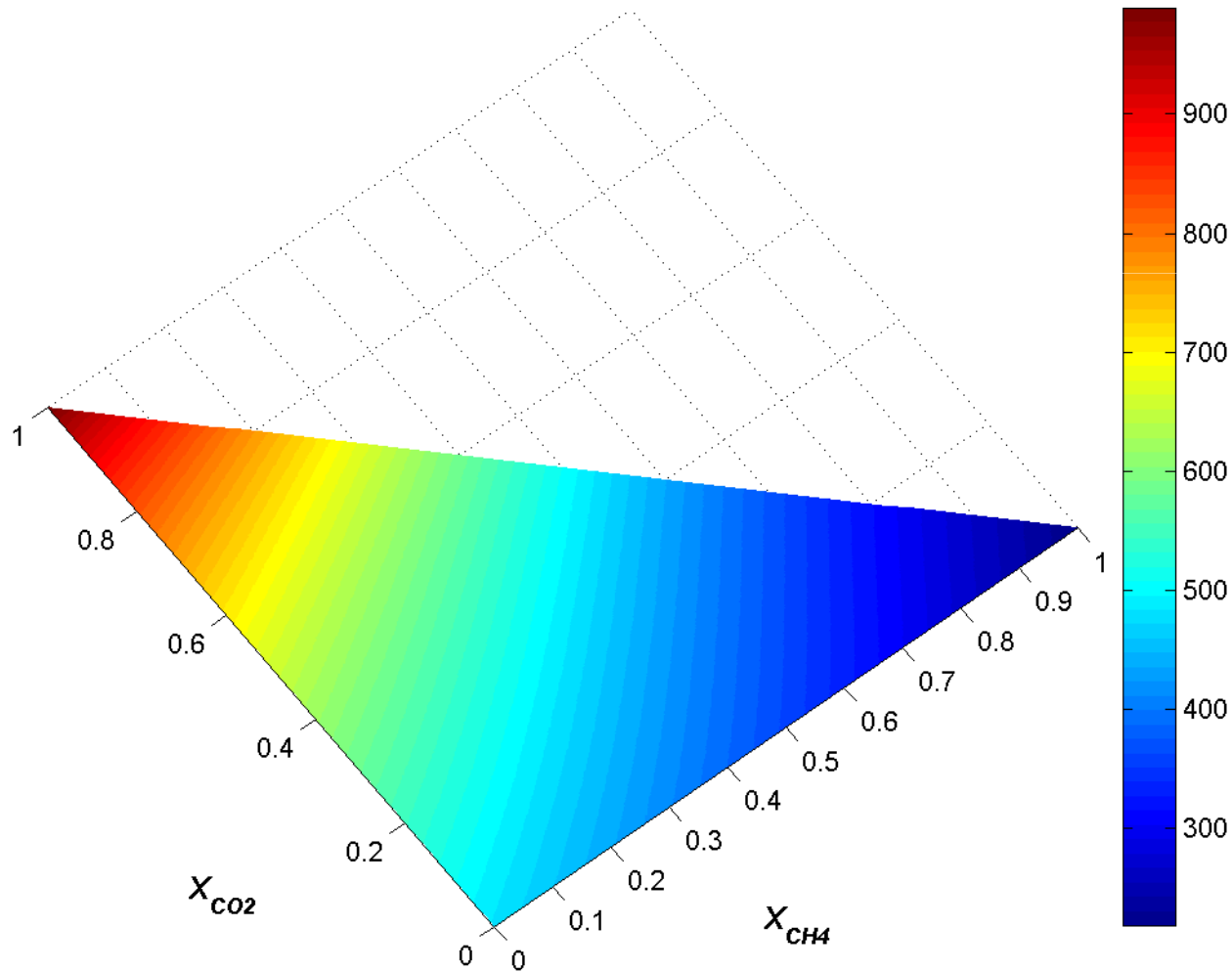


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

$RHO=PMM/ZRT$ CH₄/CO₂/C₂H₆ [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.1$][Nor.Sim.]



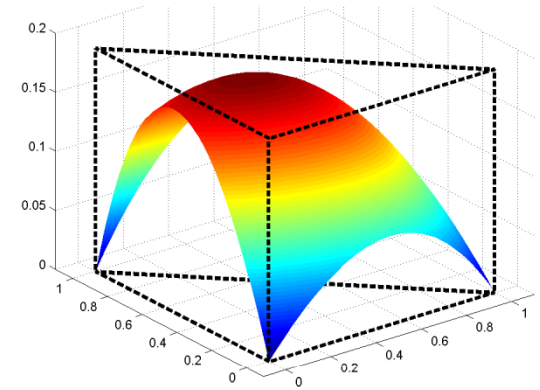
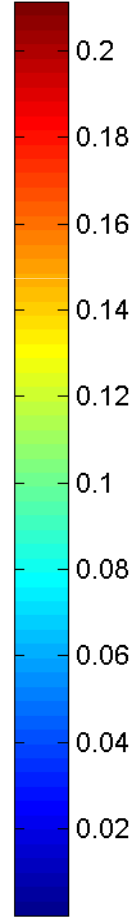
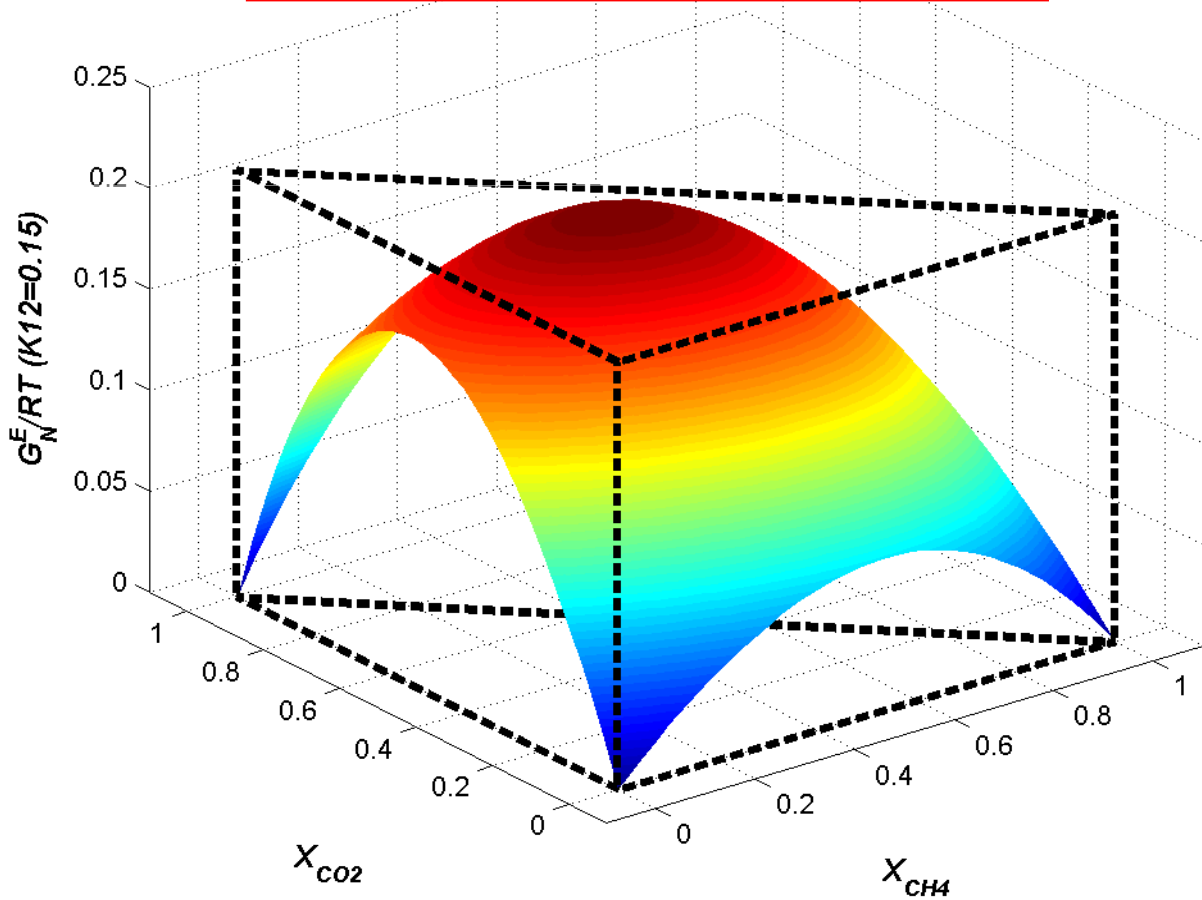
Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

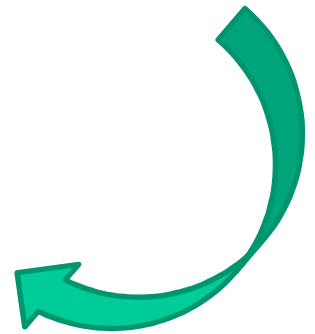
4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

G_N^E/RT CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH4-CO2}=0.15$][Nor.Sim.]

$K_{CH4-CO2} \uparrow \Rightarrow G_N^E/RT \uparrow$



$K_{CH4-CO2}$
0.1 para 0.15



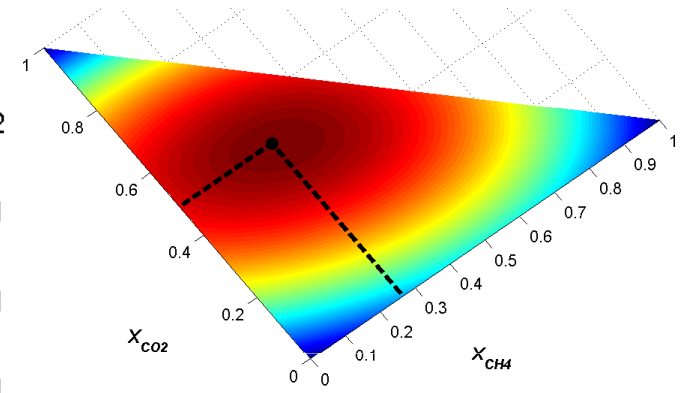
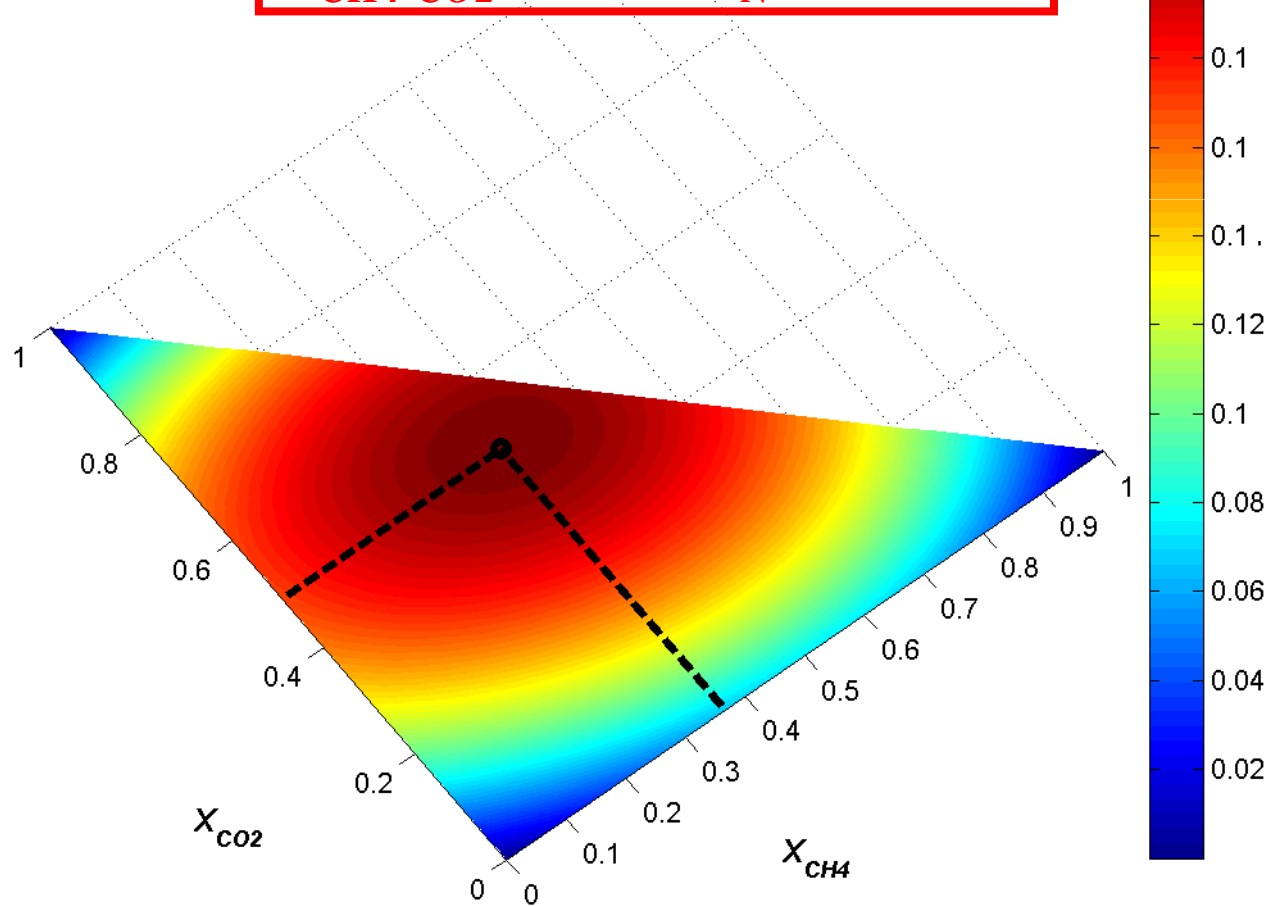
Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

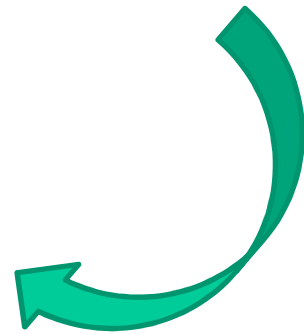
4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

G_N^E/RT CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH4-CO2}=0.15$][Nor.Sim.]

$K_{CH4-CO2} \uparrow \Rightarrow G_N^E/RT \uparrow$



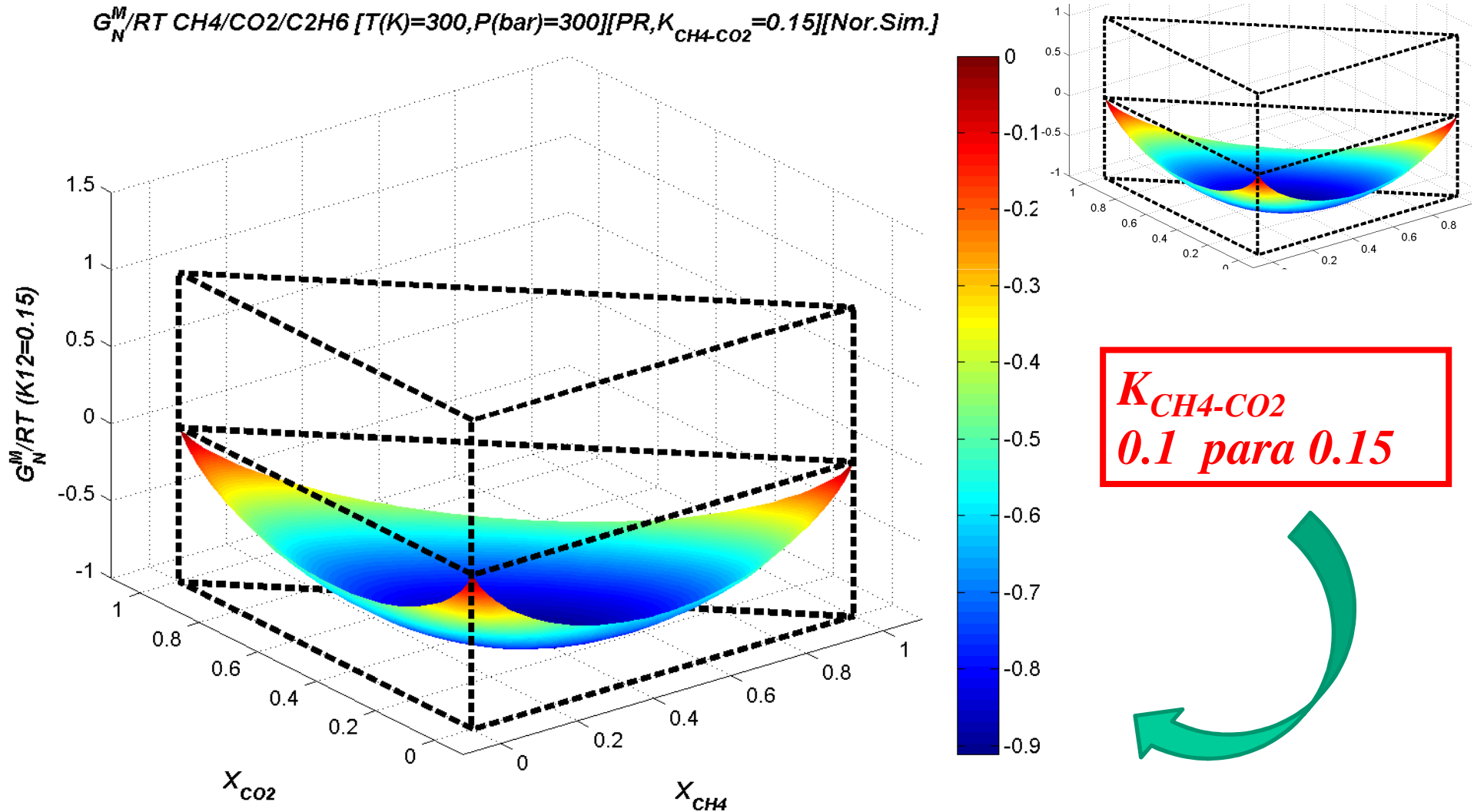
$K_{CH4-CO2}$
0.1 para 0.15



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

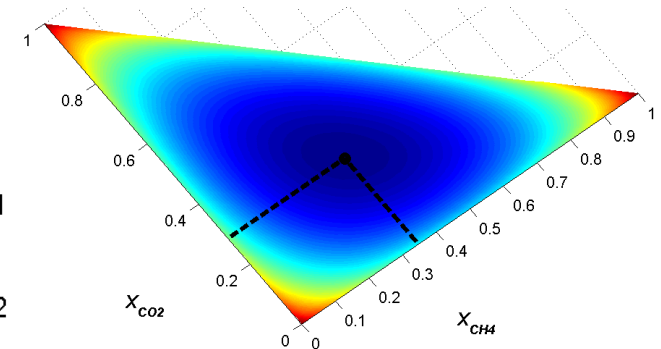
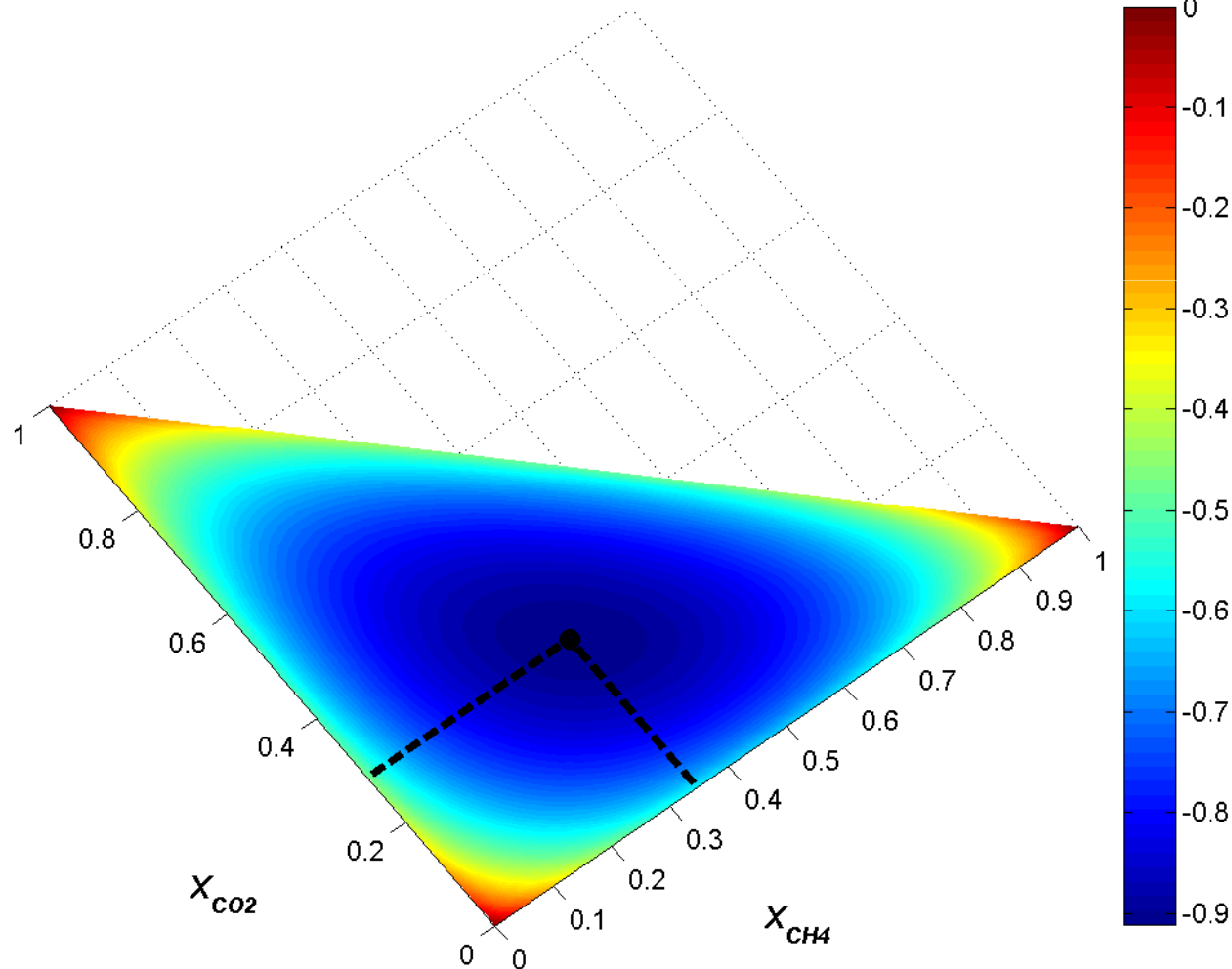


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

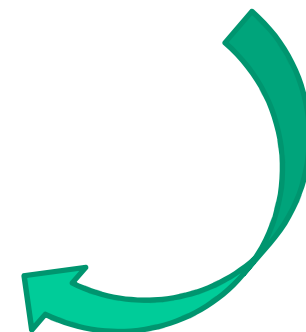
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR

G_N^M/RT CH₄/CO₂/C₂H₆ [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.15$][Nor.Sim.]



$K_{CH_4-CO_2}$
0.1 para 0.15

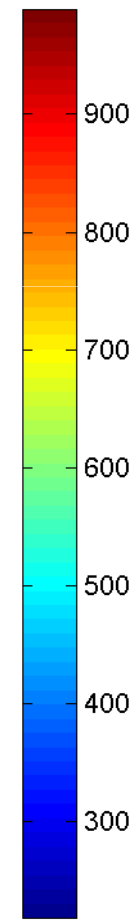
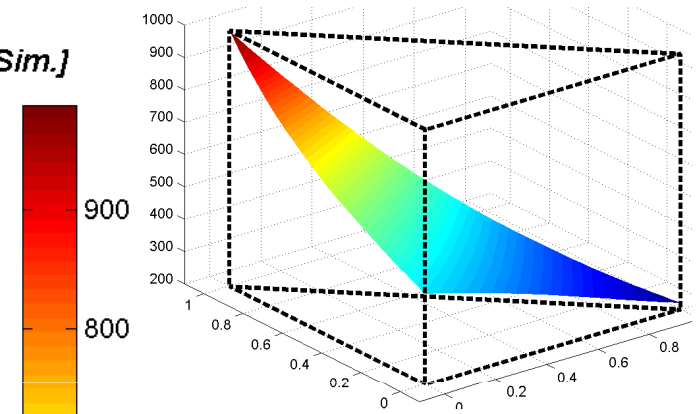
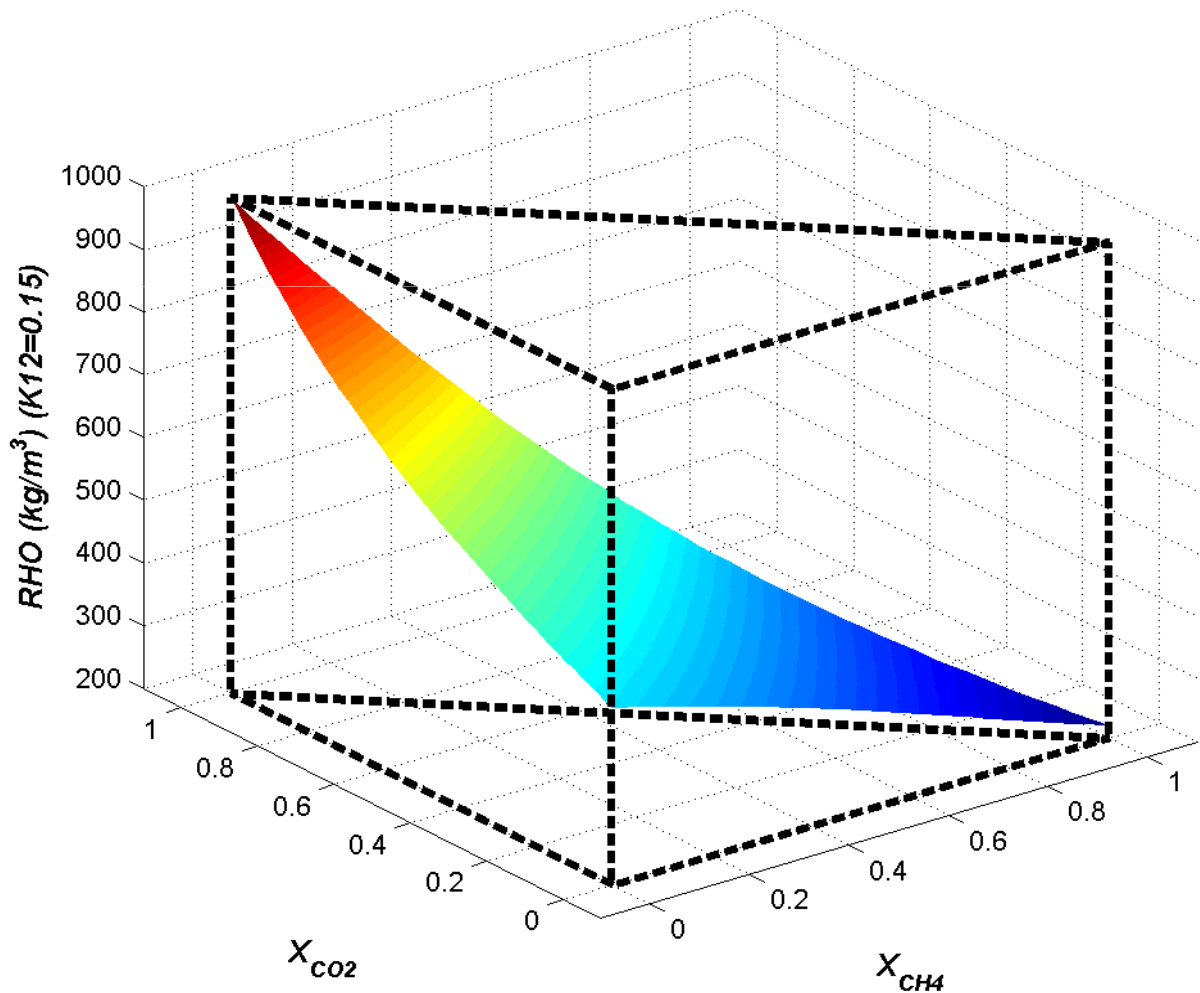


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

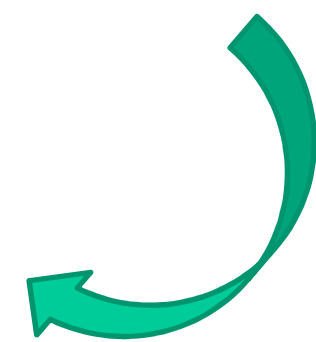
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E / RT com EOS PR, ER : RLR

$RHO = PMM / ZRT$ CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR, $K_{CH4-CO2} = 0.15$][Nor.Sim.]



$K_{CH4-CO2}$
0.1 para 0.15

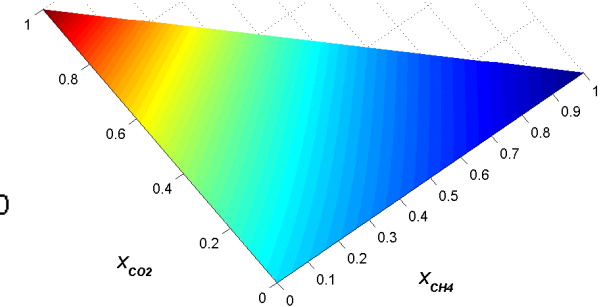
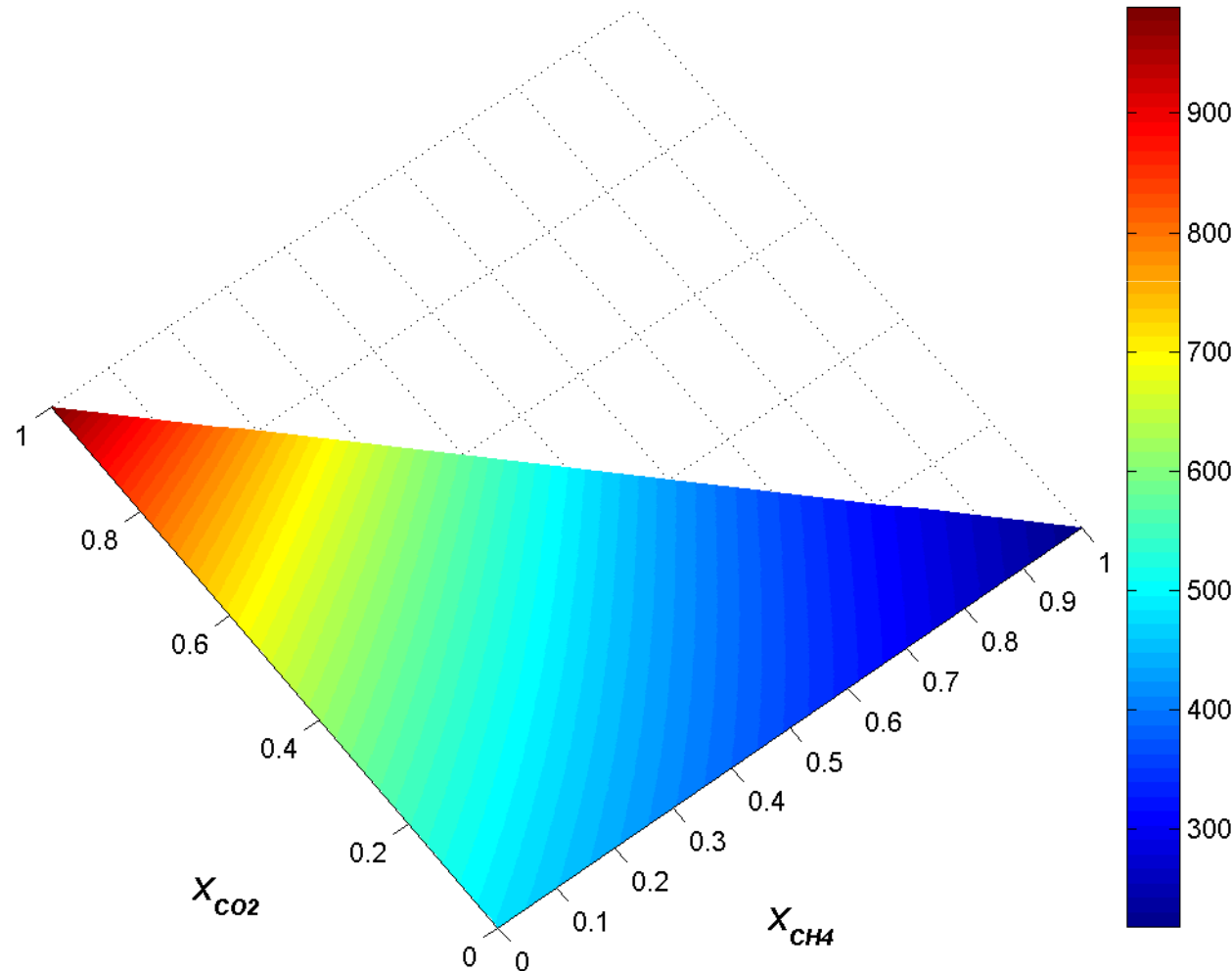


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

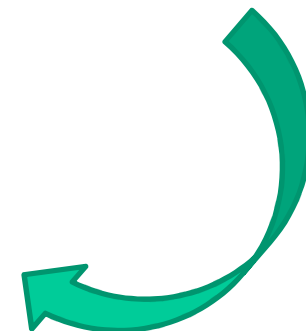
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.13 G^E / RT com EOS PR, ER : RLR

$RHO=PMM/ZRT$ CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH4-CO2}=0.15$][Nor.Sim.]



$K_{CH4-CO2}$
 0.1 para 0.15



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.14 G^E / RT com EOS PR , $ER : RLR+LH$

Ao utilizar EOS para G^E/RT e G^M/RT com alguns ER RLR e outros LH os Coeficientes de Atividade RLR e LH são calculados via Coeficientes de Fugacidade, como abaixo.

$$\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{f}_k}{f_k(T, P) Y_k} = \frac{P \cdot Y_k \cdot \hat{\phi}_k}{P \cdot \phi_k(T, P) Y_k} \Rightarrow \hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{\phi}_k(T, P, \underline{Y})}{\phi_k(T, P)} \quad \text{I-173a}$$

$$\hat{\gamma}_k^{LH, S} = \frac{\hat{\gamma}_k^{RLR}}{\hat{\gamma}_k^{\infty, S}} = \frac{\hat{\phi}_k / \phi_k}{\hat{\phi}_k^{\infty, S} / \phi_k} \Rightarrow \hat{\gamma}_k^{LH, S} = \frac{\hat{\phi}_k(T, P, \underline{Y})}{\hat{\phi}_k^{\infty, S}(T, P)} \quad \text{I-173b}$$

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} Y_k \ln \hat{\gamma}_k \quad \text{I-173c}$$

$$G_N^M / RT = G_N^{M, ID} / RT + G_N^E / RT \quad \text{I-173d}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.14 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR+LH

EOS para G^E/RT e G^M/RT Espécies $k=1...nb$ com ER RLR; Espécies $j=nb+1 ... nc$ com ER LH; S_j é o Solvente da Espécie j em ER RLR. Coeficientes de Atividade RLR e LH normalizam como:

$$\lim_{Y_k \rightarrow 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{\phi}_k(T, P, \underline{Y})}{\phi_k(T, P)} = \frac{\phi_k(T, P)}{\phi_k(T, P)} = 1$$

$$\lim_{Y_{S_j} \rightarrow 1} \hat{\gamma}_j^{LH, S_j} = \frac{\hat{\phi}_j(T, P, \underline{Y})}{\hat{\phi}_j^{\infty, S_j}(T, P)} = \frac{\hat{\phi}_j^{\infty, S_j}(T, P)}{\hat{\phi}_j^{\infty, S_j}(T, P)} = 1$$

I-174

$$\lim_{Y_{S_j} \rightarrow 1} G_N^E / RT = \sum_k^{nb} Y_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} + \sum_{j=nb+1}^{nc} Y_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH, S_j} = \lim_{Y_{S_j} \rightarrow 1} Y_{S_j} \ln \hat{\gamma}_{S_j}^{RLR} + Y_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH, S_j} = 0$$

Só há Normalização para G^E/RT em $Y_k \rightarrow 1$ sendo $k = 1...n_b$

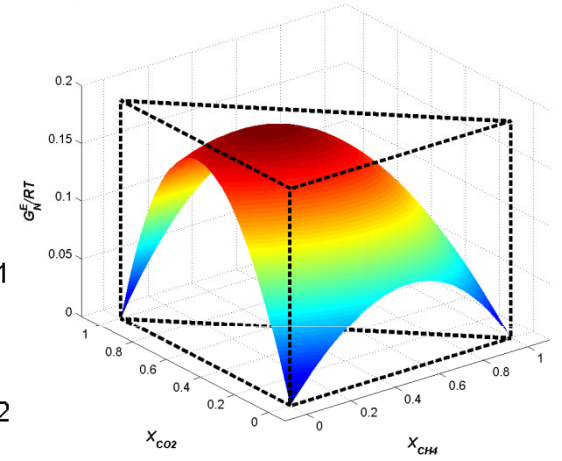
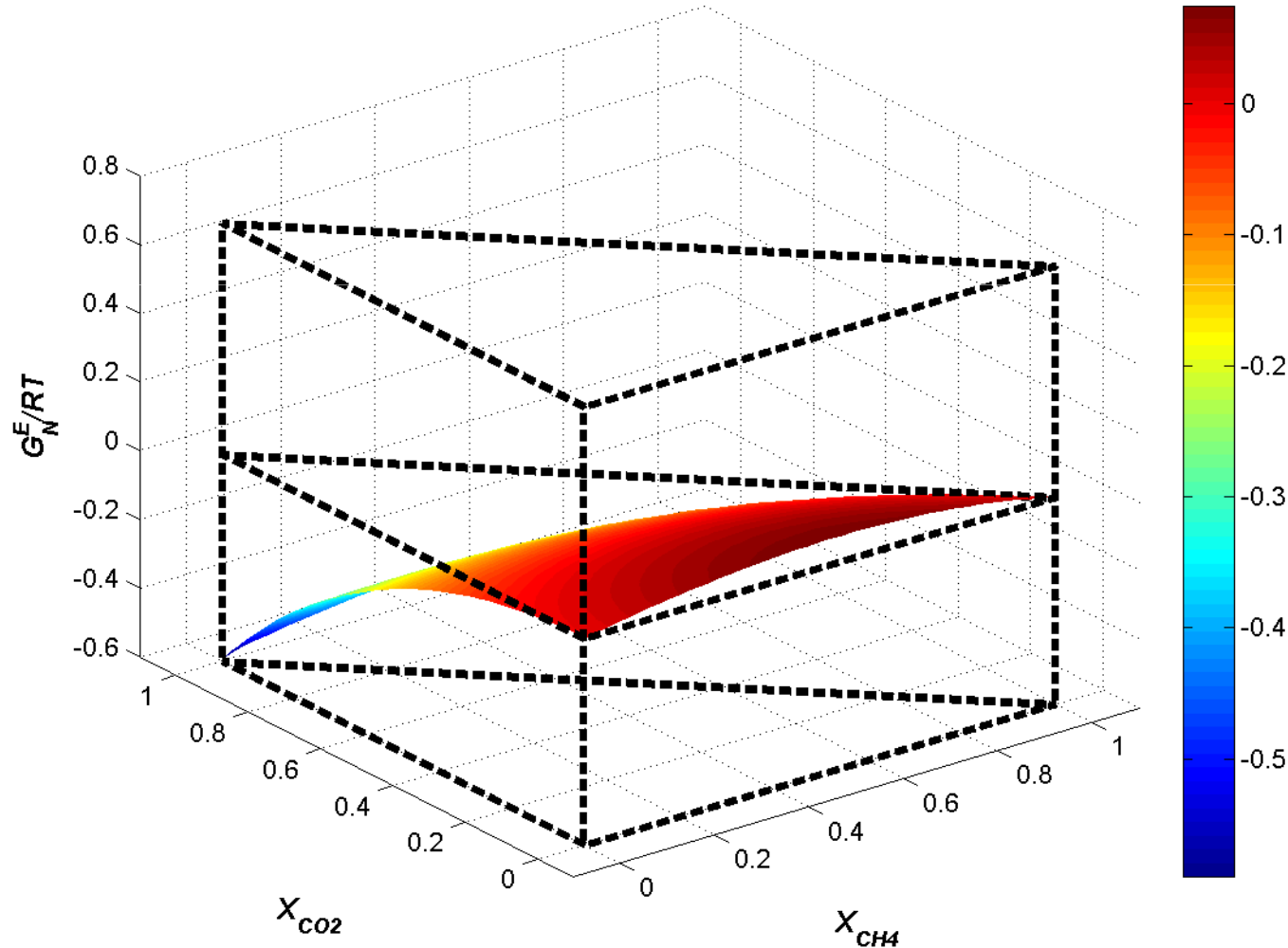
Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

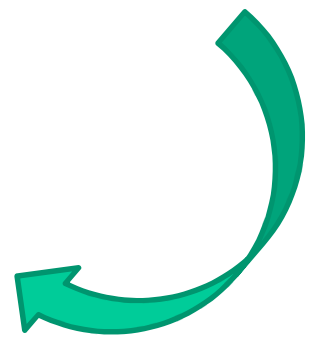
4.14 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR+LH

$G_N^E/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][ER_{CO_2} LH^{CH_4}]$

$G_N^E/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][Normaliz.Sim.]$



*ER CO₂
RLR → LH*



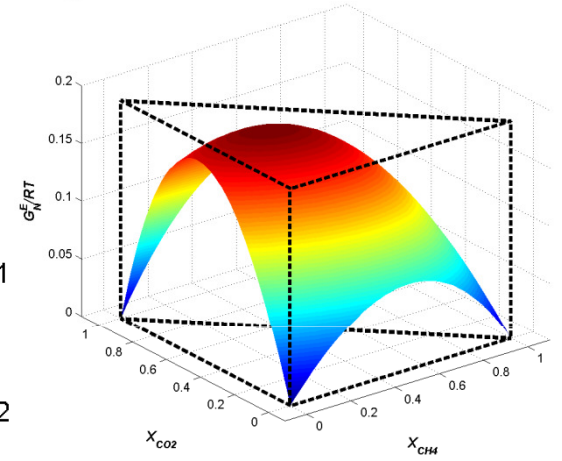
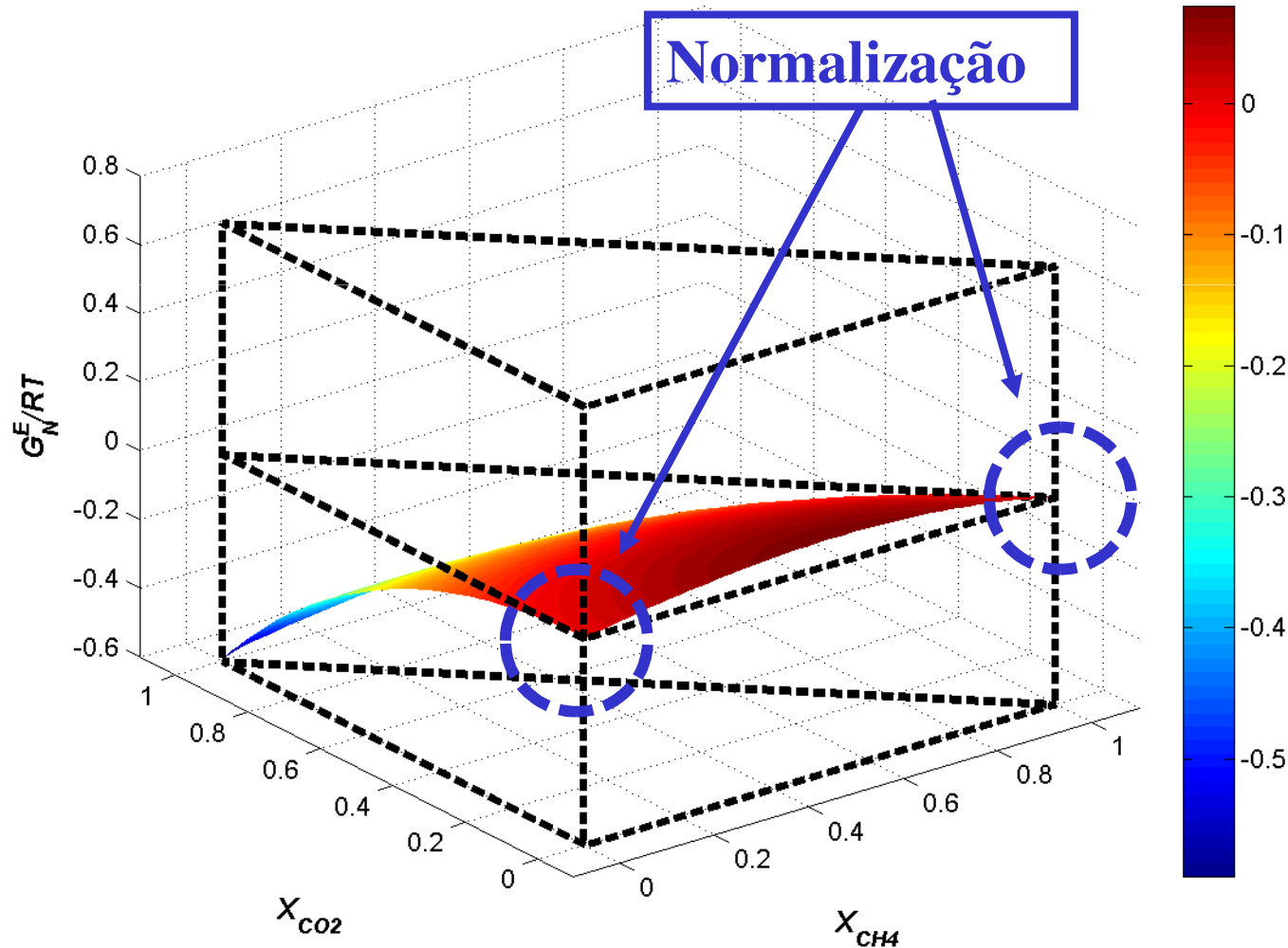
Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

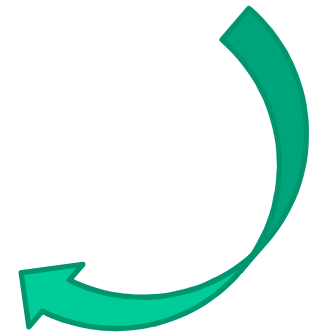
4.14 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR+LH

$G_N^E/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][ER_{CO_2} LH^{CH_4}]$

$G_N^E/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][Normaliz.Sim.]$



ER CO₂
RLR → LH

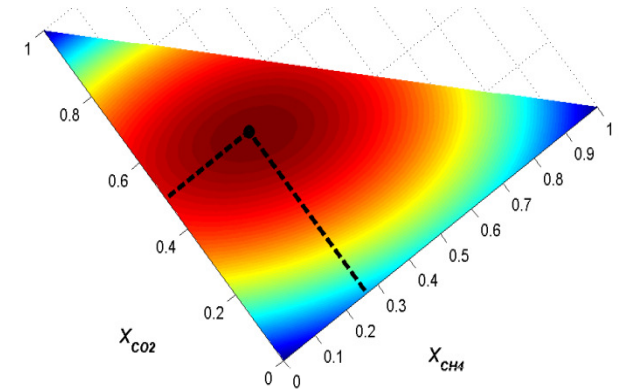
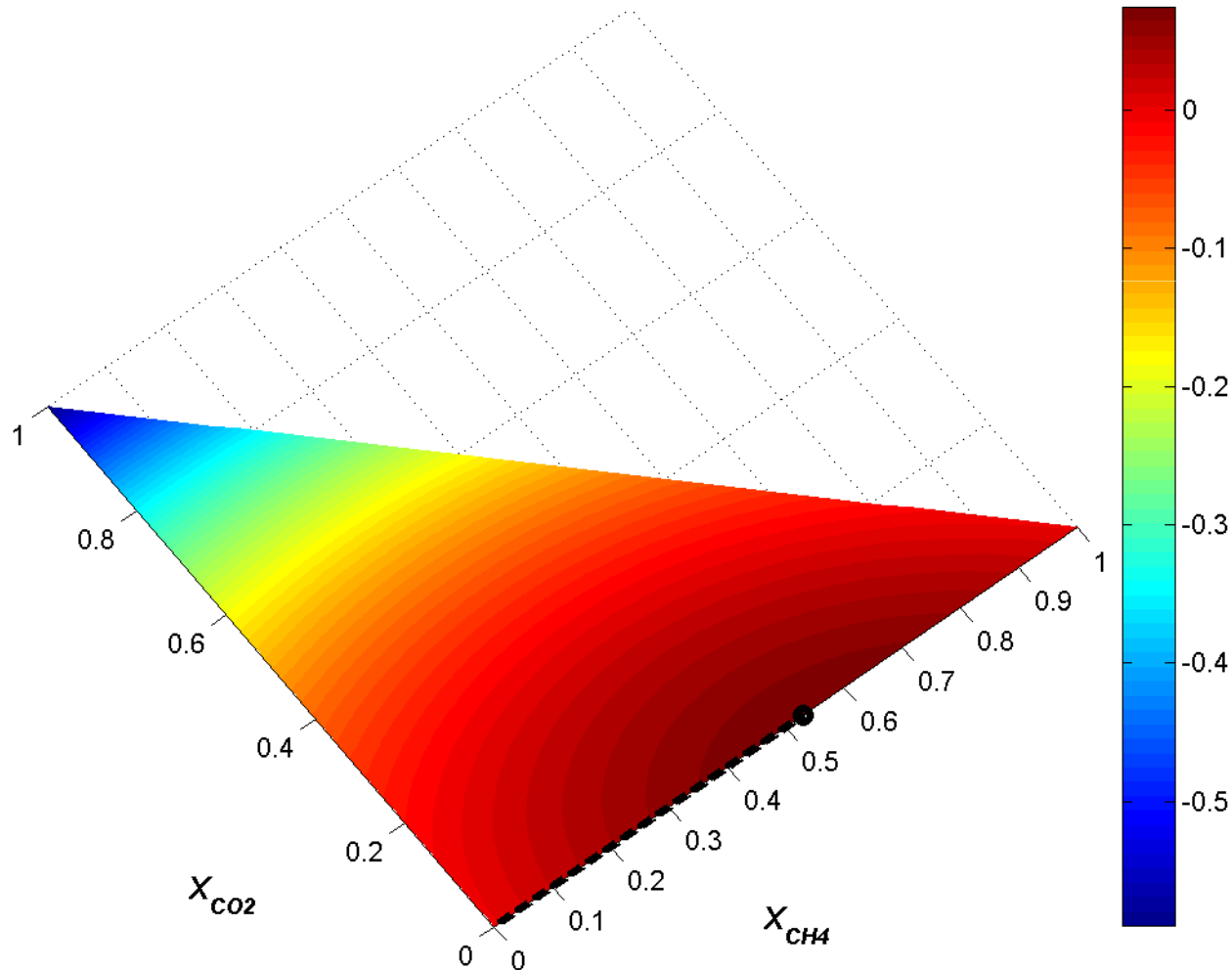


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

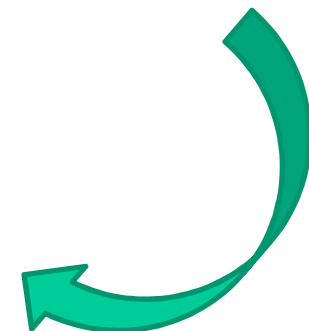
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.14 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR+LH

$G_N^E/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][ER_{CO_2} LH^{CH_4}]$



ER CO₂
RLR → LH

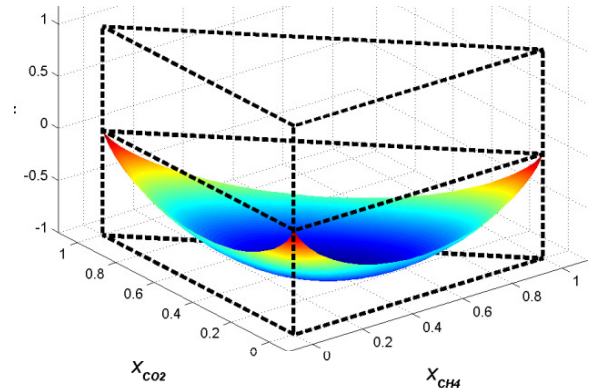
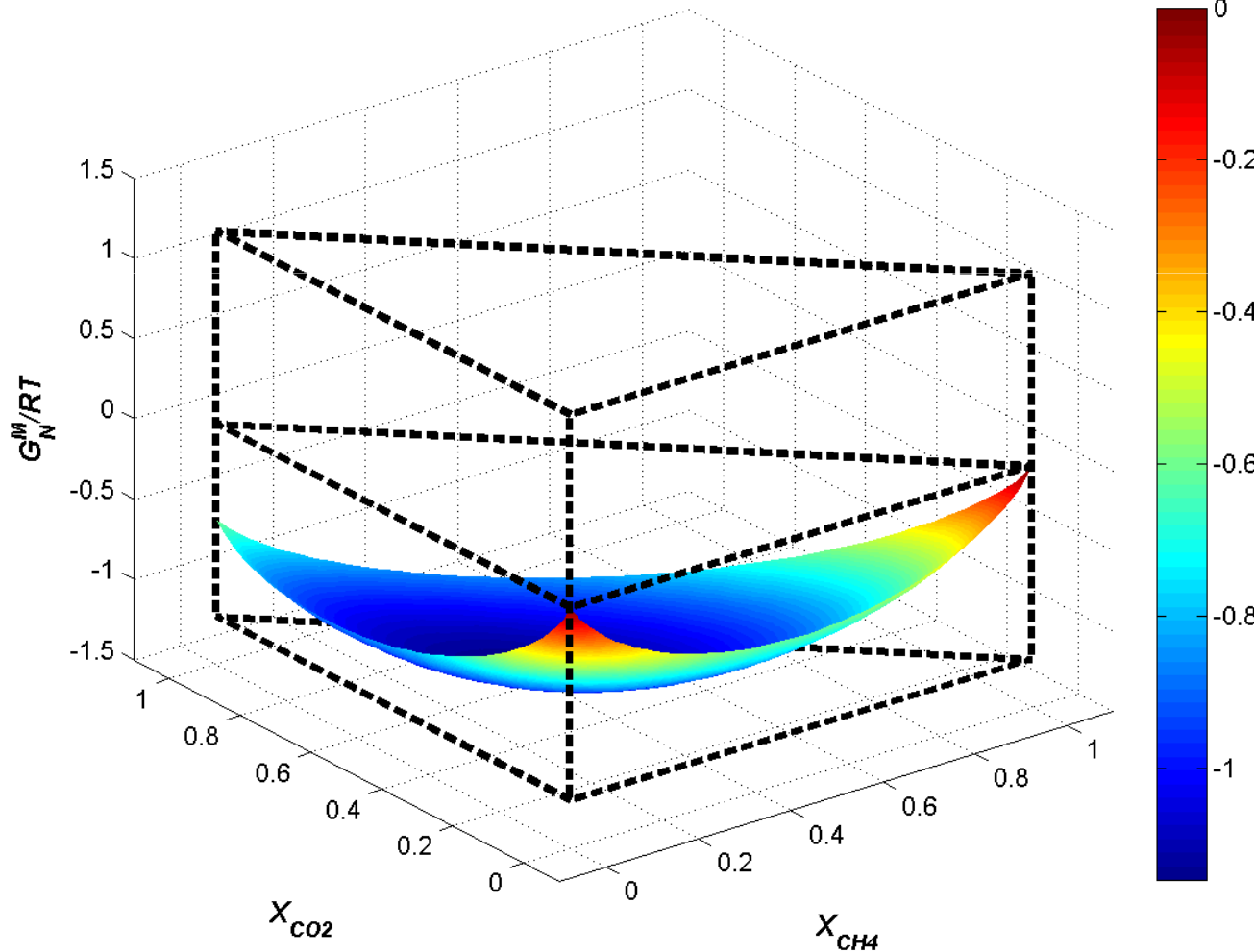


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

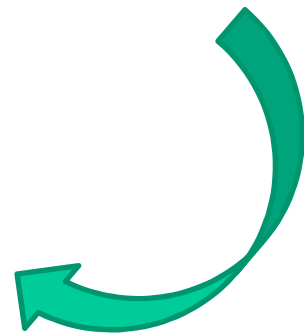
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.14 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR+LH

$G_N^M/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][ER_{CO_2} LH^{CH_4}]$



ER CO₂
RLR → LH

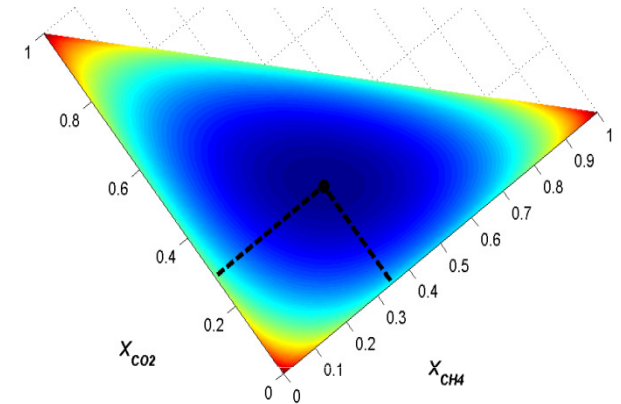
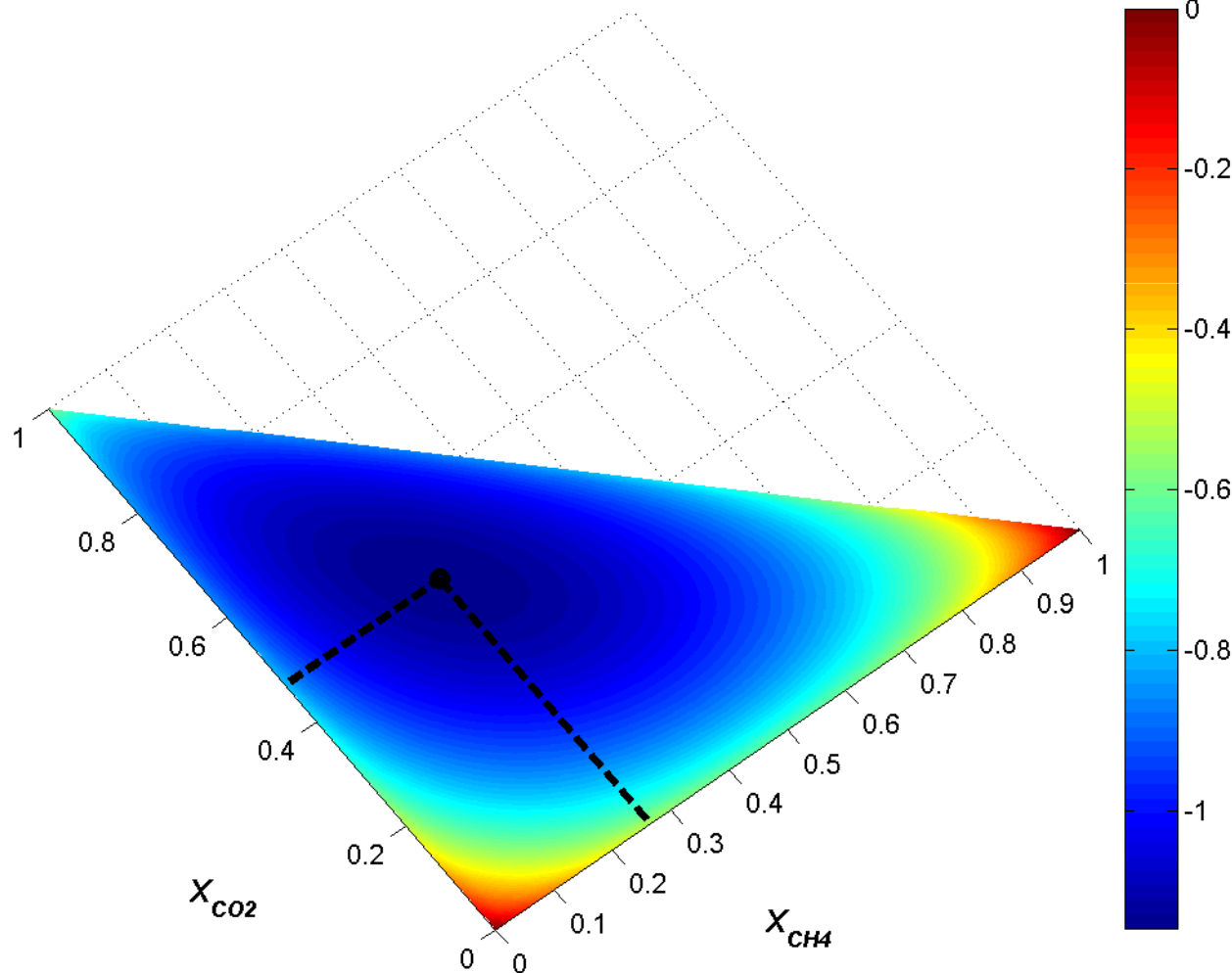


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

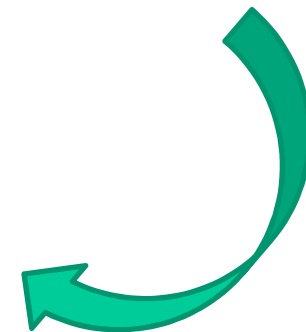
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.14 G^E/RT com EOS PR, ER : RLR+LH

$G_N^M/RT : CH_4/CO_2/C_2H_6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][ER_{CO_2} LH^{CH_4}]$



ER CO₂
RLR → LH

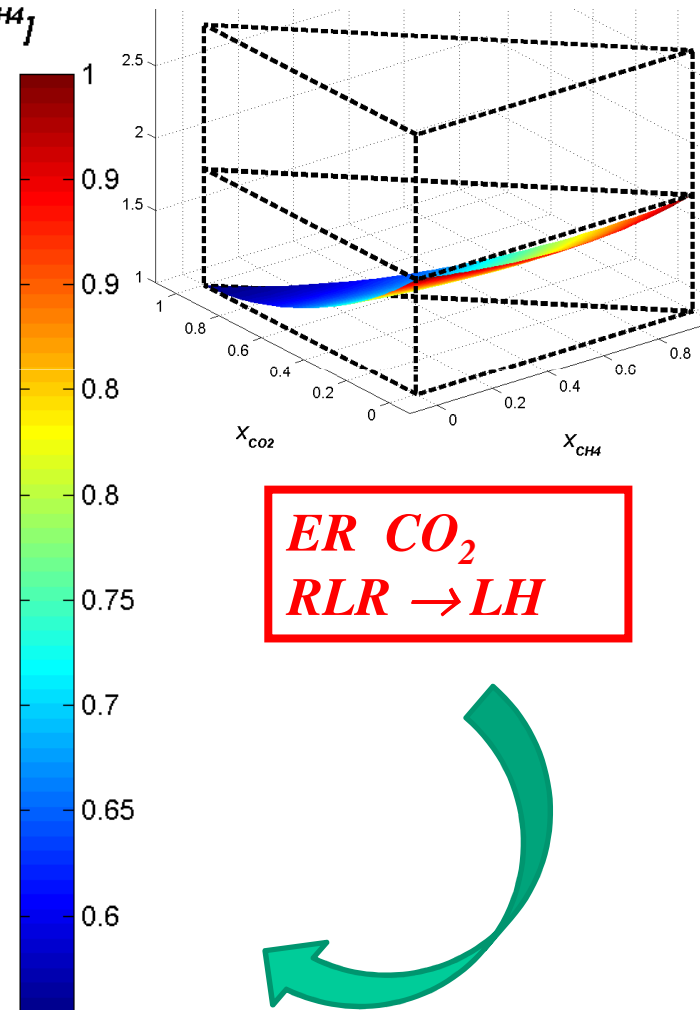
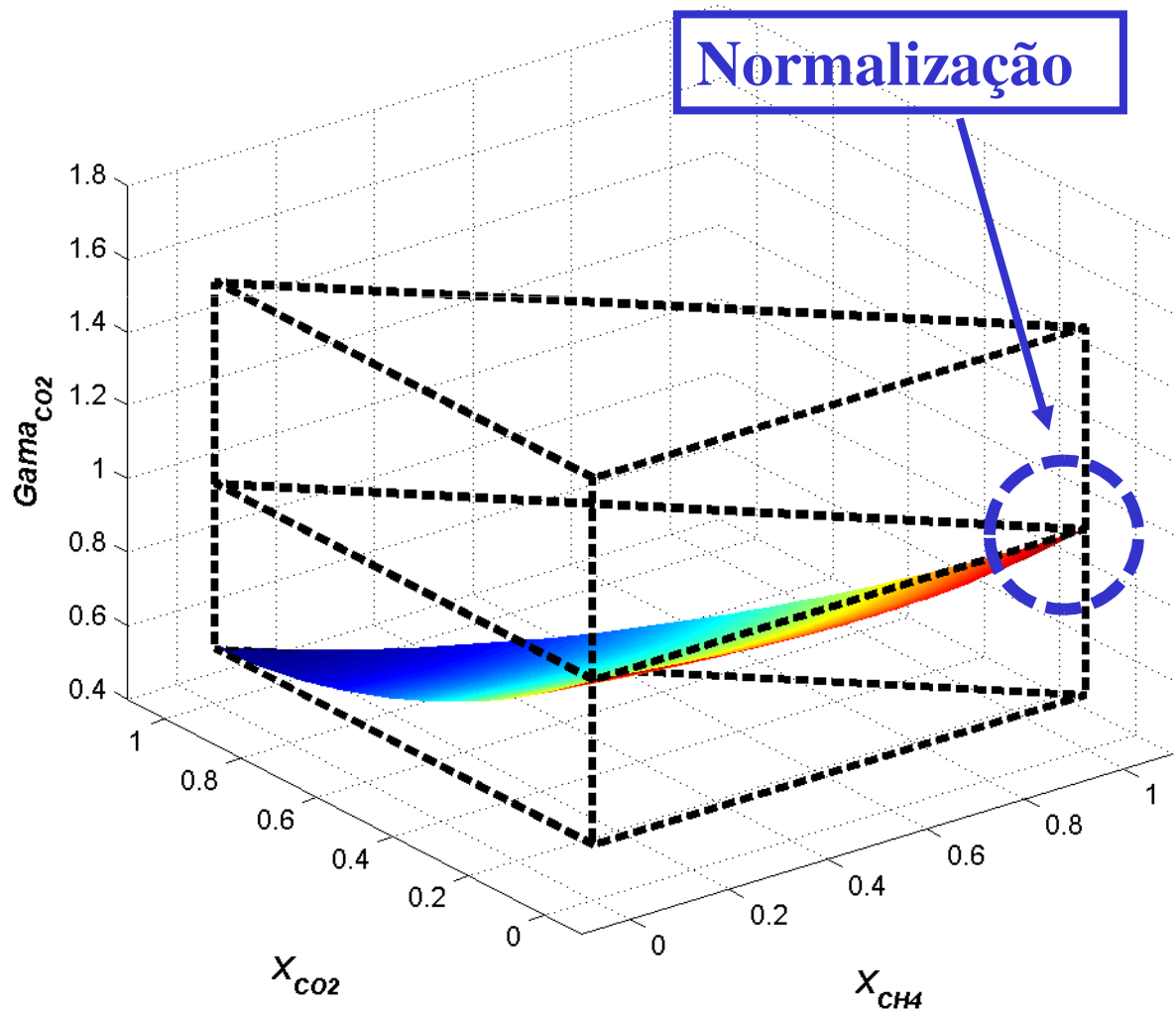


Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.14 G^E / RT com EOS PR, ER : RLR+LH

$Gama_{CO_2}$ CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300,P(bar)=300][PR, $K_{CH_4-CO_2}=0.1$][ER $_{CO_2}$ LH CH_4]



Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*) são opções usadas em Termodinâmica de Soluções Líquidas. Iniciou-se com Wilson que propôs quantificar empiricamente a *Ordem Local* na solução de acordo com:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j \exp(-g_{ji} / RT)}{X_i \exp(-g_{ii} / RT)}$$

I-175

g_{ji} é energia molar média de interação de espécies j e i ; X_{ji} é a fração média de moléculas j na camada de vizinhos imediatos de uma molécula i . X_{ji} e X_{ii} são Composições Locais de partículas j e i no entorno de partícula i . Eqs. (I-175) devem ser resolvidas com:

$$\sum_j^{nc} X_{ji} = 1$$

I-176

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

Obtém-se para as Frações Molares Locais (*Ordem Local*):

$$X_{ji} = \frac{X_j \exp(-g_{ji} / RT)}{\sum_k^{nc} X_k \exp(-g_{ki} / RT)}$$

I-177

Todas as versões de *MSCL* são obtidas de fórmulas como (I-177) aplicadas em equações de Modelos de Excesso. A forma como esta aplicação é feita pode ser empírica ou ter alguma base teórica.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

Wilson (1964) substituiu (I-177) na Equação de Flory (I-178a) :

$$X_{ji} = \frac{X_j \exp(-g_{ji} / RT)}{\sum_k^{nc} X_k \exp(-g_{ki} / RT)}$$

I-177

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} X_k \ln(\theta_{kk} / X_k)$$

I-178a

Na qual as Frações Locais de Volume, θ_{kk} , são dadas por :

$$\theta_{kk} = \frac{X_{kk} V_{N_k}^L}{\sum_j^{nc} X_{jk} V_{N_j}^L}$$

I-178b

Onde $V_{N_k}^L$ representa Volume Molar de Líquido k Puro.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS Wilson :

$$G_N^E / RT = - \sum_i^{nc} X_i \ln \left(\sum_j^{nc} \Lambda_{ij} X_j \right)$$

I-179

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{N_j}^L}{V_{N_i}^L} \exp \left(- \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \right), \quad \Lambda_{ii} = 1$$

Com o Operador *PPM* sobre G_N^E/RT , tem-se para o *MS Wilson*

$$\ln \hat{\gamma}_i = 1 - \ln \left(\sum_j^{nc} X_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k^{nc} \left(\frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^{nc} X_j \Lambda_{kj}} \right)$$

I-180

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

O *MS Wilson* utiliza *ERs* do tipo *RLR*, verificados com

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \ln \hat{\gamma}_i = 1 - \ln A_{ii} - 1 = 0 \Rightarrow \lim_{X_i \rightarrow 1} G_N^E / RT = 0 \quad (i = 1 \dots nc)$$

$$X_i \rightarrow 1 \quad X_i \rightarrow 1$$

Isto é, *MS Wilson* vem formatado em *Normalização Simétrica*.

A diferença $g_{ki} - g_{ii}$ é Parâmetro Binário Assimétrico λ_{ki} .

MS Wilson possui $nc(nc-1)$ parâmetros.

Limitação : *MS Wilson* nunca aponta Instabilidade de Fase

Líquida com a conseqüente segregação de dois novos líquidos. Isto é, Fase Líquida do *MS Wilson* é sempre *Estável*.

MS Wilson é recomendado para Fases Líquidas Polares Estáveis em *ELV*, como soluções de Oxigenados Orgânicos Leves.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS Wilson em MATLAB : Coef. Atividade e Matriz Jacobiana

$$\ln \hat{\gamma}_i = 1 - \ln \left(\sum_j^{nc} X_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k^{nc} \left(\frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^{nc} X_j \Lambda_{kj}} \right)$$

I-180

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{N_j}^L}{V_{N_i}^L} \exp \left(- \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \right), \quad \Lambda_{ii} = 1$$

I-181

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}_i}{\partial X_k} \right)_{T,P,X_{j \neq k}} = - \frac{\Lambda_{ik}}{\sum_j^{nc} X_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ki}}{\sum_j^{nc} X_j \Lambda_{kj}} + \sum_j^{nc} \left(\frac{X_j \Lambda_{ji} \Lambda_{jk}}{\left(\sum_l^{nc} X_l \Lambda_{jl} \right)^2} \right)$$

I-182

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS Wilson em MATLAB : Vetorização e Matrização.

Operador *dot* para operações alinhadas entre vetores e matrizes.

$$\underline{\ln \hat{\gamma}} = \underline{1} - \underline{\ln(\underline{\Lambda X})} - \underline{\Lambda}^T (\underline{X} ./ (\underline{\Lambda X}))$$

I-183

$$\underline{\ln \hat{\gamma}^T} = \underline{1}^T - \underline{\ln(\underline{X}^T \underline{\Lambda}^T)} - (\underline{X}^T ./ (\underline{X}^T \underline{\Lambda}^T)) \underline{\Lambda}$$

Recurso p/ Matrizes Jacobianas com *FM*

$$\underline{\nabla}_X \underline{X}^T = \underline{I}$$

I-184

$$\underline{J} = (\underline{\nabla}_X \underline{\ln \hat{\gamma}^T})^T$$

$$\underline{J} = -\underline{\Lambda} ./ (\underline{\Omega} \underline{1}^T) - \underline{\Lambda}^T ./ (\underline{1} \underline{\Omega}^T) + \underline{\Lambda}^T \underline{\underline{Diag}}(\underline{X} ./ (\underline{\Omega} .* \underline{\Omega})) \underline{\Lambda}$$

$$\underline{\Omega} = \underline{\Lambda X}$$

I-185

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS NRTL (*Non-Random Two-Liquids*) :

$$G_N^E / RT = \sum_i X_i \left(\frac{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} \Gamma_{ji} X_j}{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} X_j} \right)$$

I-186

$$\Lambda_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \Gamma_{ji}) \quad , \quad \Lambda_{ii} = 1$$

$$\Gamma_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad , \quad \Gamma_{ji} \neq \Gamma_{ij} \quad , \quad \Gamma_{ii} = 0 \quad , \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

$g_{ki} - g_{ii}$ é Parâmetro Binário Assimétrico. α_{ki} é Parâmetro Binário Simétrico. São $nc(nc-1)$ parâmetros assimétricos e $nc(nc-1)/2$ simétricos.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

MS NRTL (Non-Random Two-Liquids) :

$$G_N^E / RT = \sum_i X_i \left(\frac{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} \Gamma_{ji} X_j}{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} X_j} \right)$$

I-186

Com o Operador *PPM* sobre G_N^E/RT , tem-se para o *MS NRTL*

$$\ln \hat{\gamma}_i = \frac{\sum_j^{nc} \Gamma_{ji} \Lambda_{ji} X_j}{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} X_j} + \sum_j^{nc} \frac{\Lambda_{ij} X_j}{\sum_k^{nc} \Lambda_{kj} X_k} \left\{ \Gamma_{ij} - \frac{\sum_k^{nc} \Gamma_{kj} \Lambda_{kj} X_k}{\sum_k^{nc} \Lambda_{kj} X_k} \right\}$$

I-187

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

O *MS NRTL* utiliza *ERs* do tipo *RLR*, verificados com

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \ln \hat{\gamma}_i = 0 + \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ii}} \{ \Gamma_{ii} - 0 \} = 0 \Rightarrow \lim_{X_i \rightarrow 1} G_N^E / RT = 0 \quad (i = 1 \dots nc)$$

Isto é, *MS NRTL* vem formatado em ***Normalização Simétrica***.

MS NRTL possui **$nc(nc-1)+nc(nc-1)/2$** parâmetros, frequentemente Correlacionados Linearmente com Temperatura.

MS NRTL recomendado para Fases Líquidas Polares Estáveis ou Instáveis, em *ELV* ou *ELLV*, como Soluções Aquosas ou não-Aquosas de Oxigenados, Halogenados e Nitrogenados Orgânicos Leves ou Médios.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS UNIQUAC (Modificada) :

I-188

$$G_N^E / RT = (G_N^E / RT)^{\text{Combinatorial}} + (G_N^E / RT)^{\text{Residual}}$$

$$(G_N^E / RT)^{\text{Comb}} = \sum_i^{nc} X_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{X_i} \right) + \left(\frac{z}{2} \right) \sum_i^{nc} X_i q_i \ln \left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i} \right)$$

$$(G_N^E / RT)^{\text{Res}} = - \sum_i^{nc} X_i q'_i \ln \left(\sum_j^{nc} \Theta'_i \Lambda_{ji} \right)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j^{nc} r_j X_j} \quad (\text{Fr. Segmento}), \quad \Theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j^{nc} q_j X_j} \quad (\text{Fr. Área}), \quad \Theta'_i = \frac{q'_i X_i}{\sum_j^{nc} q'_j X_j} \quad (\text{Fr. Área2})$$

$$\Lambda_{ji} = \exp \left(- \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right), \quad \Lambda_{ii} = 1, \quad g_{ji} - g_{ii} \neq g_{ij} - g_{jj}, \quad z = 10 \quad (\text{no. coordenação})$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS UNIQUAC (Modificada) :

$$\Phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j^{nc} r_j X_j} \quad (\text{Fr. Segmento}), \quad \Theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j^{nc} q_j X_j} \quad (\text{Fr. Área}), \quad \Theta'_i = \frac{q'_i X_i}{\sum_j^{nc} q'_j X_j} \quad (\text{Fr. Área2})$$

$$\Lambda_{ji} = \exp\left(-\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right), \quad \Lambda_{ii} = 1, \quad g_{ji} - g_{ii} \neq g_{ij} - g_{jj}$$

I-189

$g_{ki} - g_{ii}$ é Parâmetro Binário Assimétrico λ_{ki} Ajustável. Ao todo, são $nc(nc-1)$ Parâmetros Binários Assimétricos Ajustáveis.

Constantes r_k, q_k, q'_k são nc parâmetros individuais moleculares, não-ajustáveis, tabelados em “*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*” de Prausnitz-Lichtenthaler-Azevedo (1986) para várias substâncias.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (MSCL)

MS UNIQUAC (Modificada) :

Com o Operador PPM em G_N^E/RT , tem-se para o **MS UNIQUAC**

$$\ln \hat{\gamma}_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{X_i} \right) + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i} \right) + \Pi_i - \frac{\Phi_i}{X_i} \sum_j^{nc} X_j \Pi_j$$

$$- q'_i \ln \left(\sum_j^{nc} \Theta'_j \Lambda_{ji} \right) - q'_i \sum_j^{nc} \frac{\Theta'_j \Lambda_{ij}}{\sum_k^{nc} \Theta'_k \Lambda_{kj}} + q'_i$$

$$\Pi_i = \left(\frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

I-190

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

MS UNIQUAC utiliza *ERs* do tipo *RLR*, verificados com

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \ln \hat{\gamma}_i = \ln(1) + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln(1) + \Pi_i - \Pi_i - q'_i \ln(\Lambda_{ii}) - q'_i \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ii}} + q'_i = 0 \Rightarrow \lim_{X_i \rightarrow 1} G_N^E / RT = 0 \quad (i = 1..nc)$$

MS UNIQUAC vem formatado em ***Normalização Simétrica***.

Tem ***nc(nc-1)*** parâmetros de ajuste, correlacionados ou não com Temperatura.

MS UNIQUAC recomendado para Fases Líquidas Polares ou Apolares, Estáveis ou Instáveis, em *ELV* ou *ELLV*, como Soluções Aquosas ou não-Aquosas de Hidrocarbonetos, Oxigenados, Halogenados e Nitrogenados Orgânicos Leves ou Médios.

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

As Eqs. Gibbs-Duhem p/ $M = G^E / RT$ podem ser usadas para verificar a Consistência Termodinâmica de Dados de Equilíbrio de Fases (*ELV, ELL*) e a correção de Matrizes Jacobianas:

$$\frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} N_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161a

$\Downarrow \div N$

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT - \frac{V_N^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161b

$\Downarrow T, P \text{ const.}$

$$\sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161c

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 1 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

ELV em Baixa P , Tabelado com $X \equiv X_1$, $Y \equiv Y_1$, $1-X \equiv X_2$, $1-Y \equiv Y_2$

Tabela 3 : Dados *ELV* Isotérmicos

X	P	Y
0	$P_2 = P_2^{SAT}(T)$	0
:	:	:
1	$P_1 = P_1^{SAT}(T)$	1

Coeficientes de Atividade *RLR*, via Eqs de *ELV* em Baixa P :

$$PY = P_1^{SAT}(T) \hat{\gamma}_1 X \quad \Rightarrow \quad \hat{\gamma}_1 = \frac{PY}{P_1^{SAT} X}$$

$$P(1-Y) = P_2^{SAT}(T) \hat{\gamma}_2 (1-X) \quad \Rightarrow \quad \hat{\gamma}_2 = \frac{P(1-Y)}{P_2^{SAT} (1-X)}$$

I-191

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 1 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

Tabela 4 Completada com Eqs. (I-191): γ_1 , γ_2 , $\Delta \ln \gamma_1 / \Delta X$, $\Delta \ln \gamma_2 / \Delta X$

X	P	Y	γ_1	γ_2	$\Delta \ln \gamma_1 / \Delta X$	$\Delta \ln \gamma_2 / \Delta X$
0	$P_2 = P_2^{SAT}(T)$	0	:	1	:	:
:	:	:	:	:	:	:
1	$P_1 = P_1^{SAT}(T)$	1	1	:	---	---

$$\hat{\gamma}_1 = \frac{PY}{P_1^{SAT} X} \Rightarrow \left(\frac{\Delta \ln \hat{\gamma}_1}{\Delta X} \right)^{(n)} = \frac{\ln \hat{\gamma}_1^{(n+1)} - \ln \hat{\gamma}_1^{(n)}}{X^{(n+1)} - X^{(n)}}$$

I-191

$$\hat{\gamma}_2 = \frac{P(1-Y)}{P_2^{SAT} (1-X)} \Rightarrow \left(\frac{\Delta \ln \hat{\gamma}_2}{\Delta X} \right)^{(n)} = \frac{\ln \hat{\gamma}_2^{(n+1)} - \ln \hat{\gamma}_2^{(n)}}{X^{(n+1)} - X^{(n)}}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 1 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT - \frac{V_N^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161b

$$\Downarrow T \text{ const.}, nc = 2, V_N^E \approx 0$$

$$X_1 d \ln \hat{\gamma}_1 + X_2 d \ln \hat{\gamma}_2 = 0$$

Com $X \equiv X_1$, $1-X \equiv X_2$ e com **divisão** por dX :

$$X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right)_T + (1-X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)_T = - \left(\frac{X}{1-X} \right) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right)_T$$

I-192

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 1 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

Consistência Termodinâmica dos Dados Testada com (I-193). As diferenciais substituídas pelas aproximações numéricas da Tab. 4

$$X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right)_T + (1 - X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)_T = 0$$

⇓

$$\left| X^{(n)} \left(\frac{\Delta \ln \hat{\gamma}_1}{\Delta X} \right)^{(n)} + (1 - X^{(n)}) \left(\frac{\Delta \ln \hat{\gamma}_2}{\Delta X} \right)^{(n)} \right| \leq 10^{-2}$$

I-193

Limitações : Critério Diferencial, Erros Numéricos Grandes, que não Cancelam

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 2 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT - \frac{V_N^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161b

$$\Downarrow T \text{ const.}, nc = 2, V_N^E \approx 0$$

$$X_1 d \ln \hat{\gamma}_1 + X_2 d \ln \hat{\gamma}_2 = 0$$

Com $X \equiv X_1$, $1-X \equiv X_2$ e com a **divisão** por dX :

$$X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right)_T + (1-X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)_T = - \left(\frac{X}{1-X} \right) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right)_T$$

I-191

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 2 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

$$\frac{G_N^E}{RT} = X \ln \hat{\gamma}_1 + (1 - X) \ln \hat{\gamma}_2$$

I-194

⇓ *Diferenciando a T cte, com $V_N^E / RT \approx 0$*

$$\left(\frac{dG_N^E / RT}{dX} \right)_T = \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) + X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right)_T + (1 - X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)_T$$

Com (I-191) no lado direito acima:

$$\left(\frac{dG_N^E / RT}{dX} \right)_T = \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right)$$

I-195

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 2 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

$$\left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=1} = \left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=0} + \int_0^1 \left(\frac{dG_N^E / RT}{dX} \right)_T dX$$

I-196

Com Normalização Simétrica em (I-196) – ERs RLR – e (I-195):

$$\left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=1} = 0, \quad \left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=0} = 0 \Rightarrow \int_0^1 \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) dX = 0$$

I-197

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 2 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a T const., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$** :

Consistência Termodinâmica dos Dados Testada com (I-198), feita numericamente (e.g. Simpson) com dados γ_1 , γ_2 da Tabela 5.

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) \cdot dX = 0$$

⇓

$$\left| \int_0^1 \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) \cdot dX \right| \leq 10^{-3}$$

Tabela 5 : Teste da Integral com $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$

X	P	Y	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0	$P_2 = P_2^{SAT}(T)$	0	:	1	:
:	:	:	:	:	:
1	$P_1 = P_1^{SAT}(T)$	1	1	:	:

I-198

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 3 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a $P \approx 0$ const. ou $V^E \approx 0$** :

ELV em Baixa P , Tabelado com $X \equiv X_1, Y \equiv Y_1, 1-X \equiv X_2, 1-Y \equiv Y_2$

Tabela 6 : Dados ELV Não Isotérmicos, P const. e/ou $V^E \approx 0$

X	T	Y	H_N^E/RT^2
0	$T_2 = T_2^{SAT}(P)$	0	:
:	:	:	:
1	$T_1 = T_1^{SAT}(P)$	1	:

**Necessários dados H_N^E/RT^2
Coeficientes de Atividade
RLR, via Eqs de ELV em
Baixa P :**

$$PY = P_1^{SAT}(T) \hat{\gamma}_1 X \quad \Rightarrow \quad \hat{\gamma}_1 = \frac{PY}{P_1^{SAT} X}$$

$$P(1-Y) = P_2^{SAT}(T) \hat{\gamma}_2 (1-X) \quad \Rightarrow \quad \hat{\gamma}_2 = \frac{P(1-Y)}{P_2^{SAT} (1-X)}$$

I-191

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 3 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a $P \approx 0$ const. ou $V^E \approx 0$** :

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT - \frac{V_N^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

I-161b

$\Downarrow P \text{ const.}, \text{ ou } V_N^E / RT \approx 0, nc = 2$

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT + X_1 d \ln \hat{\gamma}_1 + X_2 d \ln \hat{\gamma}_2 = 0$$

Com $X \equiv X_1, 1-X \equiv X_2$ e com a **divisão** por dX :

$$\frac{H_N^E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dX} \right) + X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right) + (1-X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right) = 0$$

I-199

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 3 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a $P \approx 0$ const. ou $V^E \approx 0$** :

$$\frac{G_N^E}{RT} = X \ln \hat{\gamma}_1 + (1 - X) \ln \hat{\gamma}_2$$

I-194

⇓ *Diferenciando a P cte ou com $V_N^E / RT \approx 0$*

$$\left(\frac{dG_N^E / RT}{dX} \right) = \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) + X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right) + (1 - X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right)$$

Com (I-199) :

$$\frac{H_N^E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dX} \right) + X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right) + (1 - X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right) = 0$$

$$\frac{dG_N^E / RT}{dX} = \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) - \frac{H_N^E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dX} \right)$$

I-200

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 3 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a $P \approx 0$ const. ou $V^E \approx 0$** :

$$\left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=1} = \left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=0} + \int_0^1 \left(\frac{dG_N^E / RT}{dX} \right) dX$$

I-196

Com Normalização Simétrica em (I-196) – ERs RLR – e (I-200):

$$\left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=1} = 0, \quad \left. \frac{G_N^E}{RT} \right|_{X=0} = 0 \Rightarrow$$

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) dX = \int_{T_2}^{T_1} \frac{H_N^E}{RT^2} dT$$

I-201

$$\frac{dG_N^E / RT}{dX} = \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) - \frac{H_N^E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dX} \right) \Rightarrow$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 3 : Com (I-161b), em Sistema Binário “1”+”2”, p/ checar Consistência de Dados de **ELV Binário a $P \approx 0$ const. ou $V^E \approx 0$** :

Consistência Termodinâmica dos Dados Testada com (I-201), feita numericamente (e.g. Simpson) com dados γ_1, γ_2 da Tabela 7.

Tabela 7 : Teste da Integral Não Isotérmico com $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$

X	T	Y	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$	H_N^E/RT^2
0	$T_2 = T_2^{SAT}(P)$	0	:	1	:	:
:	:	:	:	:	:	:
1	$T_1 = T_1^{SAT}(P)$	1	1	:	:	:

$$\left| \int_0^1 \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) dX - \int_{T_2}^{T_1} \frac{H_N^E}{RT^2} dT \right| \leq 10^{-3}$$

I-202

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 4 : Com (I-161c), Verificação de Matrizes Jacobianas de Logs de Coeficientes de Atividade

$$\frac{H_N^E}{RT^2} dT - \frac{V_N^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0 \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \sum_k^{nc} X_k \left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}_k}{\partial X_j} \right)_{T,P,X_{i \neq j}} = 0$$

$\div dX_j$

$$\underline{X}^T \left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}}{\partial X_j} \right)_{T,P,X_{i \neq j}} = 0$$

I-203

Coluna j da Matriz Jacobiana de Logs de Coefs de Atividade

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 4 : Com (I-161c), Verificação de Matrizes Jacobianas de Logs de Coeficientes de Atividade

$$\underline{J}_{=\gamma} = \left(\underline{\nabla}_X \underline{\ln \hat{\gamma}}^T \right)^T \quad \{ nc \times nc \}$$

$$\underline{J}_{=\gamma} = \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}}{\partial X_1} \right)_{T,P,X_{j \neq 1}} \quad \left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}}{\partial X_2} \right)_{T,P,X_{j \neq 2}} \quad \dots \quad \left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}}{\partial X_{nc}} \right)_{T,P,X_{j \neq nc}} \right]$$

$$\underline{X}^T \left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}}{\partial X_j} \right)_{T,P,X_{i \neq j}} = 0 \Rightarrow \underline{X}^T \underline{J}_{=\gamma} = \underline{0}^T$$

I-204a

$$\underline{J}_{=\gamma}^T \underline{X} = \underline{0}$$

I-204b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 5 : Com (I-88h), Verificação de Matrizes Jacobianas de Logs de Coeficientes de Fugacidade

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} Y_k d \ln \hat{\phi}_k = 0 \xRightarrow{T, P, Y_{i \neq j} \text{ cte}} \sum_k^{nc} Y_k \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_k}{\partial Y_j}\right)_{T, P, Y_{i \neq j}} = 0$$

$\div dY_j$

$$\underline{Y}^T \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial Y_j}\right)_{T, P, Y_{i \neq j}} = 0$$

I-205

Coluna j da Matriz Jacobiana de Logs de Coefs de Fugacidade

Cap. I : Revisão de Termodinâmica

4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas

4.16 Consistência Termodinâmica & Coeficientes de Atividade

Opção 5 : Com (I-88h), Verificação de Matrizes Jacobianas de Logs de Coeficientes de Fugacidade

$$\underline{J}_{=\phi} = \left(\underline{\nabla}_Y \underline{\ln \hat{\phi}}^T \right)^T$$

$$\underline{J}_{=\phi} = \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial Y_1} \right)_{T,P,Y_{j \neq 1}} \quad \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial Y_2} \right)_{T,P,Y_{j \neq 2}} \quad \dots \quad \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial Y_{nc}} \right)_{T,P,Y_{j \neq nc}} \right]$$

$$\underline{Y}^T \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial Y_j} \right)_{T,P,Y_{i \neq j}} = 0 \Rightarrow$$

$$\underline{Y}^T \underline{J}_{=\phi} = \underline{0}^T$$

I-206a

$$\underline{J}_{=\phi}^T \underline{Y} = \underline{0}$$

I-206b