

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

O Critério de Equilíbrio Primordial é expresso através de um dos Enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica *2ªLTD* para Sistemas Isolados :

“Em um *Sistema Fechado (SF)*, mantido sob *Restrições de Energia e Volume* (i.e. Sistema é Isolado), o *Estado de Equilíbrio* atingido após Evolução partindo de Condição Inicial que satisfaz as *Restrições de Preparação*, é aquele de *Máxima Entropia* relativamente a todas *Configurações Possíveis* (i.e. que cumprem Restrições de Preparação, Energia, Volume e Fechamento)”

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 2ºLTD

“Em um *Sistema Fechado (SF)*, mantido sob *Restrições de Energia e Volume* (i.e. Sistema é Isolado), o *Estado de Equilíbrio* atingido após Evolução partindo de Condição Inicial que satisfaz as *Restrições de Preparação*, é aquele de *Máxima Entropia* relativamente a todas *Configurações Possíveis* (i.e. que cumprem Restrições de Preparação, Energia, Volume e Fechamento)”

**Obs (i) : O Sistema é Isolado pois:**

$$\left. \begin{array}{l} V \text{ cte} \Rightarrow W = 0 \\ U \text{ cte} \Rightarrow \Delta U = 0 \\ \text{Sistema Fechado e Rígido (V cte)} \Rightarrow \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \Delta U = Q - W \\ \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow Q = 0 \Rightarrow \\ 1^\circ \text{ LTD} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Sistema Isolado}$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 2ªLTD

“Em um *Sistema Fechado (SF)*, mantido sob *Restrições de Energia e Volume* (i.e. Sistema é Isolado), o *Estado de Equilíbrio* atingido após Evolução partindo de Condição Inicial que satisfaz as *Restrições de Preparação*, é aquele de *Máxima Entropia* relativamente a todas *Configurações Possíveis* (i.e. que cumprem Restrições de Preparação, Energia, Volume e Fechamento)”

Obs (ii) : O Enunciado da *2ªLTD* pode ser interpretado como:

“Dado um *Sistema Isolado (SI = SF + (Q=0) + (ΔU=0))*, sua *Evolução Espontânea* ocorre no sentido de *Aumentar sua Entropia (S)*. A Evolução cessa quando não é possível nenhum crescimento adicional em *S* (i.e. seu valor é *Máximo*)”

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 2ªLTD

“Em um *Sistema Fechado (SF)*, mantido sob *Restrições de Energia e Volume* (i.e. Sistema é Isolado), o *Estado de Equilíbrio* atingido após Evolução partindo de Condição Inicial que satisfaz as *Restrições de Preparação*, é aquele de *Máxima Entropia* relativamente a todas *Configurações Possíveis* (i.e. que cumprem Restrições de Preparação, Energia, Volume e Fechamento)”

Obs (iii) : O Sistema têm as seguintes características:

- # Finitude : Massa, Volume, Energia etc, são Finitos;
- # Fronteiras apropriadas que definem as *Trocas* possíveis, por exemplo, *Paredes Diatérmicas* permitem *Trocas de Calor*, *Paredes Adiabáticas* não permitem; *Paredes Móveis* permitem trocas de *Volume*, *Paredes Rígidas* não permitem, etc;

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Definindo Reservatórios (comparar com o Sistema anterior) :

- # Sistemas Infinitos e Uniformizados, perfeitamente Equilibrados Internamente, com Fronteiras apropriadas a certas Trocas;
- # São Estoques Infinitos de uma ou mais *Quantidades Transferíveis (QT)* sob ação de uma (ou mais) Diferença de Potencial associada a um (ou mais) *Parâmetro Intensivo Característico (PIC)* do Reservatório;
- # *Quantidades Transferíveis (QT)* : Mols de  $k$ , Calor, Volume, etc
- # *Parâmetros Intensivos Característicos (PIC)* : Potencial Químico  $k$ , Temperatura, Pressão, etc;
- # A cada *QT* associa-se um *PIC*. Havendo uma Diferença *PIC* entre o Sistema e um Reservatório, surgirá, um Fluxo da *QT* do Reservatório em questão, direcionado pela Diferença *PIC*;

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

**Definindo Reservatórios (comparar com o Sistema anterior) :**

**# Quantidades Transferíveis ( $QT$ ), Parâmetros Intensivos Característicos ( $PIC$ ) & Fronteiras (Paredes) Necessárias**

**Tabela 8 :  $QTs$ ,  $PICs$  e Fronteiras Necessárias**

Quantidade Transferível ( $QT$ )	Parâmetro Intensivo Característico ( $PIC$ )	Fronteira Necessária
<i>Volume (<math>V</math>)</i>	<i>Pressão (<math>P</math>)</i>	<i>Parede Móvel</i>
<i>Calor (<math>Q</math>)</i>	<i>Temperatura (<math>T</math>)</i>	<i>Parede Diatérmica</i>
<i>Volume (<math>V</math>) Calor (<math>Q</math>)</i>	<i>Pressão (<math>P</math>) Temperatura (<math>T</math>)</i>	<i>Parede Móvel Parede Diatérmica</i>
<i>Mols <math>k</math> (<math>N_k</math>) Calor (<math>Q</math>)</i>	<i>Potencial Químico <math>k</math> (<math>\mu_k</math>) Temperatura (<math>T</math>)</i>	<i>Parede Permeável a <math>k</math> Parede Diatérmica</i>

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

# Por serem infinitos, Reservatórios são representados como abaixo, com seus rótulos apropriados e *PICs* expostos :

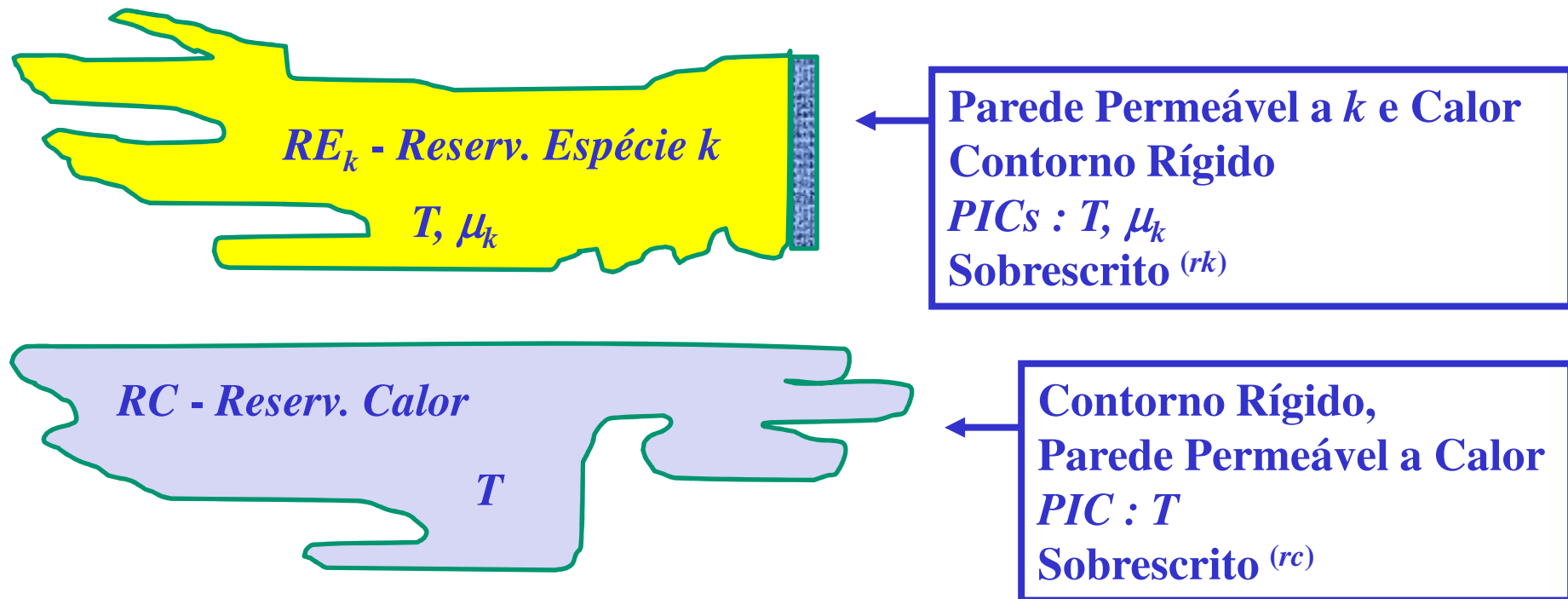


Figura 30

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

# Dada sua finitude, o Sistema é representado como abaixo, com as Propriedades de interesse devidamente expostas e com suas propriedades de contorno devidamente representadas :

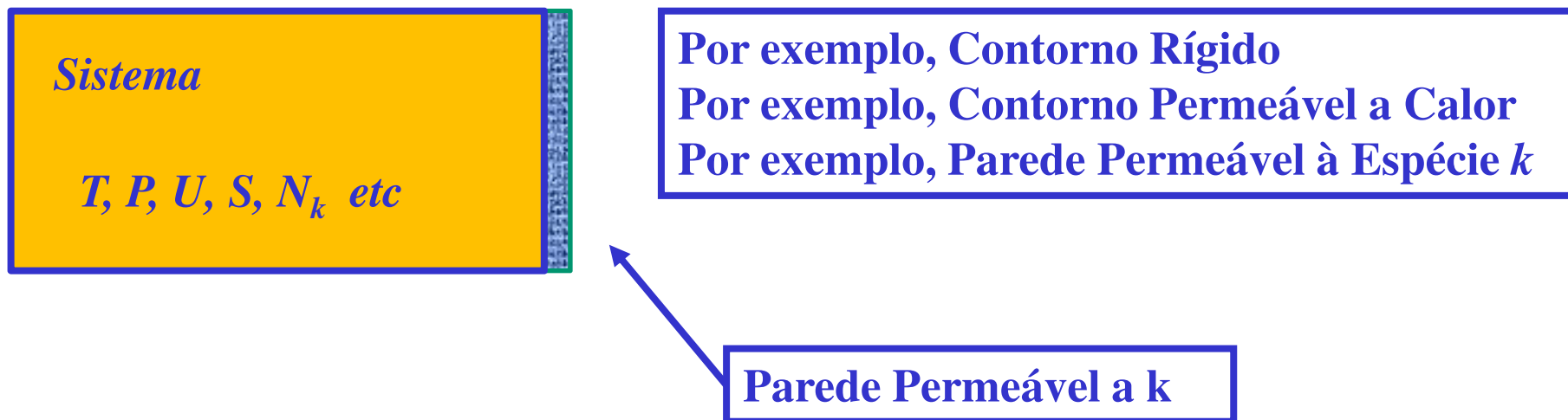


Figura 31



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Definindo Reservatórios :

- # Reservatórios somente evoluem Quase-Esteticamente (i.e. sobre *TQEs*), de modo que estão sempre em *Equilíbrio Interno* (*EI*) não importando o Grau de Irreversibilidade que caracterize a Transição ocorrendo no Sistema;
- # É importante notar que a evolução no Sistema é Irreversível, mas nos Reservatórios há *Equilíbrio Interno* (*EI*)
- # Variáveis do Sistema Não terão Subscritos ou Sobrescritos;
- # Variáveis Extensivas de Reservatórios terão Subscritos ou Sobrescritos típicos do Reservatório em questão (e.g. *r*, *c*, *v* etc)
- # Nos Contatos Reservatórios-Sistema, admitiremos que o *PIC* do Reservatório foi imposto ao Sistema, que o compartilha;
- # Assim, *PICs* compartilhados Reservatório-Sistema, **NÃO** terão analogamente Sobrescritos ou Subscritos.

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Definindo Reservatórios :

- # Reservatórios são designados para Interagir apenas com o Sistema; Não há sentido em interações Reservatório-Reservatório;
- # Por serem Estoques Infinitos de  $QTs$ , e por ser Finito o Sistema, ao longo de interações Sistema-Reservatórios as Trocas de  $QTs$  NÃO produzem variação sensível nos  $PICs$  característicos dos Reservatórios (noção *Saco-Sem-Fundo*);
- # Alguns Reservatórios são Sistemas Fechados ( $SF$ ) executando apenas trocas de Calor e/ou Volume;
- # Alguns Reservatórios são Sistemas Abertos ( $SA$ ) executando trocas de Calor e de Substâncias Específicas;
- # Alguns Reservatórios são Sistemas Abertos ( $SA$ ) executando trocas de Volume e de Substâncias Específicas;

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Definindo Reservatórios :

# A partir das observações anteriores, e devido a Reservatórios só seguirem *TQEs*, vale para os mesmos ao longo da transição, a Forma Fundamental da Energia para Sistemas Abertos (SA)

$$dU^{(r)} = TdS^{(r)} - PdV^{(r)} + \sum_i^{nc} \mu_i dN_i^{(r)}$$

**I-207**

- # Note que os *PICs* NÃO recebem rótulos do Reservatório porque serão Compartilhados com o Sistema, e não há rótulo nas coisas do Sistema;
- # Eq. (I-207) foi posta na Forma mais geral; seu uso deve ser particularizado às características do Reservatório (e.g. se Reservatório é *SF*, termos *dN* são removidos, etc);

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### **Apresentando Reservatórios e suas Equações de Operação :**

- # Alguns Reservatórios são apresentados em termos das suas Características Internas, Rótulos, Paredes,  $QTs$ ,  $PICs$  e Equações de Operação;**
- # Equações de Operação resultam da Forma Fundamental (I-207) particularizada ao Reservatório em questão;**
- # Equações de Operação dos Reservatórios irão compor Restrições aplicáveis à Transição Experimentada pelo Sistema**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Reservatório de Calor (*RC*) :

# Infinito, Volume Constante, Parede Diatérmica, *SF*, *EI*

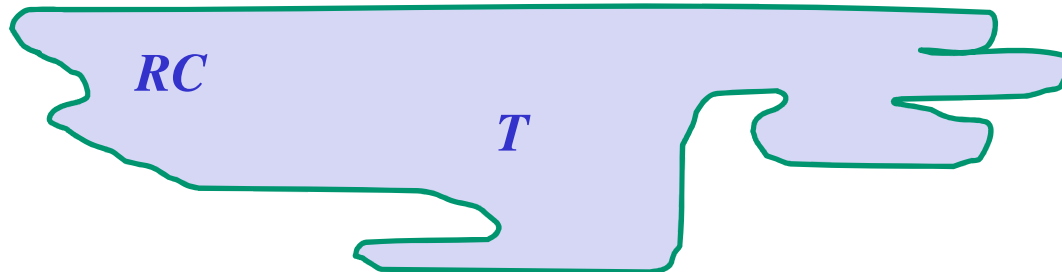
# *PIC* : *T*, *QT* : Calor (Trocas de Calor a *V cte*)

# Variáveis :  $U^{(rc)}$ ,  $V^{(rc)}$ ,  $S^{(rc)}$ ,  $N^{(rc)}$ , *T*

Equação de Operação via (I-207) :

$$dV^{(rc)} = 0, dN_k^{(rc)} = 0 \Rightarrow dU^{(rc)} = TdS^{(rc)}$$

I-208



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Reservatório de Volume (RV) :

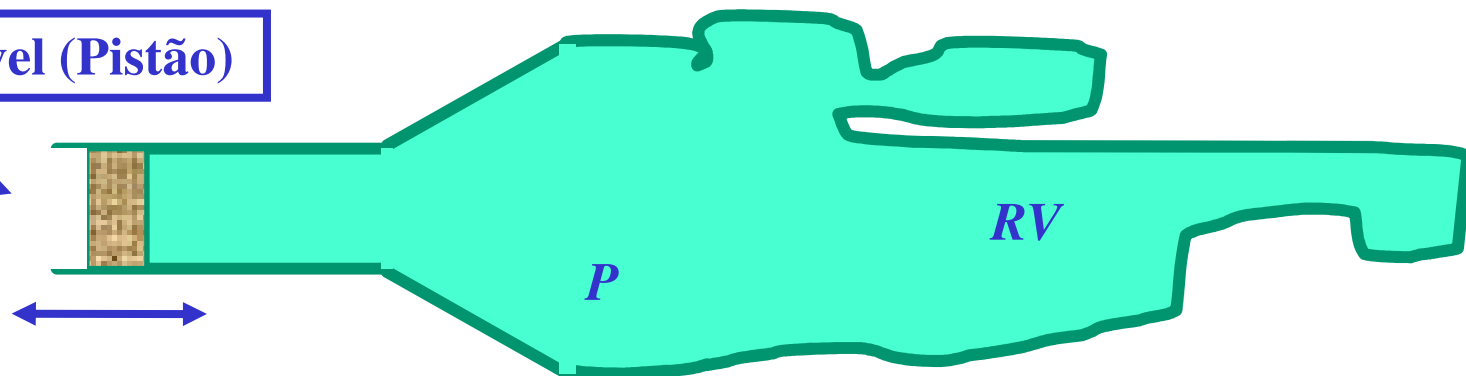
- # Infinito, Parede Adiabática, uma Parede Móvel, demais rígidas
- # *SF, EI, Entropia Constante (TQE Adiabática)*
- # *PIC : P, QT : V (Trocas de Volume a S cte)*
- # Variáveis :  $U^{(rv)}$ ,  $V^{(rv)}$ ,  $S^{(rv)}$ ,  $N^{(rv)}$ ,  $P$

Equação de Operação via (I-207) :

I-209

$$dS^{(rv)} = 0, dN_k^{(rv)} = 0 \Rightarrow dU^{(rv)} = -PdV^{(rv)}$$

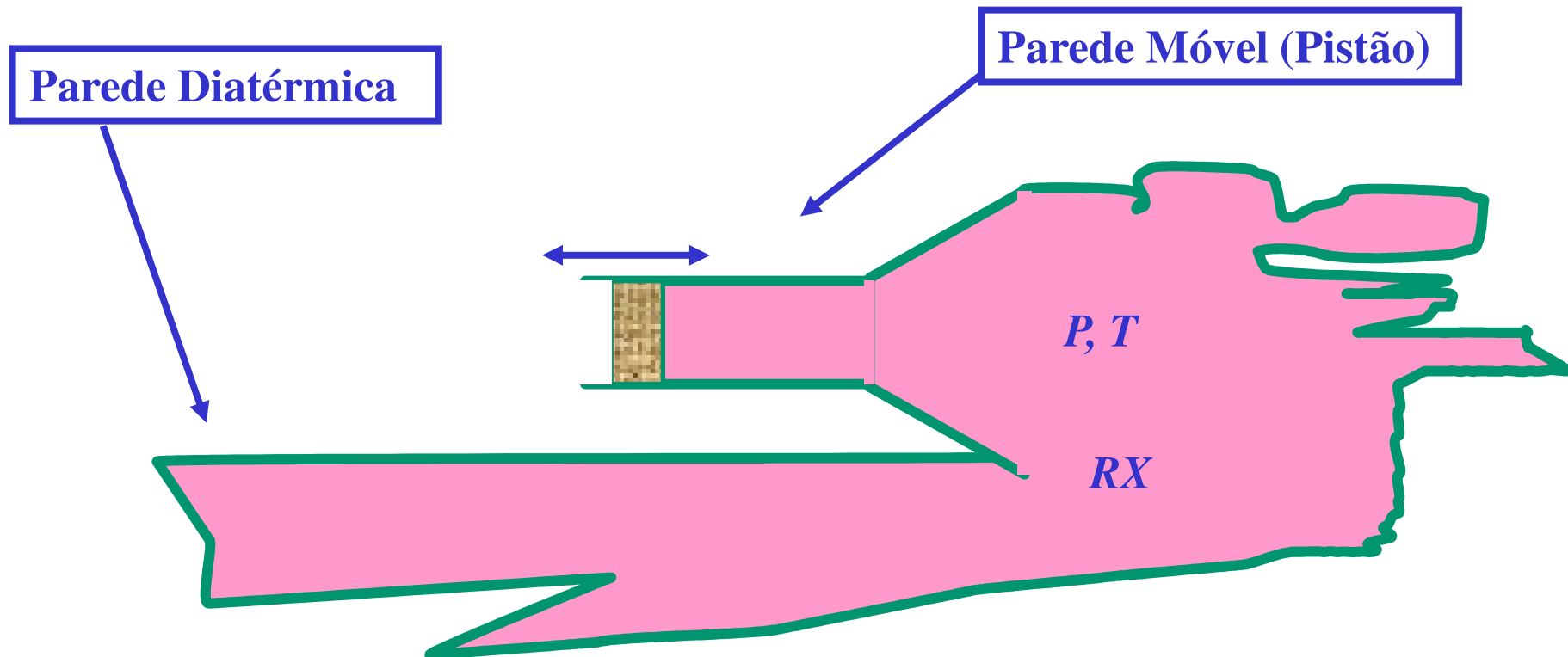
Parede Móvel (Pistão)



# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

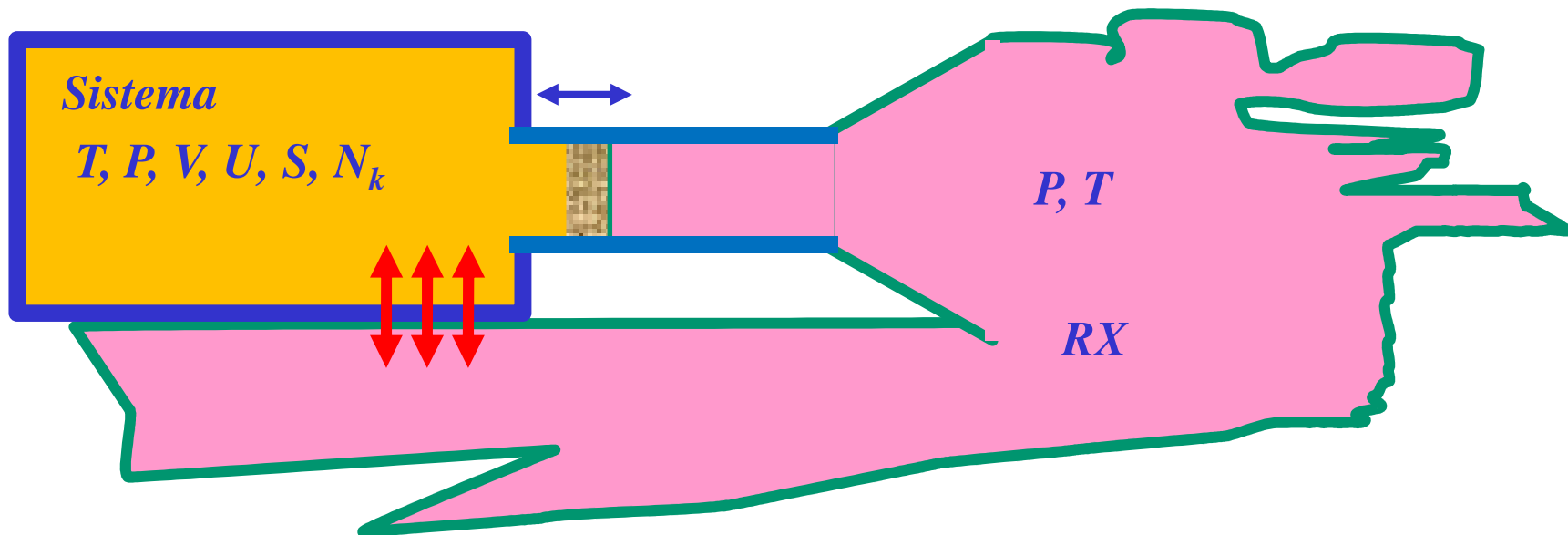
## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

**Reservatório de Volume e de Calor ( $RX$ ) :**



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio**

**Reservatório de Volume e de Calor ( $RX$ ) : ver Lista 4**  
**Interação com o Sistema : Parede Móvel e Parede Diatérmica**





## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

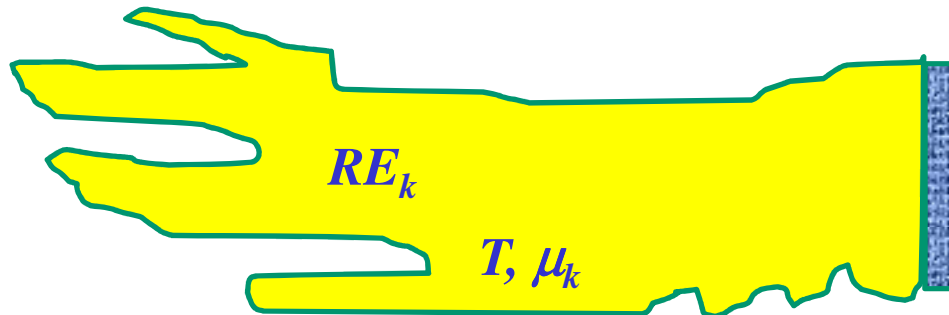
#### Reservatório de Espécie $k$ ( $RE_k$ ) :

- # Infinito, Paredes Diatérmicas e Rígidas, Volume Constante
- # Uma Parede Permeável *apenas* a  $k$  e ao Calor (Energia)
- #  $SA, EI, Volume$  e Moles de Espécies  $j \neq k$  Constantes
- #  $PIC : T, \mu_k, QT : Energia, N_k$  (Trocas Energia+Mols  $k$  a  $V$  cte)
- # Variáveis :  $U^{(rk)}, V^{(rk)}, S^{(rk)}, N^{(rk)}, T, \mu_k$

Equação de Operação via (I-207) :

I-210

$$dV^{(rk)} = 0, dN_{j \neq k}^{(rk)} = 0 \Rightarrow dU^{(rk)} = TdS^{(rk)} + \mu_k dN_k^{(rk)}$$



Parede Permeável a  $k$  e Calor  
Contorno Rígido

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Observações 1 : Sistema e Interações Sistema-Reservatório

- # O Sistema **NÃO** está em Equilíbrio Interno (*EI*), i.e. no seu interior alguma Transformação Irreversível ocorre;
- # Todavia, estando o Sistema em contato com Reservatórios, o Sistema adquire **Equilíbrio Imediato** com o(s) Reservatório(s) em questão **com respeito ao(s) respectivo(s) *PIC(s)***
- # e.g. havendo contato Sistema-*RC*, a **Temperatura do Sistema** está uniforme e igual à **Temperatura do *RC***; mas internamente o Sistema **NÃO** está em Equilíbrio, razão pela qual não podemos aplicar-lhe a Forma Fundamental (II-1);
- # e.g. havendo contato Sistema-*RV*, a **Pressão do Sistema** é uniforme e igual à **Pressão do *RV***; mas internamente o Sistema **NÃO** está em Equilíbrio, etc;

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Observações 2 : Macro-Sistema e Enunciado Primordial 2ªLTD

- # Nosso Objetivo : Partindo do **Enunciado Primordial da Segunda Lei**, queremos atingir outros Critérios de Equilíbrio gerados sob outros Quadros de Restrições impostas ao Sistema distintos das restrições grosseiras do Enunciado Primordial da Segunda Lei (i.e. Sistema Isolado, etc);
- # O Enunciado Primordial **2ªLTD** refere-se a Sistema Isolado (**SI**); em vista disto, e como o Sistema Não está em geral Isolado, aplicamos o Enunciado ao **Macro-Sistema** composto pelo Sistema + Reservatórios pertinentes. Este **Macro-Sistema** está Isolado pois não existem processos de Troca de Energia em seu Contorno; i.e. todas as Trocas do Sistema foram incluídas no **Interior** do Macro-Sistema;

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Observações 3 : Tipos de Contato Sistema-Reservatórios

- # Ao conectar o Sistema a Reservatório, este Contato ocorre via **Fronteira ou Parede** apropriada para a Troca. Tal Troca ou Transferência terá **Resistência Nula** para ocorrer (i.e. usa Diferença de Potencial Infinitesimal) já que Sistema e Reservatório estão Equilibrados com relação ao **PIC** responsável pela Transferência;
- # Eventualmente, o Contato Sistema-Reservatório será do tipo **Intermitente**, i.e. **Não Há Equilíbrio Sistema-Reservatório** acima, apenas visa-se produzir uma certa Troca de  $QT$ . Este **Contato Parcial** busca **Controlar** uma Propriedade do Sistema (e.g. Entropia) e sendo indicado por **Flecha 1-Direcional Tortuosa**; já o Contato Total (*full*) usa **Flecha 2-Direcional Reta**



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### Observações 4 : Do Enunciado Primordial $2^{\circ}LTD$ a Outros

- # **Objetivo:** Partindo do **Enunciado Primordial da  $2^{\circ}LTD$** , buscar atingir outros Critérios de Equilíbrio válidos **sob outros Quadros de Restrições** impostas ao Sistema, distintos das **Restrições Grosseiras** do Enunciado Primordial  $2^{\circ}LTD$  (i.e. Sistema Isolado, etc);
- # **Etapas:** (i) Configurar o Macro-Sistema de modo que o Sistema esteja sob as Restrições que deseja investigar;  
(ii) Escrever as Restrições Impostas ao Sistema em função dos Reservatórios e suas Formas de Contato;  
(iii) Aplicar o Enunciado Primordial  $2^{\circ}LTD$  ao Macro-Sistema;  
(iv) Obter o Sentido de Variação de certa **Propriedade do Sistema** à medida que este busca o Equilíbrio, i.e. tal Propriedade Aumenta (maximiza) ou Diminui (minimiza).

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.1. Sistema Fechado com $S$ , $V$ Constantes

# Sistema : Fechado, Contorno Rígido, Permeável ao Calor, Contato com  $RC$  Frio, em modo **Intermitente**, para manter Constante a **Entropia do Sistema**, já que esta, pela Irreversibilidade, tenderá a crescer. A Função do Contato Intermitente com  $RC$  é Controlar a Entropia do Sistema, mantendo-a Constante no valor de início da Transição.

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.1. Sistema Fechado com $S, V$ Constantes

I-211

*SF, MS Fechado*

$$U_T = U + U^{(rc)} \text{ Const.}$$

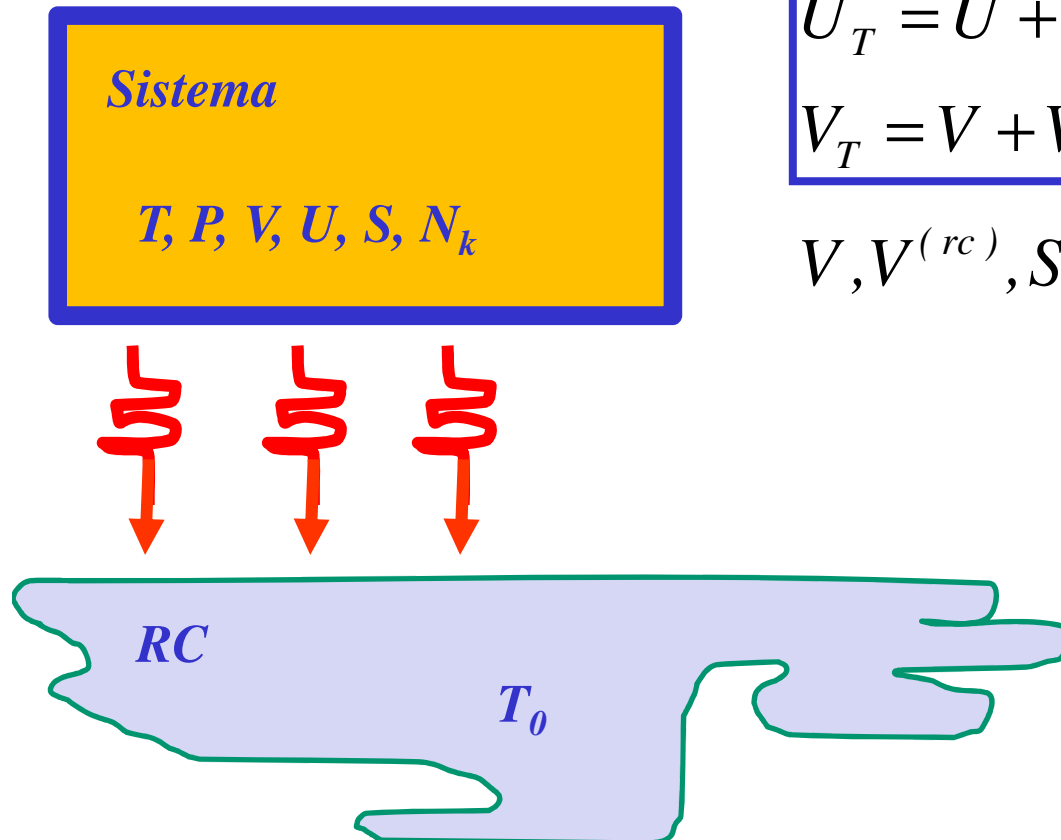
$$V_T = V + V^{(rc)} \text{ Const.}$$

$$V, V^{(rc)}, S \text{ Const.}$$

**2ºLTD**

$$S_T = S + S^{(rc)} \uparrow$$

$$dS_T \geq 0$$



# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

### 5.1. Sistema Fechado com $S, V$ Constantes

*Sistema*

$T, P, V, U, S, N_k$

*Restrições na Busca do EI*

$$(i) dU + dU^{(rc)} = 0; \quad (ii) dV = 0, dS = 0$$

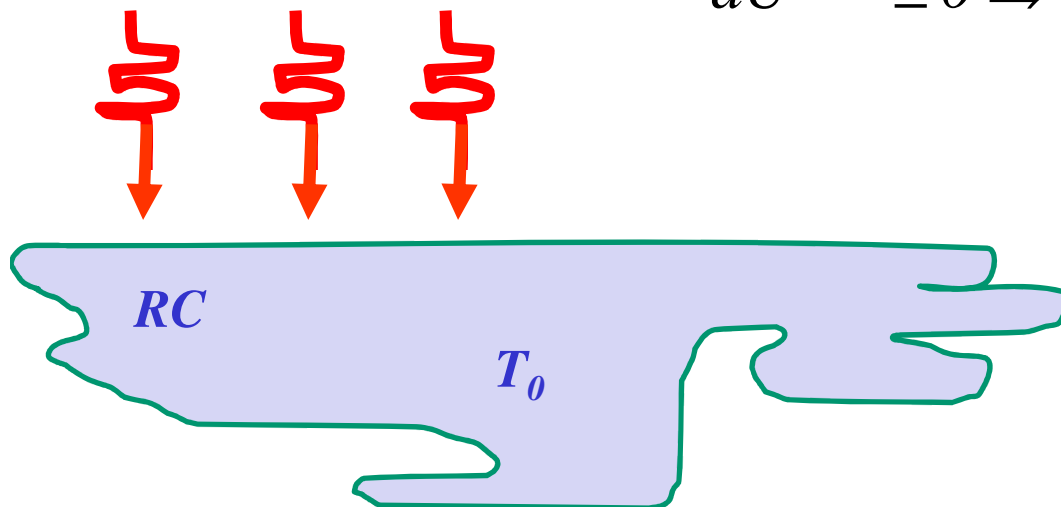
$$(iii) dS + dS^{(rc)} \geq 0; \quad (iv) dU^{(rc)} = T_0 dS^{(rc)}$$

$$(ii) + (iii) \Rightarrow dS^{(rc)} \geq 0 \Rightarrow (iv) \Rightarrow dU^{(rc)} \geq 0$$

$$dU^{(rc)} \geq 0 \Rightarrow (ii) \Rightarrow dU \leq 0$$

*Busca do EI*

$$dU \leq 0$$





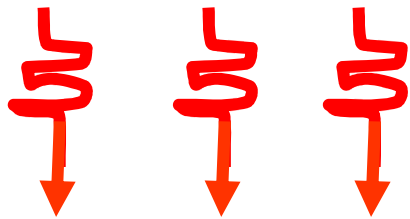
# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

### 5.1. Sistema Fechado com $S, V$ Constantes

*Sistema*

$T, P, V, U, S, N_k$



$RC$

$T_0$

*Restrições no EI*

$$(i) dU + dU^{(rc)} = 0; \quad (ii) dV = 0, dS = 0$$

$$(iii) dS + dS^{(rc)} = 0$$

**$S_T$  Max.**

$$(iv) dU^{(rc)} = T_0 dS^{(rc)}$$

$$(ii) + (iii) \Rightarrow dS^{(rc)} = 0 \Rightarrow (iv) \Rightarrow dU^{(rc)} = 0$$

$$dU^{(rc)} = 0 \Rightarrow (i) \Rightarrow dU = 0$$

**no EI**

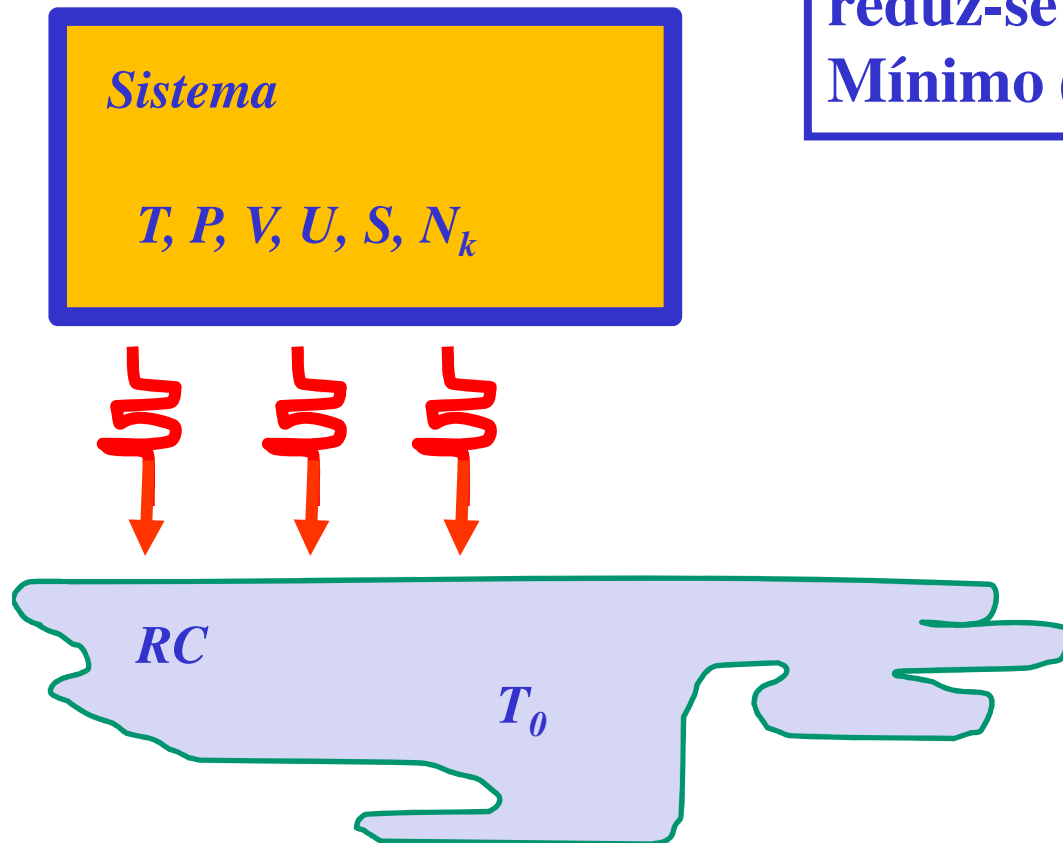
**$dU = 0$**

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

### 5.1. Sistema Fechado com $S, V$ Constantes

Na Evolução de  $SF$ , a  $S, V$  *cte*,  $U$  reduz-se ( $dU \leq 0$ ) até atingir o valor Mínimo ( $dU=0$ ) no Equilíbrio



Critério

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow U \text{ é Mínimo}$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

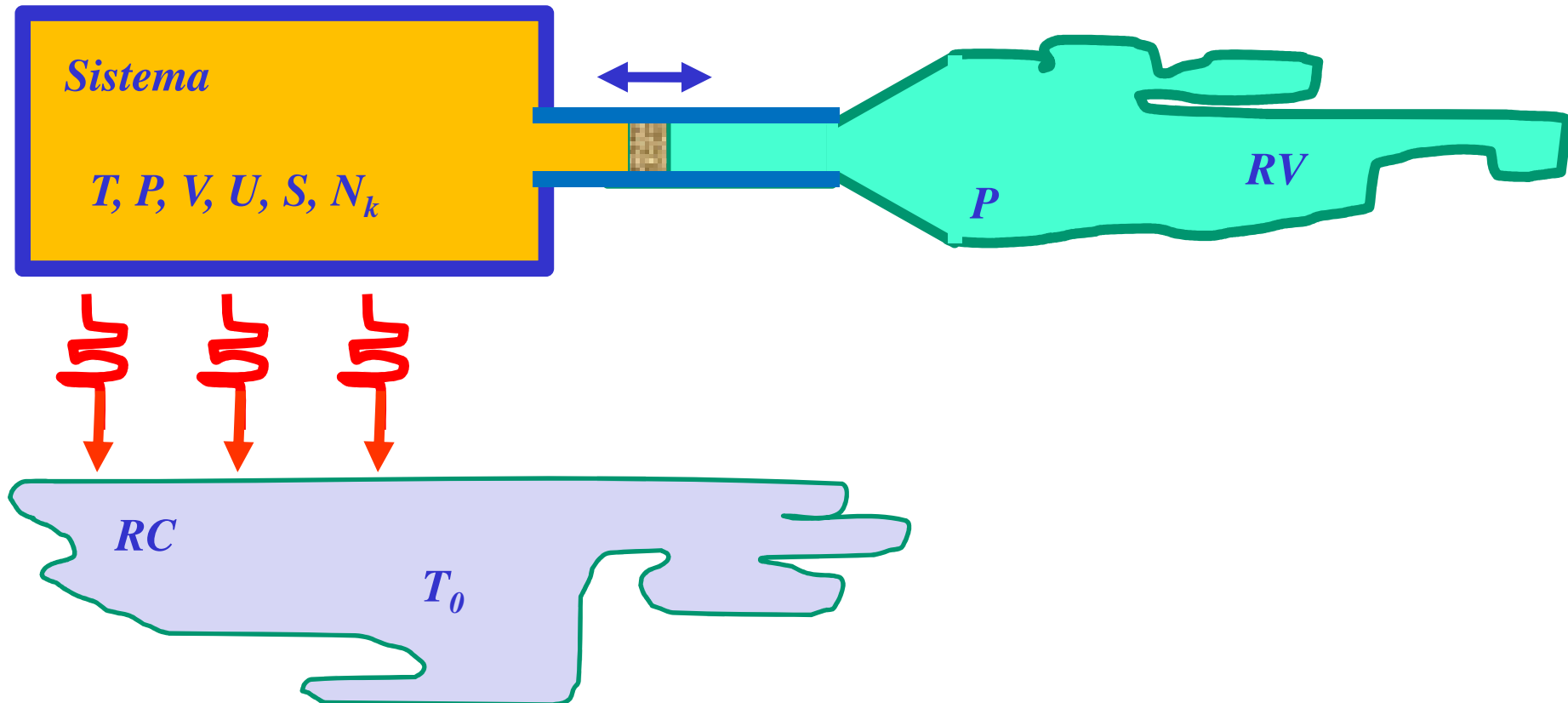
#### 5.2. Sistema Fechado com $S, P$ Constantes

# Sistema : Fechado, Contorno com Parede Móvel para Trocas de Volume com  $RV$ , Contorno Permeável ao Calor para Contato com  $RC$  Frio, em modo **Intermitente**, para manter Constante a **Entropia do Sistema**, já que esta, pela Irreversibilidade, tenderá a crescer. A Função do Contato **Intermitente** com  $RC$  é **Controlar a Entropia** do Sistema, mantendo-a Constante no valor de início da Transição. A Função do **Contato Total** com  $RV$  é manter a **Pressão do Sistema Constante** no valor do  $PIC$  do  $RV$ .

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

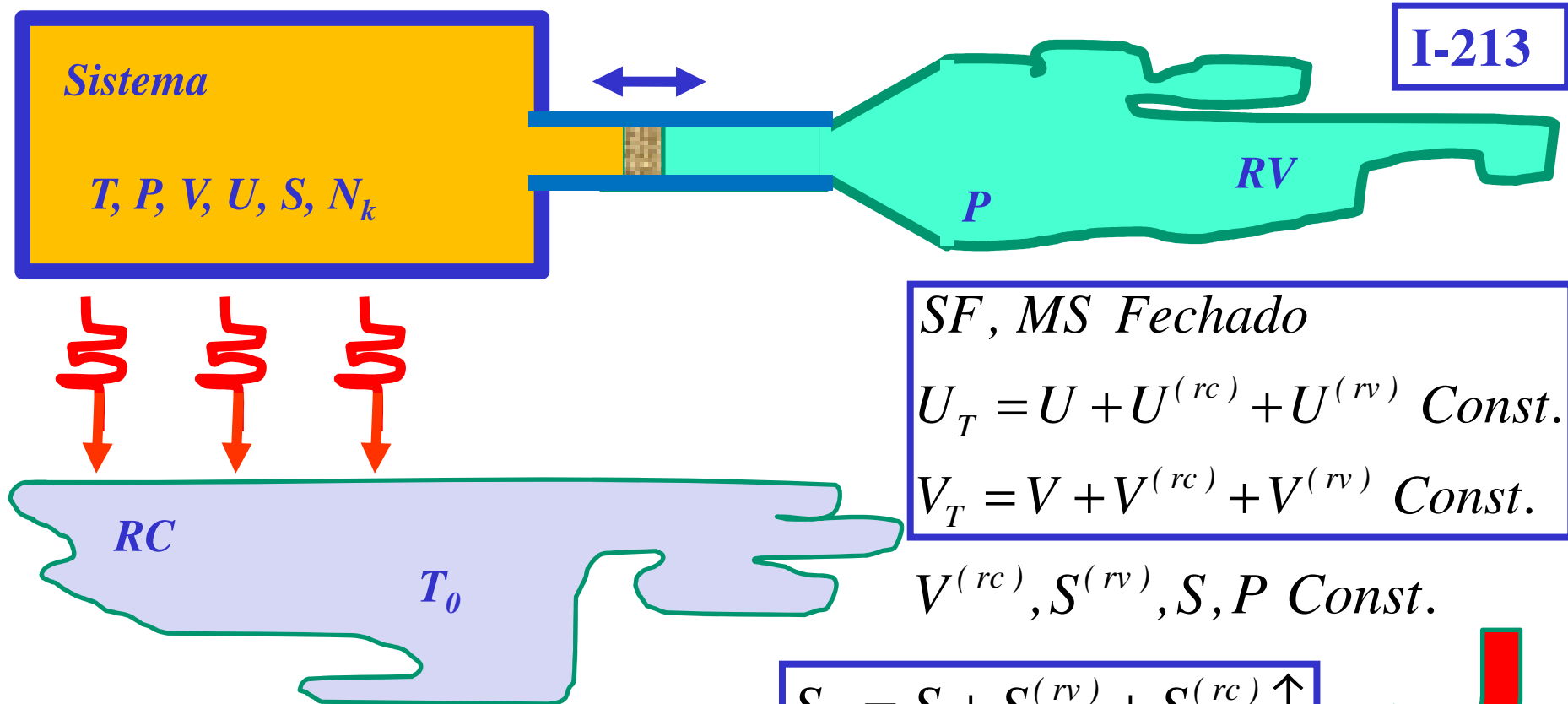
### 5.2. Sistema Fechado com $S, P$ Constantes



# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

### 5.2. Sistema Fechado com $S, P$ Constantes



*SF, MS Fechado*  
 $U_T = U + U^{(rc)} + U^{(rv)} \text{ Const.}$   
 $V_T = V + V^{(rc)} + V^{(rv)} \text{ Const.}$

$V^{(rc)}, S^{(rv)}, S, P \text{ Const.}$

$$S_T = S + S^{(rv)} + S^{(rc)} \uparrow$$

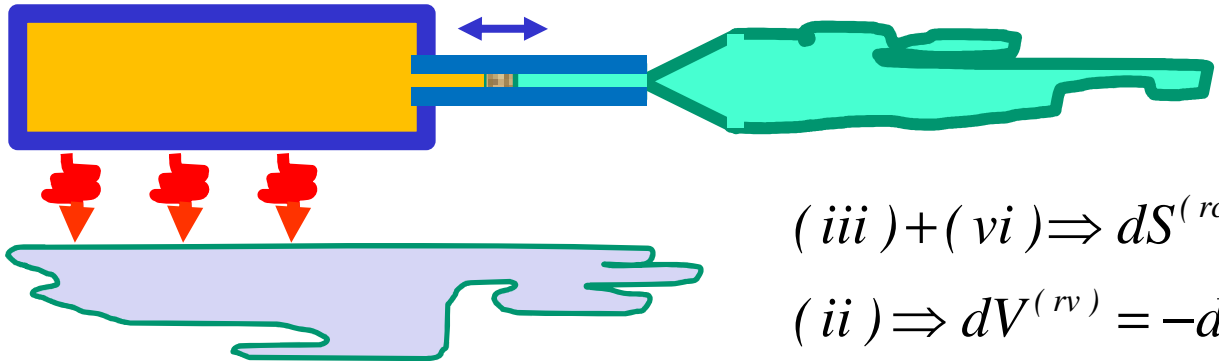
$$dS_T \geq 0$$

**2º-LTD**

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

### 5.2. Sistema Fechado com $S, P$ Constantes



$$(iii) + (vi) \Rightarrow dS^{(rc)} \geq 0 \Rightarrow (iv) \Rightarrow dU^{(rc)} \geq 0$$

$$(ii) \Rightarrow dV^{(rv)} = -dV \Rightarrow (v) \Rightarrow dU^{(rv)} = PdV$$

- Restrições na Busca do EI*
- (i)  $dU + dU^{(rc)} + dU^{(rv)} = 0$
  - (ii)  $dV + dV^{(rv)} = 0$
  - (iii)  $dS = 0, dS^{(rv)} = 0, dV^{(rc)} = 0$
  - (iv)  $dU^{(rc)} = T_0 dS^{(rc)}$
  - (v)  $dU^{(rv)} = -PdV^{(rv)}$
  - (vi)  $dS + dS^{(rc)} + dS^{(rv)} \geq 0$

$$\left. \begin{array}{l} dU^{(rc)} \geq 0 \\ dU^{(rv)} = PdV \end{array} \right\} \Rightarrow dU + PdV \leq 0$$

(i)

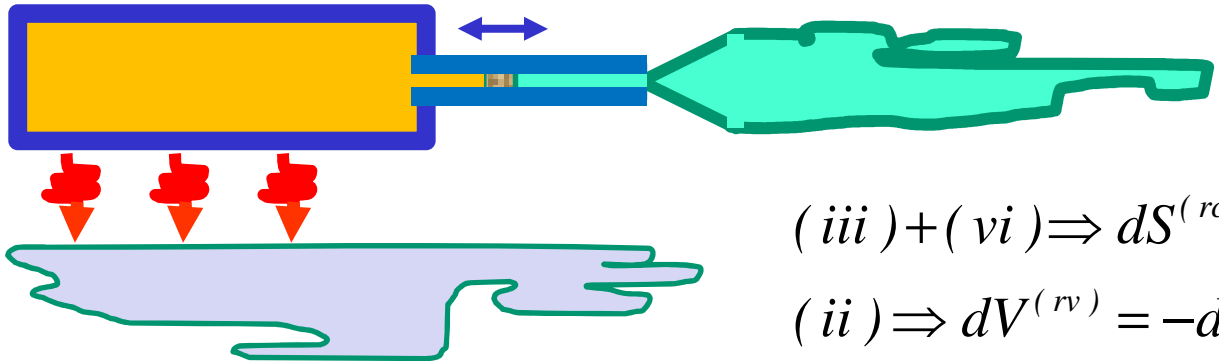
**Busca do EI**

$d(U + PV) \leq 0 \Leftrightarrow dH \leq 0$

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

### 5.2. Sistema Fechado com $S, P$ Constantes



- Restrições no EI*
- (i)  $dU + dU^{(rc)} + dU^{(rv)} = 0$
  - (ii)  $dV + dV^{(rv)} = 0$
  - (iii)  $dS = 0, dS^{(rv)} = 0, dV^{(rc)} = 0$
  - (iv)  $dU^{(rc)} = T_0 dS^{(rc)}$
  - (v)  $dU^{(rv)} = -PdV^{(rv)}$
  - (vi)  $dS + dS^{(rc)} + dS^{(rv)} = 0$

$$(iii) + (vi) \Rightarrow dS^{(rc)} = 0 \Rightarrow (iv) \Rightarrow dU^{(rc)} = 0$$

$$(ii) \Rightarrow dV^{(rv)} = -dV \Rightarrow (v) \Rightarrow dU^{(rv)} = PdV$$

$$\left. \begin{array}{l} dU^{(rc)} = 0 \\ dU^{(rv)} = PdV \\ (i) \end{array} \right\} \Rightarrow dU + PdV = 0$$

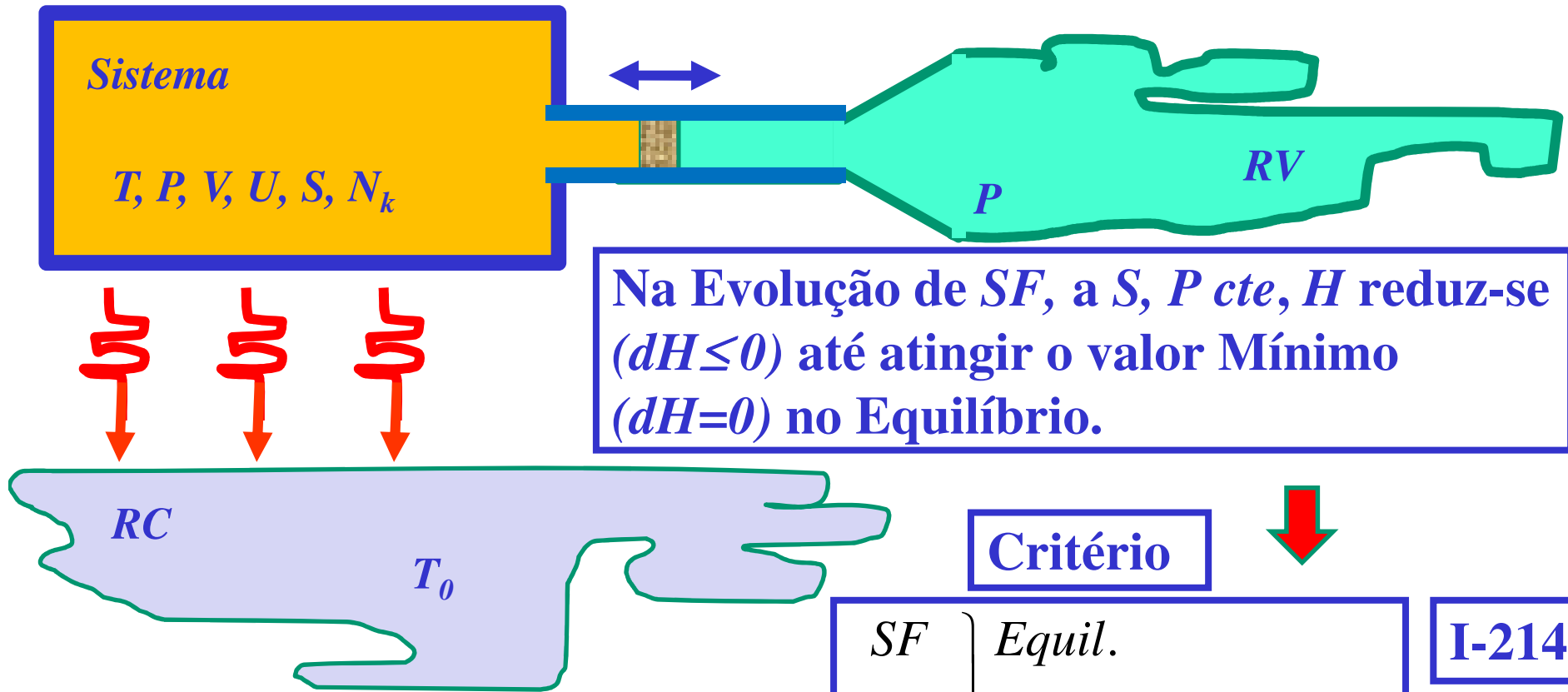


$$d(U + PV) = 0 \Leftrightarrow dH = 0$$

**$S_T$  Max.**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio**

**5.2. Sistema Fechado com  $S, P$  Constantes**



**Critério**

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow H \text{ é Mínimo}$$

**I-214**



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.3. Sistema Fechado com $T, V$ Constantes

# Sistema : Fechado, Contorno Rígido ( $V$  *cte*), Contorno Permeável ao Calor para Contato Total com  $RC$  visando a manter Constante a **Temperatura do Sistema**. O **Contato Total** com  $RC$  mantém a **Temperatura do Sistema Constante** no valor do  $PIC$  do  $RC$ .

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.3. Sistema Fechado com $T, V$ Constantes

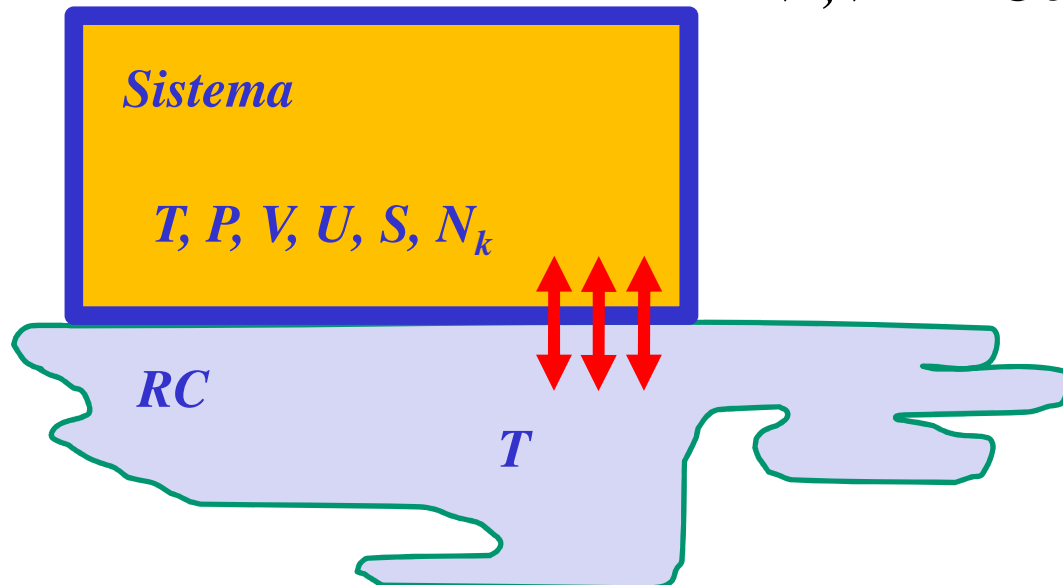
*SF, MS Fechado*

$$U_T = U + U^{(rc)} \text{ Const.}$$

$$V_T = V + V^{(rc)} \text{ Const.}$$

$$V, V^{(rc)} \text{ Const.}$$

I-215



$$S_T = S + S^{(rc)} \uparrow$$

$$dS_T \geq 0$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.3. Sistema Fechado com $T, V$ Constantes

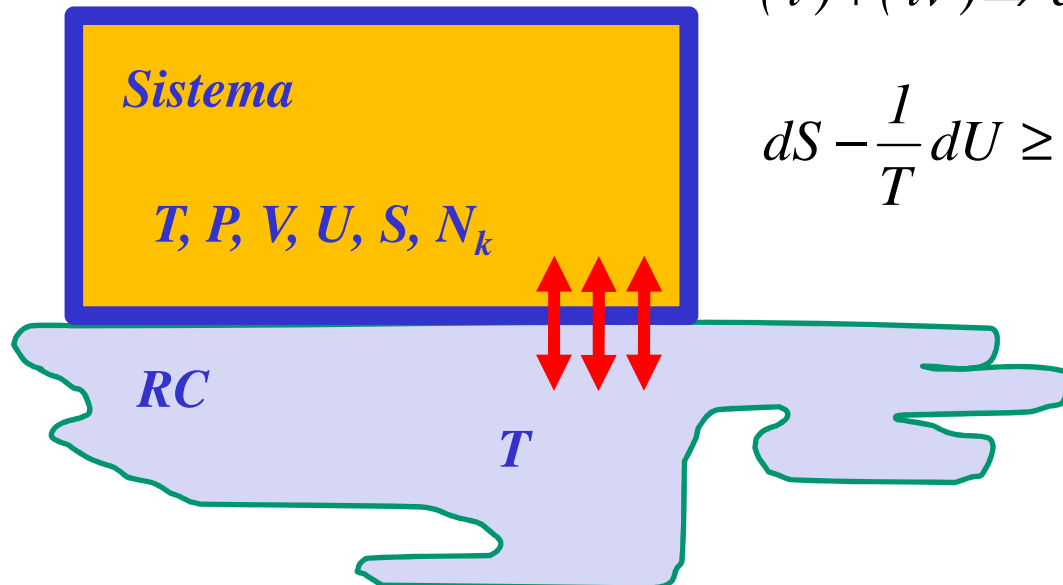
*Restrições na Busca do EI*

$$(i) dU + dU^{(rc)} = 0; \quad (ii) dV = 0, dV^{(rc)} = 0$$

$$(iii) dS + dS^{(rc)} \geq 0; \quad (iv) dU^{(rc)} = TdS^{(rc)}$$

$$(i) + (iv) \Rightarrow dS^{(rc)} = -\frac{1}{T}dU \Rightarrow dS - \frac{1}{T}dU \geq 0$$

$$dS - \frac{1}{T}dU \geq 0 \Rightarrow dU - TdS \leq 0 \Rightarrow d(U - TS) \leq 0$$



***Busca do EI***

$$d(U - TS) \leq 0 \Leftrightarrow dA \leq 0$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.3. Sistema Fechado com $T, V$ Constantes

*Restrições no EI*

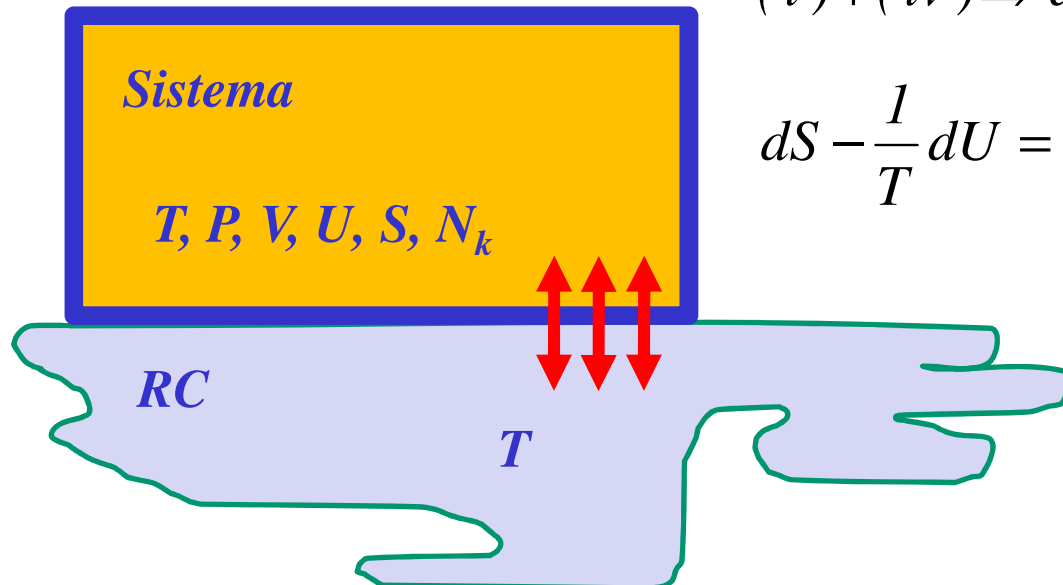
$$(i) dU + dU^{(rc)} = 0; \quad (ii) dV = 0, dV^{(rc)} = 0$$

**$S_T$  Max.**

$$(iii) dS + dS^{(rc)} = 0; \quad (iv) dU^{(rc)} = TdS^{(rc)}$$

$$(i) + (iv) \Rightarrow dS^{(rc)} = -\frac{1}{T}dU \Rightarrow dS - \frac{1}{T}dU = 0$$

$$dS - \frac{1}{T}dU = 0 \Rightarrow dU - TdS = 0 \Rightarrow d(U - TS) = 0$$



**no EI**

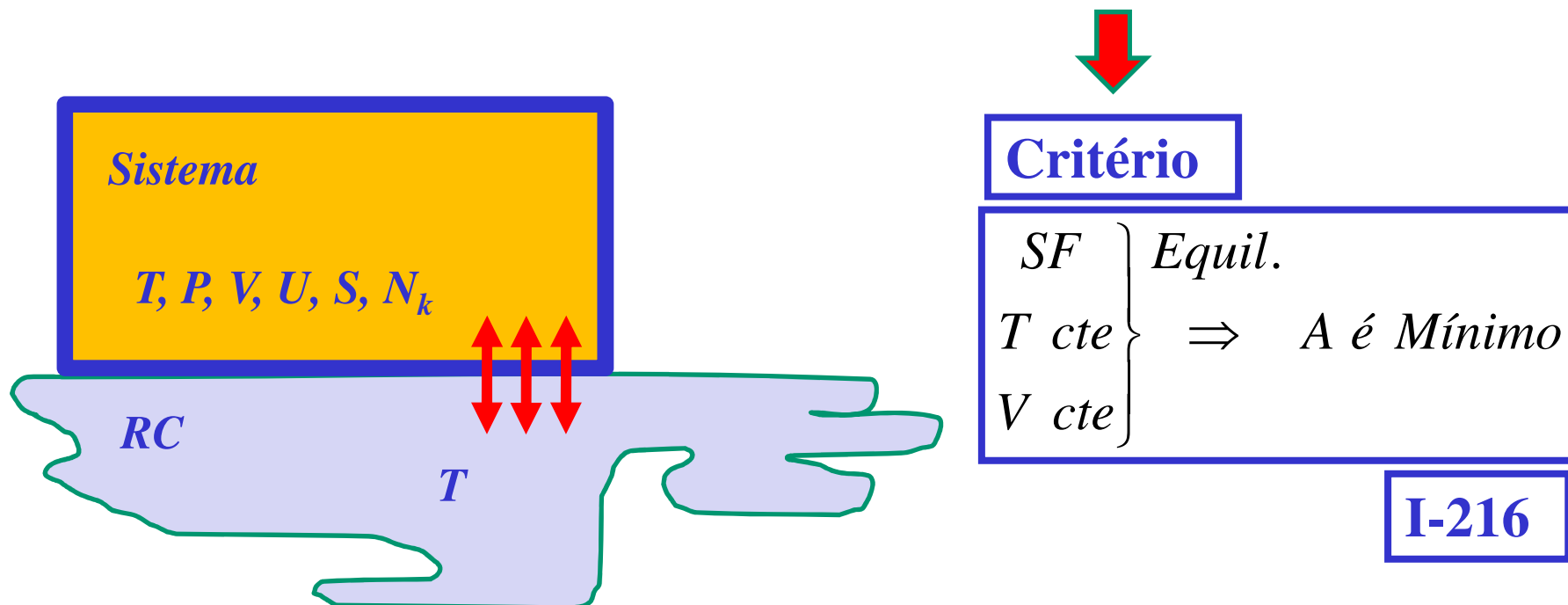
$$d(U - TS) = 0 \Leftrightarrow dA = 0$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.3. Sistema Fechado com $T, V$ Constantes

Na Evolução de  $SF$ , a  $T, V$  *cte*, A Energia Livre de Helmholtz ( $A$ ) reduz-se ( $dA \leq 0$ ) até atingir o valor Mínimo ( $dA=0$ ) no Equilíbrio.



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

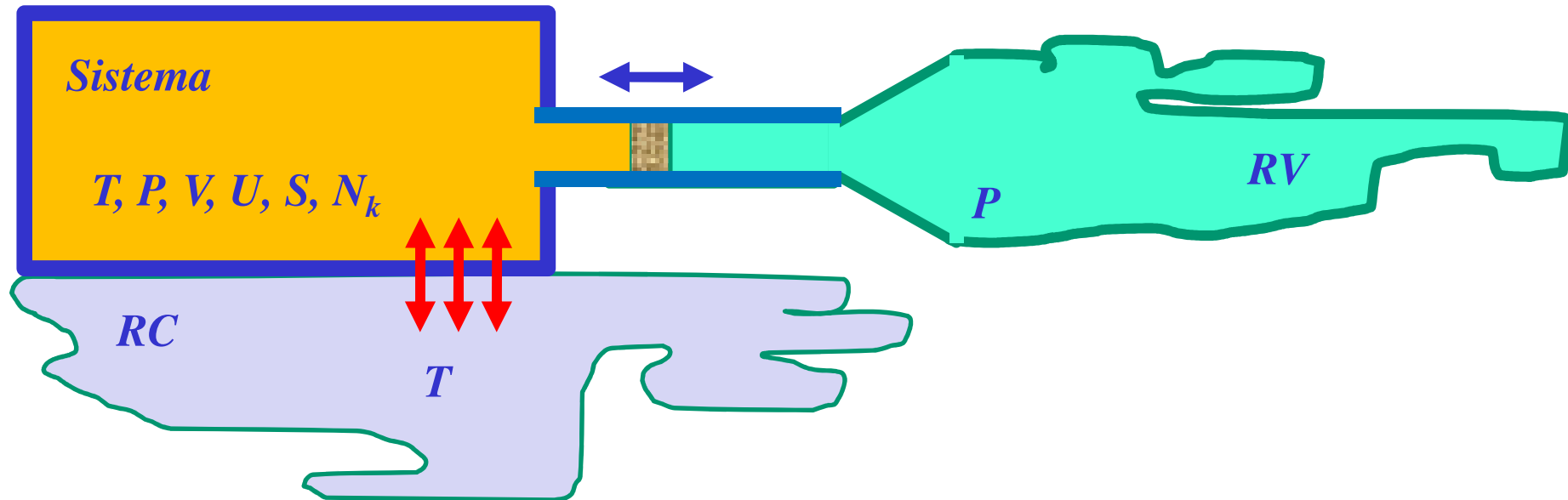
#### 5.4. Sistema Fechado com $T, P$ Constantes

# Sistema : Fechado com Contorno com Parede Móvel para Trocas de Volume com  $RV$ , Contorno Permeável ao Calor para Contato Total com  $RC$ . A Função do **Contato Total** com  $RC$  é manter **Constante a Temperatura do Sistema** no valor do  $PIC$  do  $RC$ . A Função do **Contato Total** com  $RV$  é manter **Constante a Pressão do Sistema** no valor do  $PIC$  do  $RV$ .

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

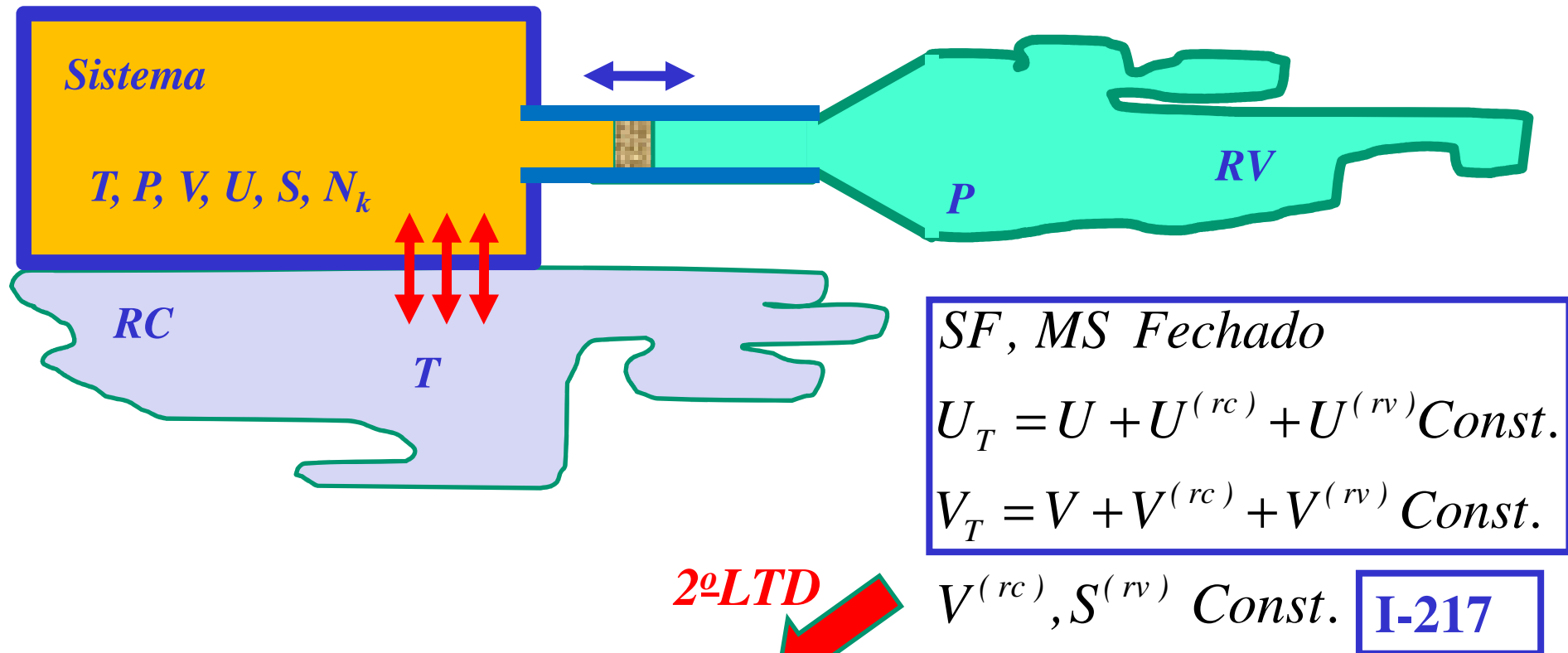
### 5.4. Sistema Fechado com $T, P$ Constantes



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.4. Sistema Fechado com $T, P$ Constantes



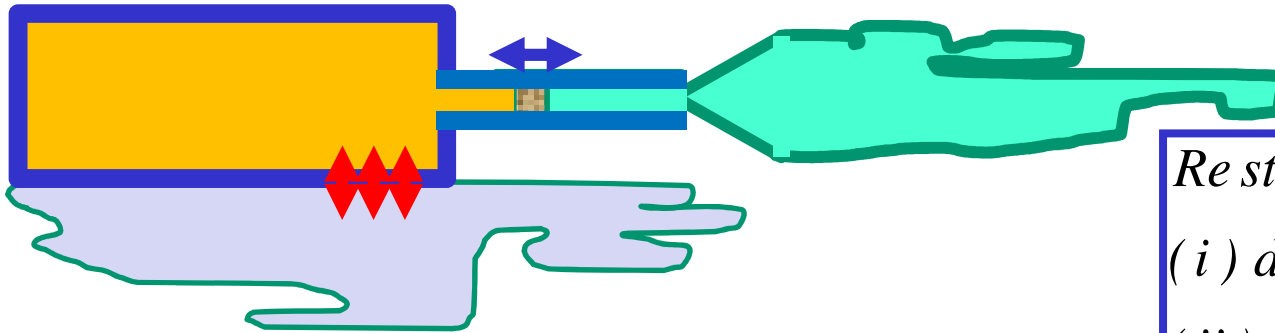
$$S_T = S + S^{(rc)} + S^{(rv)} \uparrow$$

$$dS_T \geq 0$$



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio**

**5.4. Sistema Fechado com  $T, P$  Constantes**



- Restrições na Busca do EI*
- (i)  $dU + dU^{(rc)} + dU^{(rv)} = 0$
  - (ii)  $dV + dV^{(rv)} = 0$
  - (iii)  $dS^{(rv)} = 0, dV^{(rc)} = 0$
  - (iv)  $dU^{(rc)} = TdS^{(rc)}$
  - (v)  $dU^{(rv)} = -PdV^{(rv)}$
  - (vi)  $dS + dS^{(rc)} + dS^{(rv)} \geq 0$

(ii)  $\Rightarrow dV^{(rv)} = -dV \Rightarrow (v) \Rightarrow dU^{(rv)} = PdV$

(i) + (iv)  $\Rightarrow dU + PdV + TdS^{(rc)} = 0$

$dS^{(rc)} = -(dU + PdV) / T$

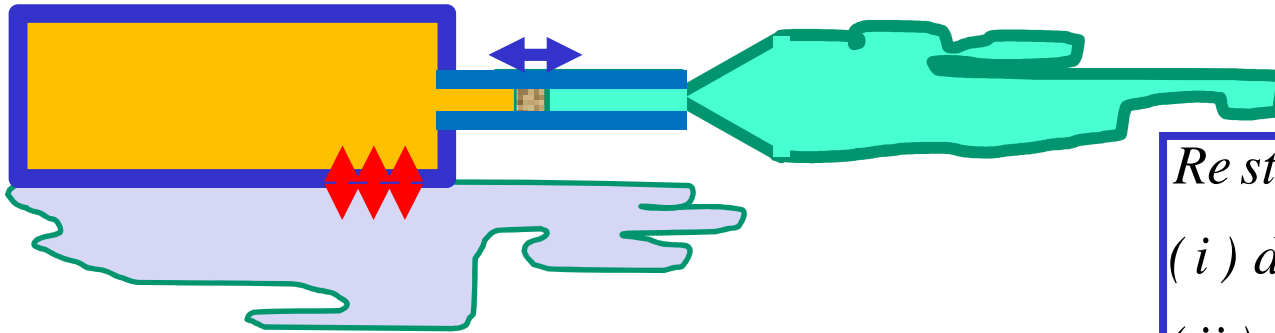
$dS^{(rc)}$  }  $\Rightarrow dS - (dU + PdV) / T \geq 0 \Rightarrow d(U + PV - TS) \leq 0$

(vi) }

**Busca do EI** ↙  $d(U + PV - TS) \leq 0 \Leftrightarrow dG \leq 0$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio**

**5.4. Sistema Fechado com  $T, P$  Constantes**



*Restrições no EI*

- (i)  $dU + dU^{(rc)} + dU^{(rv)} = 0$
- (ii)  $dV + dV^{(rv)} = 0$
- (iii)  $dS^{(rv)} = 0, dV^{(rc)} = 0$
- (iv)  $dU^{(rc)} = TdS^{(rc)}$
- (v)  $dU^{(rv)} = -PdV^{(rv)}$
- (vi)  $dS + dS^{(rc)} + dS^{(rv)} = 0$

(ii)  $\Rightarrow dV^{(rv)} = -dV \Rightarrow (v) \Rightarrow dU^{(rv)} = PdV$   
 (i) + (iv)  $\Rightarrow dU + PdV + TdS^{(rc)} = 0$   
 $dS^{(rc)} = -(dU + PdV) / T$

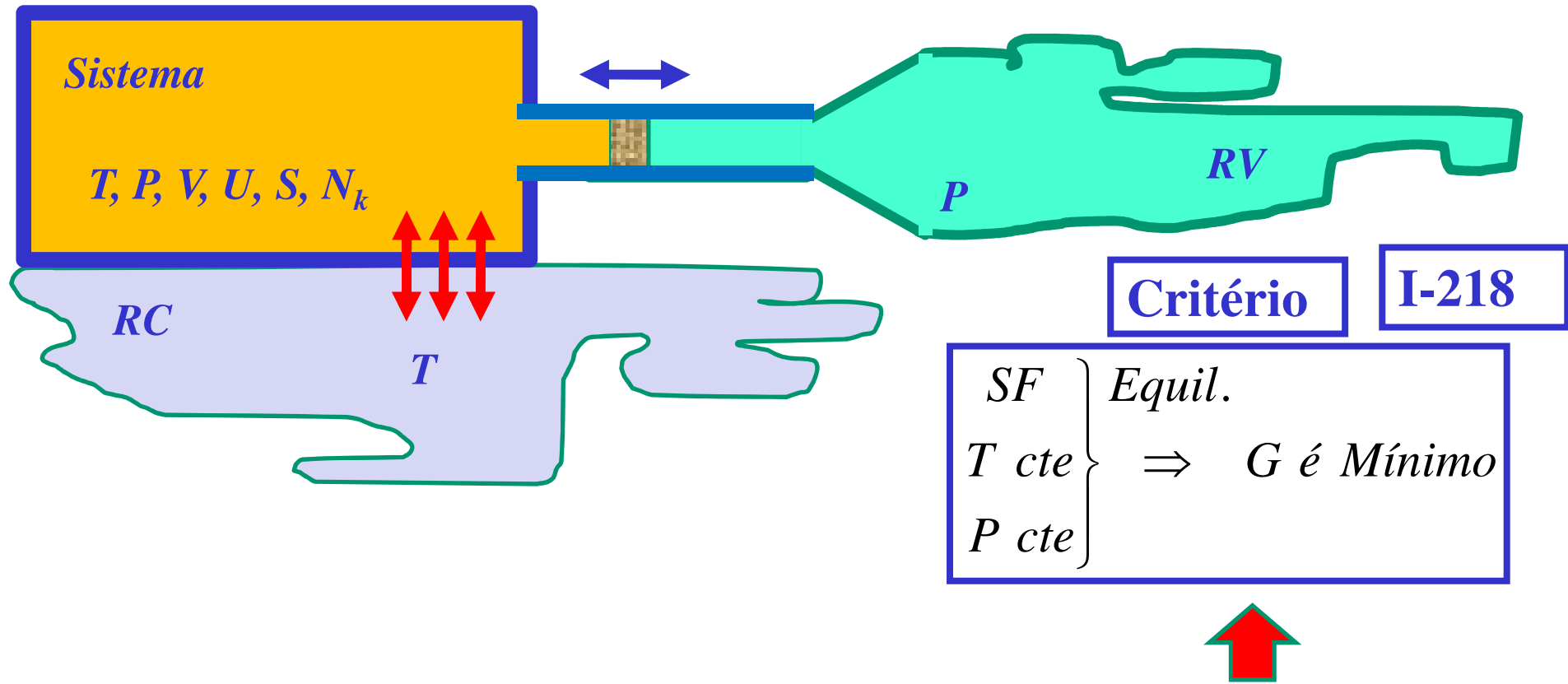
**$S_T$  Max.**

(iii) }  $\Rightarrow dS - (dU + PdV) / T = 0 \Rightarrow d(U + PV - TS) = 0$   
 (vi) }

**no EI** ↙  **$d(U + PV - TS) = 0 \Leftrightarrow dG = 0$**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio**

**5.4. Sistema Fechado com  $T, P$  Constantes**



**Na Evolução de  $SF$ , a  $T, P \text{ cte}$ , A Energia Livre de Gibbs ( $G$ ) reduz-se ( $dG \leq 0$ ) até atingir o valor Mínimo ( $dG=0$ ) no Equilíbrio.**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.5. Sumário de Critérios de Equilíbrio para Sistema Fechado

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ U \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow S \text{ é Máximo}$$

**2ªLTD**

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow U \text{ é Mínimo}$$

**I-212**

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow H \text{ é Mínimo}$$

**I-214**

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow A \text{ é Mínimo}$$

**I-216**

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow G \text{ é Mínimo}$$

**I-218**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.5. Sumário de Critérios de Equilíbrio para Sistema Fechado

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ U \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow S \text{ é Máximo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow U \text{ é Mínimo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow A \text{ é Mínimo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow H \text{ é Mínimo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow G \text{ é Mínimo}$$

**# Deve-se ter claro que todos estes Critérios são Equivalentes.**  
**Em cada caso as Restrições Externas impostas ao Sistema são de natureza diferente, acarretando que a Condição de Equilíbrio do Sistema seja indicada pelo **Extremo de Diferentes Funções Termodinâmicas;****

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.5. Sumário de Critérios de Equilíbrio para Sistema Fechado

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ U \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow S \text{ é Máximo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow U \text{ é Mínimo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ V \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow A \text{ é Mínimo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ S \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow H \text{ é Mínimo}$$

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow G \text{ é Mínimo}$$

**# Deve-se ter claro que todos estes Critérios são Equivalentes.**  
 Em cada caso as Restrições Externas impostas ao Sistema são de natureza diferente, acarretando que a Condição de Equilíbrio do Sistema seja indicada pelo **Extremo de Diferentes Funções Termodinâmicas;**

**# Nas aplicações, o Critério (I-218) (*Min G*) é o mais utilizado devido à direta identificação física de variáveis como *T, P***

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 5. A Segunda Lei da Termodinâmica e Critérios de Equilíbrio

#### 5.5. Sumário de Critérios de Equilíbrio para Sistema Fechado

<b>Forma Clássica Para Critérios de Equilíbrio</b>	$SF + U \text{ cte} + V \text{ cte}$	<i>Proc. Espontâneo</i>	$\Delta S > 0$	<b>2ªLTD</b>
	$SF + S \text{ cte} + V \text{ cte}$	<i>Proc. Espontâneo</i>	$\Delta U < 0$	<b>I-212b</b>
	$SF + P \text{ cte} + S \text{ cte}$	<i>Proc. Espontâneo</i>	$\Delta H < 0$	<b>I-214b</b>
	$SF + V \text{ cte} + T \text{ cte}$	<i>Proc. Espontâneo</i>	$\Delta A < 0$	<b>I-216b</b>
	$SF + P \text{ cte} + T \text{ cte}$	<i>Proc. Espontâneo</i>	$\Delta G < 0$	<b>I-218b</b>

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

Aplicaremos alguns dos Critérios de Equilíbrio criados na Sec. 5 ao Problema de Equilíbrio Químico e de Fases.

A abordagem será clássica e o objetivo é apenas escrever, e usar brevemente em alguns exemplos, as Equações de Equilíbrio Químico Multifásico. Em princípio todas as fases propostas serão aceitas como **Estáveis** e portanto válidas na solução encontrada.

Para dar partida no presente estudo, é necessário abordar o problema de escrever um Conjunto de Equações Químicas Independentes aplicáveis a um determinado sistema.



Cap. I : Revisão de Termodinâmica  
6. Equilíbrio Químico e de Fases  
**6.1. Formulação**

Formularemos o Problema de Equilíbrio Químico e de Fases no contexto de um Sistema Fechado. Para isto servirá o Critério de Equilíbrio (I-218) seguinte:

**Na Evolução de  $SF$ , a  $T, P$  cte, A Energia Livre de Gibbs ( $G$ ) reduz-se ( $dG \leq 0$ ) até atingir o valor Mínimo ( $dG=0$ ) no Equilíbrio.**

$$\left. \begin{array}{l} SF \\ T \text{ cte} \\ P \text{ cte} \end{array} \right\} \text{Equil.} \Rightarrow G \text{ é Mínimo}$$

I-218

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

#### Símbolos p/ Equilíbrio Químico e de Fases em $SF$ sob $T, P$ ctes :

$i, k$  : Espécies do Sistema Químico ( $i, k = 1 \dots nc$ )

$j, m$  : Fases ( $j, l = 1 \dots nf$ )

$l, n$  : Equações Químicas Independentes ( $l, n = 1 \dots nr$ )

$G$  : Energia Livre de Gibbs do  $SF$

$G_j$  : Energia Livre de Gibbs da Fase  $j$

$\mu_{km}$  : Potencial Químico da Espécie  $k$  na Fase  $m$

$f_{km}$  : Fugacidade da Espécie  $k$  na Fase  $m$

$N_{km}$  : Número de Mols da Espécie  $k$  na Fase  $m$

$N_k^0$  : Número de Mols de Preparação da Espécie  $k$

$N_k$  : Número de Mols Totais da Espécie  $k$

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

#### Símbolos p/ Equilíbrio Químico e de Fases em $SF$ sob $T, P$ ctes :

$\varepsilon_n$  : *Grau de Avanço ( Mols ) da Equação Química n*

$\nu_{kn}$  : *Coefficiente Estequiométrico da Espécie k na Equação Química n*

*(  $\nu_{kn} > 0 \Rightarrow k$  é produto,  $\nu_{kn} < 0 \Rightarrow k$  é reagente )*

$\lambda_i$  : *Multiplicador de Lagrange da Espécie i*

$\Lambda$  : *Função Lagrangeana do SF*

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

**Restrições : Balanço Material de Espécie  $k$  ( $k = 1 \dots nc$ )**

I-228

$$\left. \begin{aligned} N_k &= N_k^0 + \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \epsilon_l \\ N_k &= \sum_{m=1}^{nf} N_{km} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \sum_{m=1}^{nf} N_{km} - N_k^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \epsilon_l = 0$$

**Energia Livre de Gibbs do  $SF$**

I-229

$$G = \sum_{m=1}^{nf} G_m$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Formulação de Otimização :  $SF + T, P$  constantes**

$$\text{Min } G = \sum_{m=1}^{nf} G_m$$

**I-230**

*sob*

$$\sum_{m=1}^{nf} N_{km} - N_k^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \epsilon_l = 0 \quad (k = 1 \dots nc)$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Resolução de Otimização : Função Lagrangeana &  
 Multiplicadores de Lagrange**

$$A = G + \sum_{k=1}^{nc} \lambda_k \left( \sum_{m=1}^{nf} N_{km} - N_k^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \epsilon_l \right)$$

I-231

**Ou ainda :**

$$A = \sum_{m=1}^{nf} G_m + \sum_{k=1}^{nc} \lambda_k \left( \sum_{m=1}^{nf} N_{km} - N_k^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \epsilon_l \right)$$

I-232

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1. Formulação

No Método dos Multiplicadores de Lagrange, a resolução do Problema de Equilíbrio Químico e de Fases, corresponde a buscar o Ponto Estacionário da Função Lagrangeana (I-232) para as Variáveis de Decisão  $N_{km}$ ,  $\varepsilon_l$ ,  $\lambda_k$  :

$$P.E. \quad \Lambda = \sum_{m=1}^{nf} G_m + \sum_{k=1}^{nc} \lambda_k \left( \sum_{m=1}^{nf} N_{km} - N_k^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \varepsilon_l \right)$$

I-233

$$\{ N_{km}, \varepsilon_l, \lambda_k \}$$

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

$$P.E. \quad \Lambda = \sum_{m=1}^{nf} G_m + \sum_{k=1}^{nc} \lambda_k \left( \sum_{m=1}^{nf} N_{km} - N_k^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{kl} \varepsilon_l \right)$$

I-233

$$\{ N_{km}, \varepsilon_l, \lambda_k \}$$

$$\Downarrow$$

$$\Downarrow$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial N_{ij}} = 0, \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial \varepsilon_n} = 0, \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_i} = 0$$



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1. Formulação

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial N_{ij}} = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial G_j}{\partial N_{ij}} \right)_{T, P, N_{kj, k \neq i}} + \lambda_i = 0$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \varepsilon_n} = 0 \Rightarrow \sum_{k=1}^{nc} \lambda_k \nu_{kn} = 0$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_i} = 0 \Rightarrow \sum_{m=1}^{nf} N_{im} - N_i^0 - \sum_{l=1}^{nr} \nu_{il} \varepsilon_l = 0$$

I-234

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

$$\mu_{ij} + \lambda_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \lambda_i \nu_{in} = 0$$

**I-235**

$$\sum_{j=1}^{nf} N_{ij} - N_i^0 - \sum_{n=1}^{nr} \nu_{in} \epsilon_n = 0$$

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

$$\mu_{ij} + \lambda_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_{ij} = -\lambda_i \quad ( j = 1 \dots nf )$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \lambda_i \nu_{in} = 0$$

$$\sum_{j=1}^{nf} N_{ij} - N_i^0 - \sum_{n=1}^{nr} \nu_{in} \epsilon_n = 0$$

**Equilíbrio de Fases**  
*nc.(nf-1) Equações*

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{inf} \quad ( i = 1 \dots nc )$$

**I-236**

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

$$\mu_{ij} + \lambda_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \lambda_i \nu_{in} = 0$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij} &= -\lambda_i \\ \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \sum_i \nu_{in} \mu_{ij} &= 0 \quad (n = 1 \dots nr) \end{aligned}$$

$$\sum_{j=1}^{nf} N_{ij} - N_i^0 - \sum_{n=1}^{nr} \nu_{in} \varepsilon_n = 0$$

**Equilíbrio Químico**  
***nr* Equações**

$$\sum_i \nu_{in} \mu_{ij} = 0 \quad (n = 1 \dots nr)$$

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.1. Formulação

$$\mu_{ij} + \lambda_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \lambda_i \nu_{in} = 0$$

$$\begin{aligned} \mu_{ij} &= -\lambda_i \\ \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \sum_i \nu_{in} \mu_{ij} &= 0 \quad (n = 1 \dots nr) \end{aligned}$$

$$\sum_{j=1}^{nf} N_{ij} - N_i^0 - \sum_{n=1}^{nr} \nu_{in} \epsilon_n = 0$$

**Equilíbrio Químico**  
***nr* Equações**

$$\sum_i \nu_{in} \mu_{ij} = 0 \quad (n = 1 \dots nr)$$

**Que Fase *j* usar ?**

**I-237**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1. Formulação

#### Equações de Equilíbrio Químico e de Fases em *SF* (inclui *BMC*)

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{inf}$$

$$(i = 1 \dots nc)$$

I-238a

$$\sum_i^{nc} \nu_{in} \mu_{ij} = 0$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

I-238b

$$\sum_{j=1}^{nf} N_{ij} - N_i^0 - \sum_{n=1}^{nr} \nu_{in} \varepsilon_n = 0$$

$$(i = 1 \dots nc)$$

I-238c

**Equações de Equilíbrio** :  $nc \cdot (nf - 1) + nr$  Eqs.

**Equações de Balanço de Massa** :  $nc$  Eqs.

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Escrevendo-se apenas as Equações de Equilíbrio Químico e de Fases, têm-se :**

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{inf}$$

$$( i = 1 \dots nc )$$

**I-238a**

$$\sum_i^{nc} \nu_{in} \mu_{ij} = 0$$

$$( n = 1 \dots nr )$$

**I-238b**

**Equações de Equilíbrio ao todo :  $nc.(nf-1) + nr$  Eqs.**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1. Formulação

Equações de Equilíbrio de Fases são re-escritas em termos da Fugacidade da Espécie  $i$  em Fase  $j$  adaptando-se (I-64) abaixo:

$$d\mu_{ij} = RT d \ln \hat{f}_{ij} \quad \{ T \text{ cte} \} \quad ( i = 1 \dots nc ) \quad \text{I-64}$$

Integração a  $T$  constante de (I-64) ao longo de transformação partindo da condição de Gás Ideal  $i$  Puro a 1 bar,  $T$ , (Estado \*) até a Mistura correspondente à Fase  $j$  em  $P, T$ , leva a :

$$\int_{G.I.*}^{Fase\ j} d\mu_{ij} = \int_{G.I.*}^{Fase\ j} RT d \ln \hat{f}_{ij} \quad \{ T \text{ cte} \} \Rightarrow \mu_{ij} - \mu_i^*(T) = RT \ln \hat{f}_{ij}$$

$$\mu_{ij} = \mu_i^*(T) + RT \ln \hat{f}_{ij}$$

I-239



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Com (I-239), as Equações de Equilíbrio Químico e de Fases são :**

$$\hat{f}_{i1} = \hat{f}_{i2} = \dots = \hat{f}_{inf}$$

$$(i = 1 \dots nc)$$

**I-240a**

$$\sum_i^{nc} \nu_{in} \mu_{ij} = 0$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

**I-240b**

**Equações de Equilíbrio ao todo :  $nc.(nf-1) + nr$  Eqs.**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1. Formulação

Equações de Equilíbrio Químico também são re-escritas em termos mais simples com Atividades e Fugacidades das Espécies  $i$ . Considere novamente a Eq. (I-64) para Integrações ao longo de Transformações Isotérmicas entre:

- (i) *Estado de Padrão (EP) “o”* de Substância Pura a  $T, P_o = 1\text{bar}$ ; e
- (ii) Mistura nas condições da Fase  $j$ , a  $T, P$

$$d\mu_{ij} = RT d \ln \hat{f}_{ij} \quad \{ T \text{ cte} \} \quad (i = 1 \dots nc)$$

I-64

$$\int_{\substack{\text{EP } o \\ \text{Puro } i \\ P_o = 1\text{bar}}}^{\text{Fase } j} d\mu_{ij} = \int_{\substack{\text{EP } o \\ \text{Puro } i \\ P_o = 1\text{bar}}}^{\text{Fase } j} RT d \ln \hat{f}_{ij} \quad \{ T \text{ cte} \} \Rightarrow \mu_{ij} - \mu_i^o(T) = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_{ij}}{f_i^o(T, P_o)} \right)$$

I-241

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Com o Conceito de Atividade  $i$  para a Razão de Fugacidades na Eq. (I-241), vem:**

$$\hat{a}_{ij} \equiv \frac{\hat{f}_{ij}}{f_i^o(T, P_o)}$$

**I-242**

$$\mu_{ij} = \mu_i^o(T) + RT \ln \hat{a}_{ij}$$

**I-243**

**O Estado de Padrão (EP) “o” de Substância Pura a  $T, P_o=1\text{bar}$ , costuma ser escolhido dentre os seguintes, em ordem decrescente de frequência de utilização nas aplicações de Equilíbrio Químico:**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**O Estado de Padrão (EP) “o” de Substância Pura a  $T, P_o=1bar$ , costuma ser escolhido dentre os seguintes, em ordem decrescente de frequência de utilização nas aplicações de Equilíbrio Químico:**

**Tabela 9: Alguns Estados Padrões “o” ( $T, P_o = 1bar$ ) p/ Equilíbrio Químico e Atividades respectivas (Espécie  $i$ , Fase  $j$ )**

<i>Estado Padrão “o” p/ Espécie <math>i</math></i>	$f_i^o(T)$	$\hat{a}_{ij}$
<i>Puro <math>i</math> como Gás Ideal, <math>T, P_o = 1bar</math></i>	$1 bar$	$\hat{f}_{ij}$
<i>Puro <math>i</math>, Líquido Puro, <math>T, P_o = 1bar</math></i>	$f_i^L(T, P_o)$	$\hat{f}_{ij} / f_i^L(T, P_o)$
<i>Puro <math>i</math>, Sólido Puro, <math>T, P_o = 1bar</math></i>	$f_i^S(T, P_o)$	$\hat{f}_{ij} / f_i^S(T, P_o)$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

Substituindo-se Eq. (I-243) nas Equações de Equilíbrio Químico (I-240b), segue-se, independentemente do *EP* escolhido, que tais equações adquirem o seguinte formato:

$$\sum_i^{nc} \nu_{in} \mu_i^o(T) + RT \sum_i^{nc} \nu_{in} \ln \hat{a}_{ij} = 0$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

**I-244**

A expressão à esquerda em (I-244) depende apenas dos **Estados Padrões (EP)** escolhidos, sendo todos de Substância Pura a  $T$ ,  $P_o = 1 \text{ bar}$ , de modo que tal expressão resulta em algo dependente apenas da Temperatura ( $T$ ).

Em conexão com isto, define-se a **Constante de Equilíbrio Químico** da Equação Química  $n$ , como a seguir.

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Constante de Equilíbrio Químico associada à Equação Química  $n$ , simbolizada por  $K_n(T)$ , definida em (I-245)**

$$K_n(T) \equiv \exp\left(-\frac{\Delta G_n^o(T)}{RT}\right) \quad (n = 1 \dots nr) \quad \text{I-245}$$

Onde foi introduzido um novo termo, a saber, a *Variação de Energia Livre de Gibbs Padrão* da Equação Química  $n$  na Temperatura  $T$  :

$$\Delta G_n^o(T) \equiv \sum_i^{nc} \nu_{in} \mu_i^o(T) \quad (n = 1 \dots nr) \quad \text{I-246}$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

Como a utilização da Constante de Equilíbrio Químico é geral e bastante comum, a Equação de Equilíbrio Químico referente à Equação Química  $n$ , adquire as formas (I-247) ou (I-248)

$$\ln K_n(T) = \sum_i^{nc} \nu_{in} \ln \hat{a}_{ij}$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

**I-247**

**Forma Logarítmica para Equilíbrio Químico na Eq. Química  $n$**

$$K_n(T) = \prod_i^{nc} \hat{a}_{ij}^{\nu_{in}}$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

**I-248**

**Forma de Produto para Equilíbrio Químico na Eq. Química  $n$**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1. Formulação

**Forma Final para Equações de Equilíbrio Químico e de Fases :**

$$\hat{f}_{i1} = \hat{f}_{i2} = \dots = \hat{f}_{inf}$$

$$(i = 1 \dots nc)$$

**I-249**

$$\ln K_n(T) = \sum_i^{nc} \nu_{in} \ln \hat{a}_{ij}$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

**I-250**

**Ou ainda como abaixo:**

$$\hat{f}_{i1} = \hat{f}_{i2} = \dots = \hat{f}_{inf}$$

$$(i = 1 \dots nc)$$

**I-251**

$$K_n(T) = \prod_i^{nc} \hat{a}_{ij}^{\nu_{in}}$$

$$(n = 1 \dots nr)$$

**I-252**



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1. Formulação**

**Sendo, nas Eqs. de Equilíbrio Químico,**

$$\ln K_n(T) \equiv -\frac{\Delta G_n^o(T)}{RT}$$

$(n = 1...nr)$

**I-253**

$$\Delta G_n^o(T) \equiv \sum_i^{nc} \nu_{in} \mu_i^o(T)$$

$(n = 1...nr)$

**I-254**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica  
6. Equilíbrio Químico e de Fases  
6.1. Formulação

Forma Final para Equações de Equilíbrio Fases **Sem Reações Químicas:**

$$\hat{f}_{i1} = \hat{f}_{i2} = \dots = \hat{f}_{inf}$$

$$( i = 1 \dots nc )$$

I-251

Isto é, cada Componente tem **suas Fugacidades Iguais** em todas as Fases do Sistema.

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)**

O ELV é um caso particular do EF quando  $nf = 2$  devido à presença de apenas uma Fase Líquida e de uma Fase Vapor. As Equações de ELV, **Sem Reações Químicas**, são:

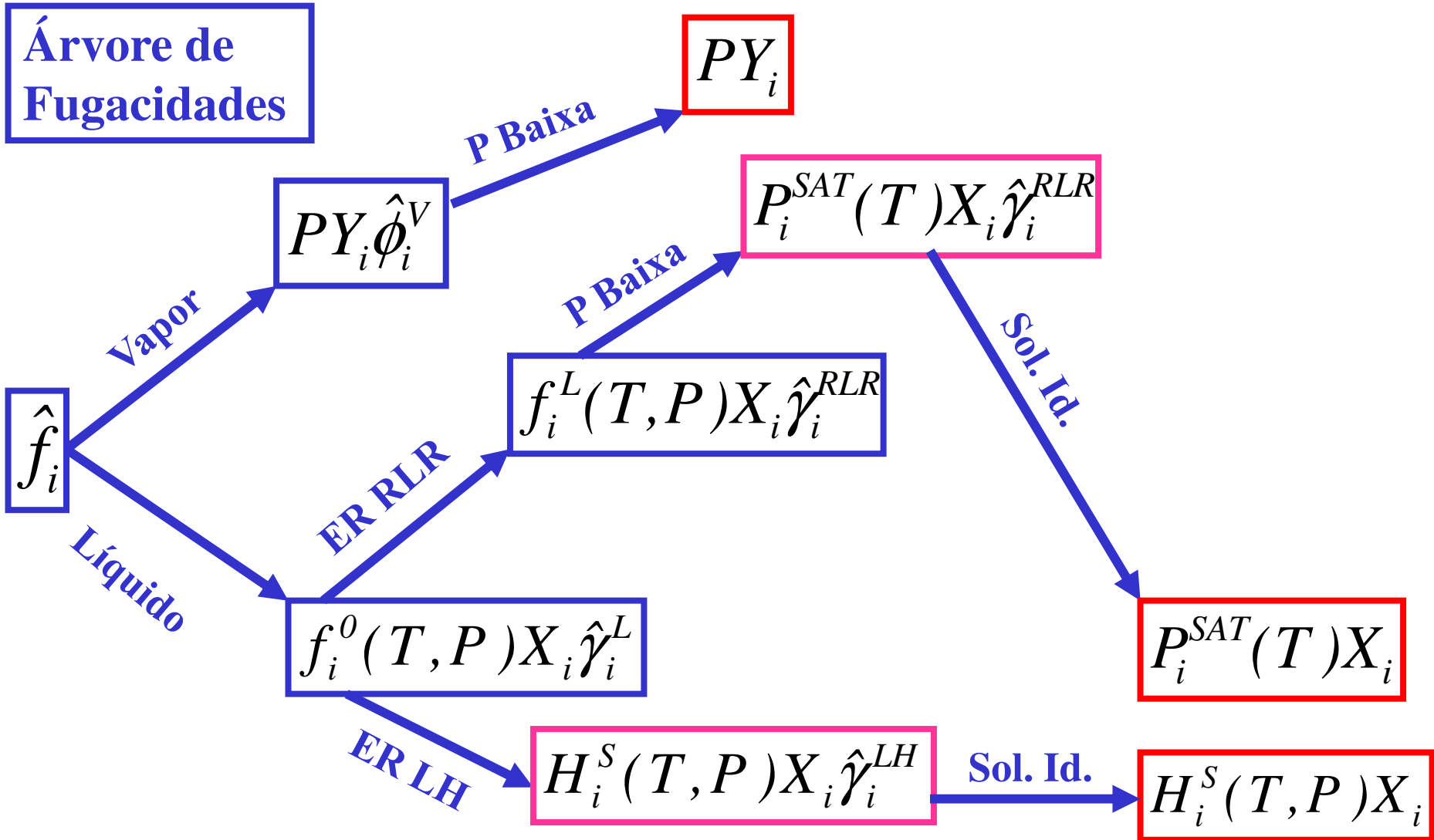
$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

$$(i = 1 \dots nc)$$

**I-252**

Isto é, cada Componente tem **as Fugacidades em Fase Vapor e Líquida Iguais.**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)**



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Onde foi usado que a Fugacidade de Líquido  $i$  Puro é dada por

$$f_i^L(T, P) = P_i^{SAT}(T) \cdot \phi_i^{SAT}(T, P_i^{SAT}) \cdot \exp\left(\frac{V_{N_i}(P - P_i^{SAT}(T))}{RT}\right)$$

Pressão de  
Vapor de  $i$

Coeficiente de  
Fugacidade de  
Vapor Saturado  $i$

Correção de  
Poynting de  $i$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Equações de ELV são abertas via Árvore de Fugacidades

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

⇓

$$PY_i\hat{\phi}_i^V = f_i^0(T, P)X_i\hat{\gamma}_i^L$$

⇓

$$Y_i = \left( \frac{f_i^0(T, P)\hat{\gamma}_i^L}{P\hat{\phi}_i^V} \right) X_i \Rightarrow Y_i = K_i X_i \Rightarrow K_i = \frac{f_i^0(T, P)\hat{\gamma}_i^L}{P\hat{\phi}_i^V}$$

**$K_i$  : Fatores de ELV de Componentes**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

#### Níveis de Rigor em $K_i$ Fatores de ELV de Componentes

#### Nível 1 : $K_i$ Rigorosos

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1 \dots nc)$$

$$K_i = \frac{f_i^0(T, P) \hat{\gamma}_i^L}{P \hat{\phi}_i^V} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{ER \ RLR} K_i = \frac{f_i^L(T, P) \hat{\gamma}_i^{RLR}}{P \hat{\phi}_i^V} \\ \xrightarrow{ER \ LH} K_i = \frac{H_i^S(T, P) \hat{\gamma}_i^{LH}}{P \hat{\phi}_i^V} \end{array} \right.$$

$$K_i(T, P, \underline{X}, \underline{Y})$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

#### Níveis de Rigor em $K_i$ Fatores de ELV de Componentes

#### Nível 2 : Solução Ideal no Líq. e Vapor

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1 \dots nc)$$

$$K_i = \frac{f_i^0(T, P) \hat{\gamma}_i^L}{P \hat{\phi}_i^V} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{ER \ RLR} K_i = \frac{f_i^L(T, P)}{P \hat{\phi}_i^V(T, P)} \\ \xrightarrow{ER \ LH} K_i = \frac{H_i^S(T, P)}{P \hat{\phi}_i^V(T, P)} \end{array} \right.$$

$$K_i(T, P)$$



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

#### Níveis de Rigor em $K_i$ Fatores de ELV de Componentes

#### Nível 3 : Baixa Pressão (Gás Ideal)

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1..nc)$$

$$K_i = \frac{f_i^0(T, P) \hat{\gamma}_i^L}{P \hat{\phi}_i^V} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{ER\ RLR} K_i = \frac{P_i^{SAT}(T) \hat{\gamma}_i^{RLR}}{P} \\ \xrightarrow{ER\ LH} K_i = \frac{H_i^S(T, P) \hat{\gamma}_i^{LH}}{P} \end{array} \right.$$

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

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.1.2 Abertura de Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

#### Níveis de Rigor em $K_i$ Fatores de ELV de Componentes

#### Nível 4 : Baixa Pressão e Solução Ideal

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1..nc)$$

$$K_i = \frac{f_i^0(T, P) \hat{\gamma}_i^L}{P \hat{\phi}_i^V} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{ER\ RLR} K_i = \frac{P_i^{SAT}(T)}{P} \\ \xrightarrow{ER\ LH} K_i = \frac{H_i^S(T, P)}{P} \end{array} \right.$$

**Lei de Raoult**

**Original Lei de Henry**

$$K_i(T, P)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica  
6. Equilíbrio Químico e de Fases  
**6.2. Regra das Fases**

Em Configuração de Equilíbrio, envolvendo  $nc$  Componentes sob Coexistência de  $nf$  Fases, e equilíbrio de  $nr$  Equações Químicas, podemos investigar o *Número de Graus de Liberdade do Estado Intensivo do Sistema*, i.e. o Número de Coordenadas de Estado Independentes necessárias para definir completamente o Estado Termodinâmico do Sistema em um Contexto Intensivo.

O Contexto Intensivo, difere do seu oposto Extensivo, no sentido de que Variáveis **Quantidade** e Restrições **Balancos** não são pertinentes e, portanto, não são contabilizados para obter Graus de Liberdade. O Número de Graus de Liberdade do Estado Intensivo é determinado subtraindo-se do Número de Variáveis de Estado o Número de Restrições de Estado existentes entre elas.

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.2. Regra das Fases

**Variáveis pertinentes a um problema no Contexto Intensivo são:**

$T, P$  : *Temperatura e Pressão*

$\underline{Y}_j$  : *Vetor ( nc x 1 ) de Frações Molares de Espécies na Fase j ( j = 1...nf )*

$$\text{Total de Variáveis} = 2 + nc * nf$$

**I-255**

**As Restrições pertinentes ao Estado Intensivo são:**

$$\hat{f}_{i1} = \hat{f}_{i2} = \dots = \hat{f}_{inf} \quad ( i = 1...nc )$$

**Equilíbrio de Fases**

$$\ln K_n(T) = \sum_i^{nc} \nu_{in} \ln \hat{a}_{ij} \quad ( i = 1...nr )$$

**Equilíbrio Químico**

$$\underline{1}^T \underline{Y}_j = 1 \quad ( j = 1...nf )$$

**Normalização F.M.**

$$\text{Total de Restrições} = nc * ( nf - 1 ) + nr + nf$$

**I-256**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2. Regra das Fases**

**Portanto,  $N_{GL}$ , o Número de Graus de Liberdade no Contexto Intensivo, é dado por:**

$$N_{GL} = 2 + nc * nf - nc * (nf - 1) - nr - nf$$

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf$$

**I-257**

**Esta fórmula simples é conhecida como Regra das Fases de Gibbs devendo ser aplicada para determinar a Dimensionalidade do Lugar (*Locus*) de Soluções de um dado Problema de Equilíbrio Químico e de Fases.**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2. Regra das Fases**

A Regra das Fases pode ser estendida aos casos em que outras Restrições, distintas de Equilíbrio de Fases e Equilíbrio Químico, estão presentes.

Sendo  $nx$  o Número de tais restrições eXtras, tem-se

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx$$

I-258

Esta fórmula é conhecida como Regra das Fases Generalizada. Eis algumas Restrições Extras que poderemos considerar:

**# Fase Crítica: 2 Restrições por Fase Crítica (as 2 eqs. críticas)**

**# Azeótropo:  $nc-1$  Restrições de Igualdade ( $X_k = Y_k, k = 1 \dots nc-1$ )**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2. Regra das Fases**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx$$

**I-258**

**Exemplo 1 : Determinar a Dimensionalidade do Lugar de Bolha Não Reativo de um Sistema Ternário de Hidrocarbonetos Similares**

*Sem Reações Químicas  $\Rightarrow nr = 0$*

*Sem Restrições Extras  $\Rightarrow nx = 0$*

*Similaridade Molecular  $\Rightarrow$  apenas 1 fase líquida*

$$nc = 3; nf = 2 (Liq + Vap) \Rightarrow N_{GL} = 2 + nc - nr - nf - nx = 3$$

*Lugar de Bolha Não Reativo é Tridimensional*

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2. Regra das Fases**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx$$

**I-258**

**Exemplo 2 : Determinar a Dimensionalidade do Lugar de Bolha Não Reativo de um Sistema Ternário de Hidrocarbonetos Similares com Composição Fixa  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$**

*Sem Reações Químicas  $\Rightarrow nr = 0$*

*Restrições Extras :  $nx = 2$  ( i.e. apenas  $X_1$  e  $X_2$  especificam )*

*Similaridade Molecular  $\Rightarrow$  apenas 1 fase líquida*

*$nc = 3$ ;  $nf = 2$  (  $Liq + Vap$  )  $\Rightarrow N_{GL} = 2 + nc - nr - nf - nx = 1$*

*Lugar de Bolha Não Reativo com  $X_1$  e  $X_2$  dados é Uni dimensional*

*Trata – se de uma Curva com coordenada  $P$  livre.*



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2. Regra das Fases**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx$$

I-258

**Exemplo 3 : Determinar a Dimensionalidade do Lugar de Azeótropo Homogêneo Reativo, de um Sistema de Esterificação do Ácido A com o Álcool B, dando o Éster E e W (Água). A, B, E, W Miscíveis.**

*1 Re ação Química de Equilíbrio  $\Rightarrow nr = 1$*

*Restrições Extras : Azeótropo Homogêneo  $\Rightarrow nx = nc - 1 = 3$*

*Apenas 1 fase líquida ( Azeótropo Homogêneo )*

*$nc = 4; nf = 2 ( Liq + Vap ) \Rightarrow N_{GL} = 2 + nc - nr - nf - nx = 0$*

*Azeótropo Homogêneo Re ativo é Zero – dimensional*

*Locus é um Ponto( ou alguns pontos )no Espaço de Coordenadas.*

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2. Regra das Fases**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx$$

**I-258**

**Exemplo 4 : Determinar a Dimensionalidade do Lugar de Azeótropo Homogêneo Não Reativo, de um Sistema Quaternário.**

*Sem Reação Química de Equilíbrio  $\Rightarrow nr = 0$*

*Restrições Extras : Azeótropo Homogêneo  $\Rightarrow nx = nc - 1 = 3$*

*Apenas 1 fase líquida ( Azeótropo Homogêneo )*

*$nc = 4; nf = 2 (Liq + Vap) \Rightarrow N_{GL} = 2 + nc - nr - nf - nx = 1$*

*Azeótropo Homogêneo é um Lugar Uni dimensional*

*Locus é uma Curva no Espaço de Coordenadas ( i.e. Locus Azeotrópico ),*

*tendo  $P$  como variável independente ( a cada  $P$ , um  $\underline{X}_{AZ}$  e um  $T_{AZ}$  )*

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.1 : Ponto de Bolha Não Reativo,  $K_i(T,P)$  Simplificados**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx \xrightarrow{nr=nx=0, nf=2} N_{GL} = nc$$

**Variáveis :  $T, P, \underline{X}, \underline{Y}$**

**Especificações :  $P, \underline{X}$  (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

**Equações : ELV, SY (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1..nc)$$

$$\sum_i^{nc} Y_i = 1$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.1 : Ponto de Bolha Não Reativo,  $K_i(T,P)$  Simplificados**

**Estratégia : Eliminar  $Y_i$  com ELV e Resolver  $\Phi_B(T)=0$**

$$\left. \begin{array}{l} Y_i = K_i(T, P) X_i \quad (i = 1 \dots nc) \\ \sum_i^{nc} Y_i = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_B(T) = \sum_i^{nc} K_i X_i - 1 = 0$$

**Com  $K_i$  de Convergência, Calcular  $Y_i$  com ELV ( $Y_i = K_i X_i$ )**

**Resolver  $\Phi_B(T)=0$  com Método Numérico tipo Secante**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.1 : Ponto de Bolha Não Reativo,  $K_i(T,P)$  Simplificados**

*Entrar  $T^{(0)}$ ,  $T^{(1)}$ ,  $P$ ,  $\underline{X}$ ; Erro = 1;  $n = 1$*

$$K_i = K_i(T^{(0)}, P) \Rightarrow \Phi_B^{(0)} = \sum_i^{nc} K_i X_i - 1$$

*Enquanto Erro > 1E-6*

$$\left\{ \begin{array}{l} K_i = K_i(T^{(n)}, P) \Rightarrow \Phi_B^{(n)} = \sum_i^{nc} K_i X_i - 1 \\ T^{(n+1)} = T^{(n)} - \left( \frac{\Phi_B^{(n)}}{\Phi_B^{(n)} - \Phi_B^{(n-1)}} \right) (T^{(n)} - T^{(n-1)}) \\ \text{Erro} = |T^{(n+1)} - T^{(n)}| \\ n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$Y_i = K_i X_i$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.2 : Ponto de Orvalho Não Reativo,  $K_i(T,P)$  Simplificados**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx \xrightarrow{nr=nx=0, nf=2} N_{GL} = nc$$

**Variáveis :  $T, P, \underline{X}, \underline{Y}$**

**Especificações :  $P, \underline{Y}$  (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

**Equações : ELV, SX (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1..nc)$$

$$\sum_i^{nc} X_i = 1$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.2 : Ponto de Orvalho Não Reativo,  $K_i(T,P)$  Simplificados**

**Estratégia : Eliminar  $X_i$  com ELV e Resolver  $\Phi_o(T)=0$**

$$\left. \begin{array}{l} Y_i = K_i(T, P) X_i \quad (i = 1 \dots nc) \\ \sum_i^{nc} X_i = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_o(T) = \sum_i^{nc} Y_i / K_i - 1 = 0$$

**Com  $K_i$  de Convergência, Calcular  $X_i$  com ELV ( $Y_i = K_i X_i$ )**

**Resolver  $\Phi_o(T)=0$  com Método Numérico tipo Secante**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.2 : Ponto de Orvalho Não Reativo,  $K_i(T,P)$  Simplificados**

*Entrar  $T^{(0)}$ ,  $T^{(1)}$ ,  $P$ ,  $\underline{Y}$ ; Erro = 1;  $n = 1$*

$$K_i = K_i(T^{(0)}, P) \Rightarrow \Phi_o^{(0)} = \sum_i^{nc} Y_i / K_i - 1$$

*Enquanto Erro > 1E-6*

$$\left\{ \begin{array}{l} K_i = K_i(T^{(n)}, P) \Rightarrow \Phi_o^{(n)} = \sum_i^{nc} Y_i / K_i - 1 \\ T^{(n+1)} = T^{(n)} - \left( \frac{\Phi_o^{(n)}}{\Phi_o^{(n)} - \Phi_o^{(n-1)}} \right) (T^{(n)} - T^{(n-1)}) \\ \text{Erro} = |T^{(n+1)} - T^{(n)}| \\ n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$X_i = Y_i / K_i$$



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.3 : Ponto de Bolha Não Reativo,  $K_i(T,P,\underline{X})$  Nível 3**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx \xrightarrow{nr=nx=0, nf=2} N_{GL} = nc$$

**Variáveis :  $T, P, \underline{X}, \underline{Y}$**

**Especificações :  $P, \underline{X}$  (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

**Equações : ELV, SY (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1..nc)$$

$$\sum_i^{nc} Y_i = 1$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.3 : Ponto de Bolha Não Reativo,  $K_i(T,P,\underline{X})$  Nível 3**

**Estratégia : Eliminar  $Y_i$  com ELV e Resolver  $\Phi_B(T)=0$**

$$\left. \begin{array}{l} Y_i = K_i(T, P, \underline{X}) X_i \quad (i = 1 \dots nc) \\ \sum_i^{nc} Y_i = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_B(T) = \sum_i^{nc} K_i X_i - 1 = 0$$

**Com  $K_i$  de Convergência, Calcular  $Y_i$  com ELV ( $Y_i = K_i X_i$ )**

**Resolver  $\Phi_B(T)=0$  com Método Numérico tipo Secante**

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases

#### Ex. I.6.3 : Ponto de Bolha Não Reativo, $K_i(T,P,\underline{X})$ Nível 3

*Entrar  $T^{(0)}$ ,  $T^{(1)}$ ,  $P$ ,  $\underline{X}$ ; Erro = 1;  $n = 1$*

$$K_i = K_i(T^{(0)}, P, \underline{X}) \Rightarrow \Phi_B^{(0)} = \sum_i^{nc} K_i X_i - 1$$

*Enquanto Erro >  $1E-6$*

$$\left\{ \begin{array}{l} K_i = K_i(T^{(n)}, P, \underline{X}) \Rightarrow \Phi_B^{(n)} = \sum_i^{nc} K_i X_i - 1 \\ T^{(n+1)} = T^{(n)} - \left( \frac{\Phi_B^{(n)}}{\Phi_B^{(n)} - \Phi_B^{(n-1)}} \right) (T^{(n)} - T^{(n-1)}) \\ \text{Erro} = |T^{(n+1)} - T^{(n)}| \\ n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$Y_i = K_i X_i$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.4 : Ponto de Orvalho Não Reativo,  $K_i(T,P,\underline{X})$  Nível 3**

$$N_{GL} = nc + 2 - nr - nf - nx \xrightarrow{nr=nx=0, nf=2} N_{GL} = nc$$

**Variáveis :  $T, P, \underline{X}, \underline{Y}$**

**Especificações :  $P, \underline{Y}$  (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

**Equações : ELV, SX (Total =  $1 + (nc-1) = nc$ )**

$$Y_i = K_i X_i \quad (i = 1..nc)$$

$$\sum_i^{nc} X_i = 1$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.4 : Ponto de Orvalho Não Reativo,  $K_i(T,P,\underline{X})$  Nível 3**

**Estratégia : Escrever  $X_i$  com ELV e Resolver  $\Phi_o(T, \underline{X})=0$**

$$\left. \begin{array}{l} Y_i = K_i(T, P, \underline{X}) X_i \quad (i = 1 \dots nc) \\ \sum_i^{nc} X_i = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_o(T, \underline{X}) = \sum_i^{nc} Y_i / K_i - 1 = 0$$

**Loop Interno para atualizar  $X_i$  com ELV ( $Y_i = K_i X_i$ )**

**Resolver  $\Phi_o(T, \underline{X})=0$  com Método Numérico tipo Secante**

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases

#### Ex. I.6.4 : Ponto de Orvalho Não Reativo, $K_i(T, P, \underline{X})$ Nível 3

Entrar  $T^{(0)}, T^{(1)}, P, \underline{Y}, \underline{X}^{(0)}$

Erro = 1;  $n = 1$

$[\underline{K}, \underline{X}^{(1)}, \Phi_0^{(0)}] = \Omega(T^{(0)}, P, \underline{X}^{(0)}, \underline{Y})$

Enquanto Erro >  $1E-6$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\underline{K}, \underline{X}^{(n+1)}, \Phi_0^{(n)}] = \Omega(T^{(n)}, P, \underline{X}^{(n)}, \underline{Y}) \\ T^{(n+1)} = T^{(n)} - \frac{\Phi_0^{(n)}(T^{(n)} - T^{(n-1)})}{\Phi_0^{(n)} - \Phi_0^{(n-1)}} \\ \text{Erro} = |T^{(n+1)} - T^{(n)}| \\ n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$X_i = Y_i / K_i$$

$[\underline{K}, \underline{X}, \Phi_0] = \Omega(T, P, \underline{X}, \underline{Y})$

Erro = 1;  $\underline{K}^{old} = \underline{0}$

Enquanto Erro >  $1E-5$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calc. } K_i = K_i(T, P, \underline{X}) \\ X_i = \frac{Y_i / K_i}{\sum_{k=1}^{nc} Y_k / K_k} \\ \text{Erro} = \|\underline{K} - \underline{K}^{old}\| \\ \underline{K}^{old} = \underline{K} \end{array} \right.$$

$$\Phi_0 = \sum_{i=1}^{nc} Y_i / K_i - 1$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

**Dados de Calibração : Moléculas “1”, ”2”, ”3”, ”4”**

Espécie	$T^{EB} \text{ 1bar}$	$T^{EB} \text{ 2bar}$	Azeótropo	Azeótropo
1	350K	360K	$X_1=0.72, P=1bar$ $T=348K, \text{Mínima}$	$X_2=0.79, P=1bar$ $T=359K, \text{Mínima}$
2	360K	375K		
3	370K	380K	$X_3=0.2, P=1bar$ $T=381K, \text{Máxima}$	
4	380K	390K		

**Modelo de Pressão de Vapor :**  
**Modelo de Solução (Margules) :**

$$\ln P_i^{SAT} = A_i - B_i / T$$

$$\overline{G}^E / RT = X_1 X_2 ( A_{21} X_1 + A_{12} X_2 )$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

**Calibração de Pressão de Vapor : Moléculas “1”, “2”, “3”, “4”**

$$B_i = \frac{\ln 2}{\left( \frac{1}{T_{i1}^{EB}} - \frac{1}{T_{i2}^{EB}} \right)}, \quad A_i = \frac{B_i}{T_{i1}^{EB}} \quad \Rightarrow \quad \ln P_i^{SAT} = A_i - B_i / T$$



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

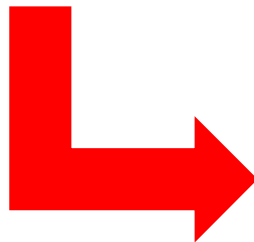
**Calibração Modelo de Solução : Pares “1&2”, “2&3”, ”3&4”**

$$\overline{G}^E / RT = X_1 X_2 ( A_{21} X_1 + A_{12} X_2 )$$

$$K_i = \frac{P_i^{SAT} (T) \hat{\gamma}_i^{RLR}}{P}$$

**Coef. de Atividade Margules (Nível 3)**

$$\ln \hat{\gamma}_i = \overline{G}^E / RT - \sum_k^{nc} X_k \left( \frac{\partial \overline{G}^E / RT}{\partial X_k} \right)_{T,P,X_{j \neq k}} + \left( \frac{\partial \overline{G}^E / RT}{\partial X_i} \right)_{T,P,X_{j \neq i}}$$



$$\ln \hat{\gamma}_1 = X_2^2 ( A_{12} + 2 X_1 ( A_{21} - A_{12} ) )$$

$$\ln \hat{\gamma}_2 = X_1^2 ( A_{21} + 2 X_2 ( A_{12} - A_{21} ) )$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

**Calibração Modelo de Solução : Pares “1&2”, “2&3”, ”3&4”**

$$\overline{G}^E / RT = X_1 X_2 ( A_{21} X_1 + A_{12} X_2 )$$

**Coef. de Atividade Margules (Nível 3)**

$$K_i = \frac{P_i^{SAT} (T) \hat{\gamma}_i^{RLR}}{P}$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \hat{\gamma}_1 &= X_2^2 ( A_{12} + 2 X_1 ( A_{21} - A_{12} ) ) \\ \ln \hat{\gamma}_2 &= X_1^2 ( A_{21} + 2 X_2 ( A_{12} - A_{21} ) ) \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{Limites de Diluição Infinita}} \begin{cases} \ln \hat{\gamma}_1^{\infty,2} = A_{12} \\ \ln \hat{\gamma}_2^{\infty,1} = A_{21} \end{cases}$$

**Calibração via  
Dados de Diluição Infinita**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

**Calibração Modelo de Solução : Pares “1&2”, “2&3”, ”3&4”**

**Eqs ELV para Nível 3 de  $K_i$ 's**

$$\left. \begin{aligned} Y_1 &= \frac{P_1^{SAT}}{P} \hat{\gamma}_1 X_1 \\ Y_2 &= \frac{P_2^{SAT}}{P} \hat{\gamma}_2 X_2 \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\substack{\text{Azeót,} \\ X_1=Y_1 \\ X_2=Y_2}} \left\{ \begin{aligned} P &= P_1^{SAT} \hat{\gamma}_1 \\ P &= P_2^{SAT} \hat{\gamma}_2 \end{aligned} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \ln \hat{\gamma}_1 &= \ln P - \ln P_1^{SAT} \\ \ln \hat{\gamma}_2 &= \ln P - \ln P_2^{SAT} \end{aligned} \right.$$

**Calibração via Dados de Azeótropo “1&2”**  
**Resolução de Sistema de 2 Eqs. em  $A_{12}$  e  $A_{21}$**

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

**Calibração Modelo de Solução : Pares “1&2”, “2&3”, ”3&4”**

$$\ln \hat{\gamma}_1 = \ln P - \ln P_1^{SAT}$$

$$\ln \hat{\gamma}_2 = \ln P - \ln P_2^{SAT}$$

**Expressões Coef. Atividade,  $P^{SAT}(T)$  e  
 Coordenadas do Azeótropo  $T_{AZ}$ ,  $P_{AZ}$ ,  $X_{AZ}$**



$$(1 - X_{AZ})^2 (1 - 2X_{AZ}) A_{12} + 2(1 - X_{AZ})^2 X_{AZ} A_{21} = \ln P_{AZ} - A_1 + \frac{B_1}{T_{AZ}}$$

$$2X_{AZ}^2 (1 - X_{AZ}) A_{12} + X_{AZ}^2 (2X_{AZ} - 1) A_{21} = \ln P_{AZ} - A_2 + \frac{B_2}{T_{AZ}}$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases

#### Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos $K_i(T,P,X)$

#### Calibração Modelo de Solução : Pares “1&2”, “2&3”, ”3&4”

$$\begin{bmatrix} (1 - X_{AZ})^2 (1 - 2X_{AZ}) & 2(1 - X_{AZ})^2 X_{AZ} \\ 2X_{AZ}^2 (1 - X_{AZ}) & X_{AZ}^2 (2X_{AZ} - 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{12} \\ A_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln P_{AZ} - A_1 + \frac{B_1}{T_{AZ}} \\ \ln P_{AZ} - A_2 + \frac{B_2}{T_{AZ}} \end{bmatrix}$$

Azeótropo 1-2		Azeótropo 2-3		Azeótropo 3-4	
$X_{AZ}=0.72$	$A_{12}=0.855$	$X_{AZ}=0.79$	$A_{23}=1.1$	$X_{AZ}=0.2$	$A_{34}= -1.42$
$P_{AZ}=1bar$	$A_{21}=1.5315$	$P_{AZ}=1bar$	$A_{32}=1.4304$	$P_{AZ}=1bar$	$A_{43}= -0.83687$
$T_{AZ}=348K$		$T_{AZ}=359K$		$T_{AZ}=381K$	
Mínima T		Mínima T		Máxima T	

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases**

**Ex. I.6.5 : Diagrama TXY de Sistemas Azeotrópicos  $K_i(T,P,X)$**

**Algoritmo p/ Diagramas TXY em  $P=1bar$  p/ "1&2", "2&3", "3&4"**

*Entrar  $P$ , Parâmetros  $A_1, B_1, A_2, B_2, A_{12}, A_{21}$*

*$N = 21$ ;  $X = [ \ ]$ ;  $T = [ \ ]$ ;  $Y = [ \ ]$*

*Para  $n = 1 : N$*

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{davez} = (n-1)/(N-1) \\ \text{Re solve } PtoBolha ( Ex.3 ) P, X_{davez} \Rightarrow T_{davez}, Y_{davez} \\ X = [ X \ X_{davez} ]; Y = [ Y \ Y_{davez} ]; T = [ T \ T_{davez} ] \end{array} \right.$$

*Plotar Locus de Bolha ( Bubble )  $X$  vs  $T$*

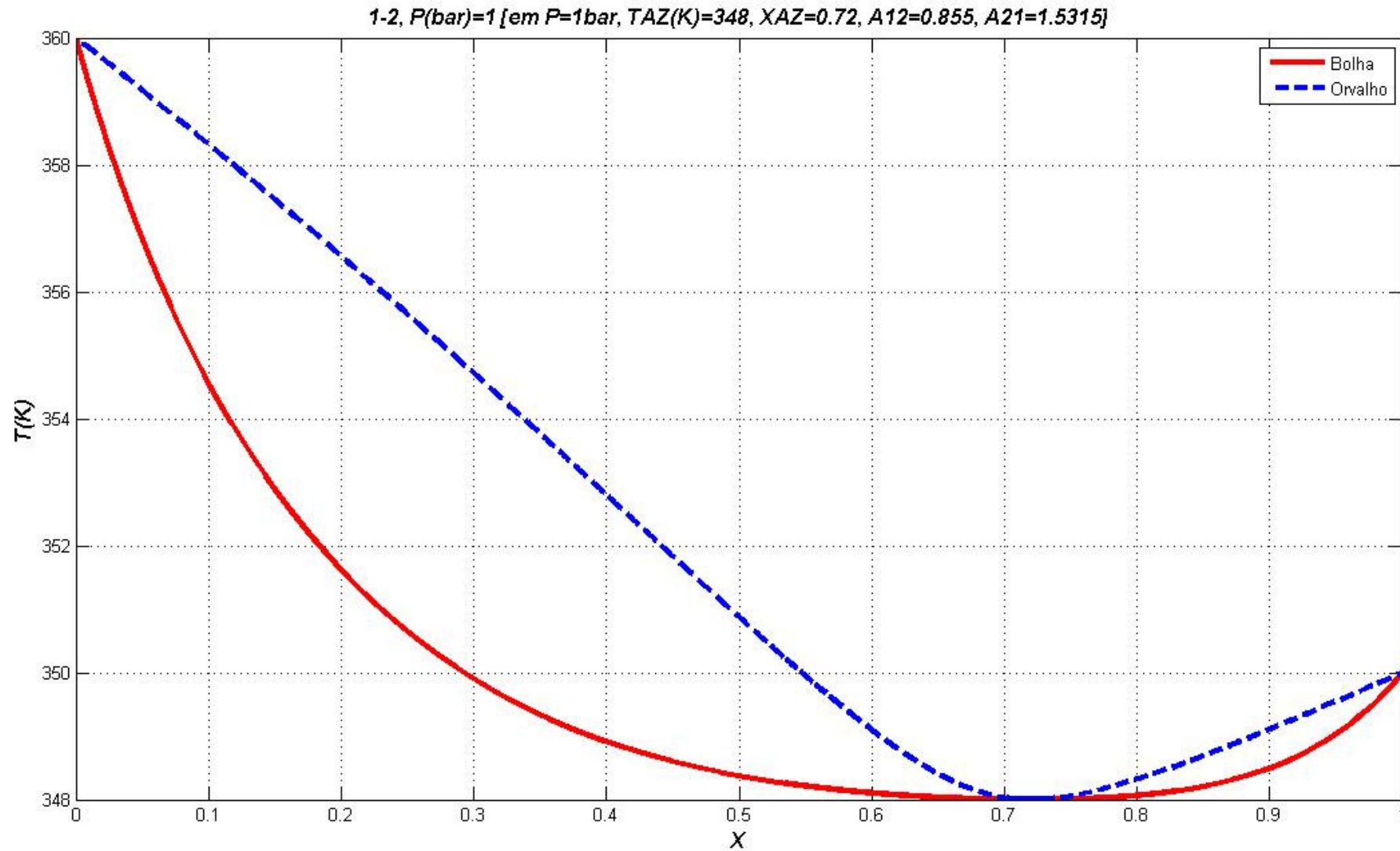
*Plotar Locus de Orvalho ( Dew )  $Y$  vs  $T$*

**Usar**  
**Algoritmo**  
**do Exemplo 3**

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

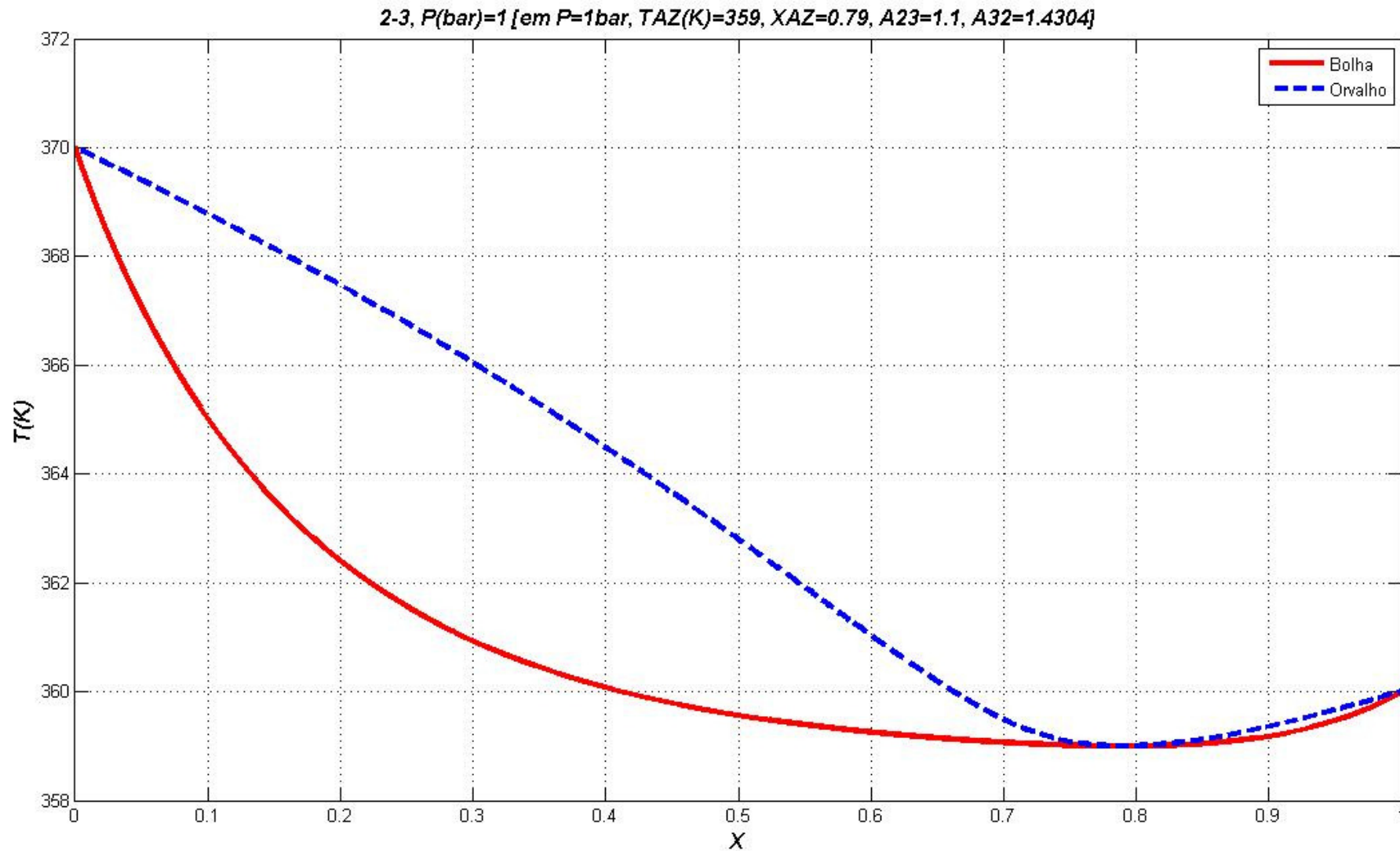
### 6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases



# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases

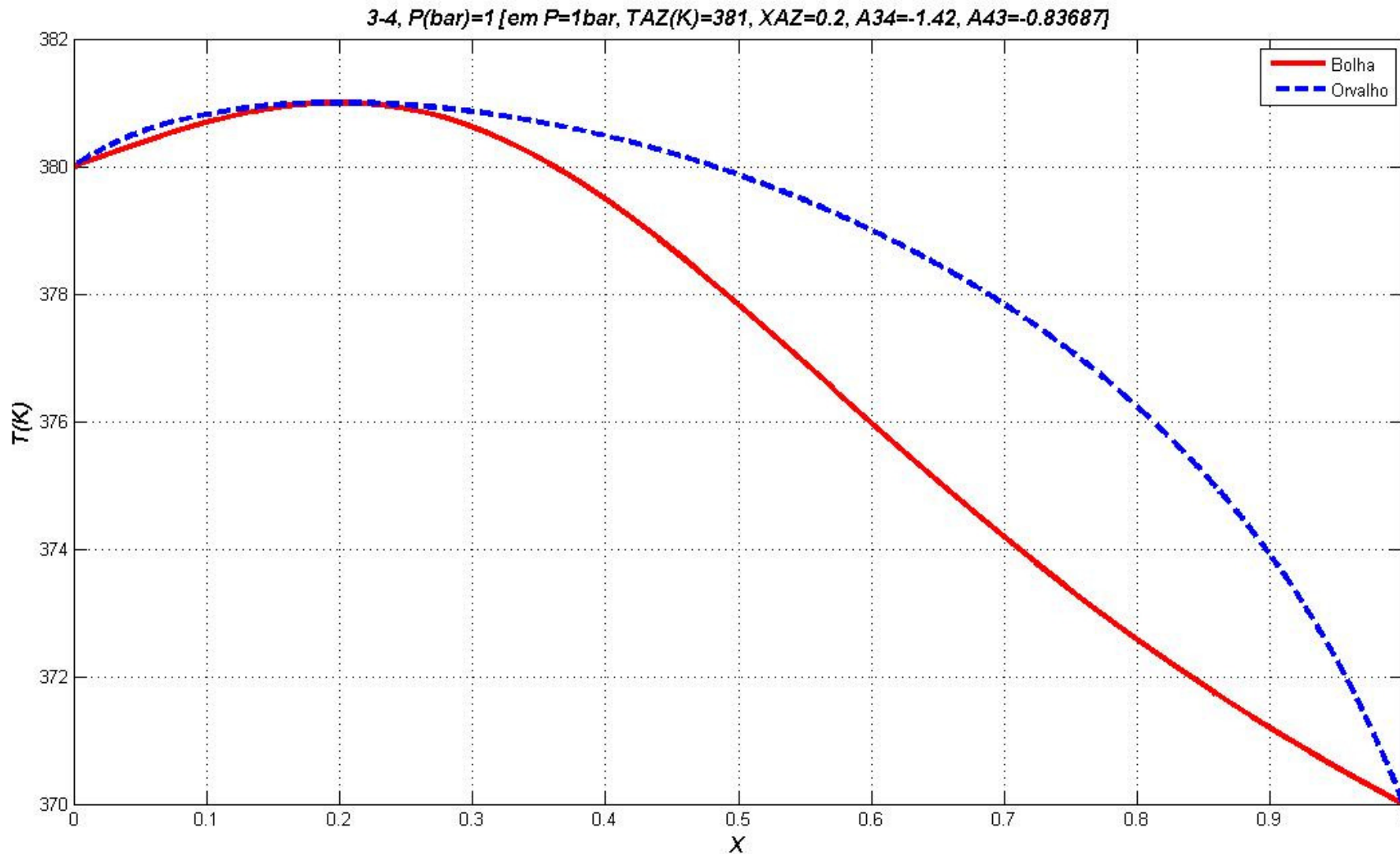




# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.2.1 Resolução de Problemas na Regra das Fases



Cap. I : Revisão de Termodinâmica  
6. Equilíbrio Químico e de Fases  
6.3. Teorema de Duhem

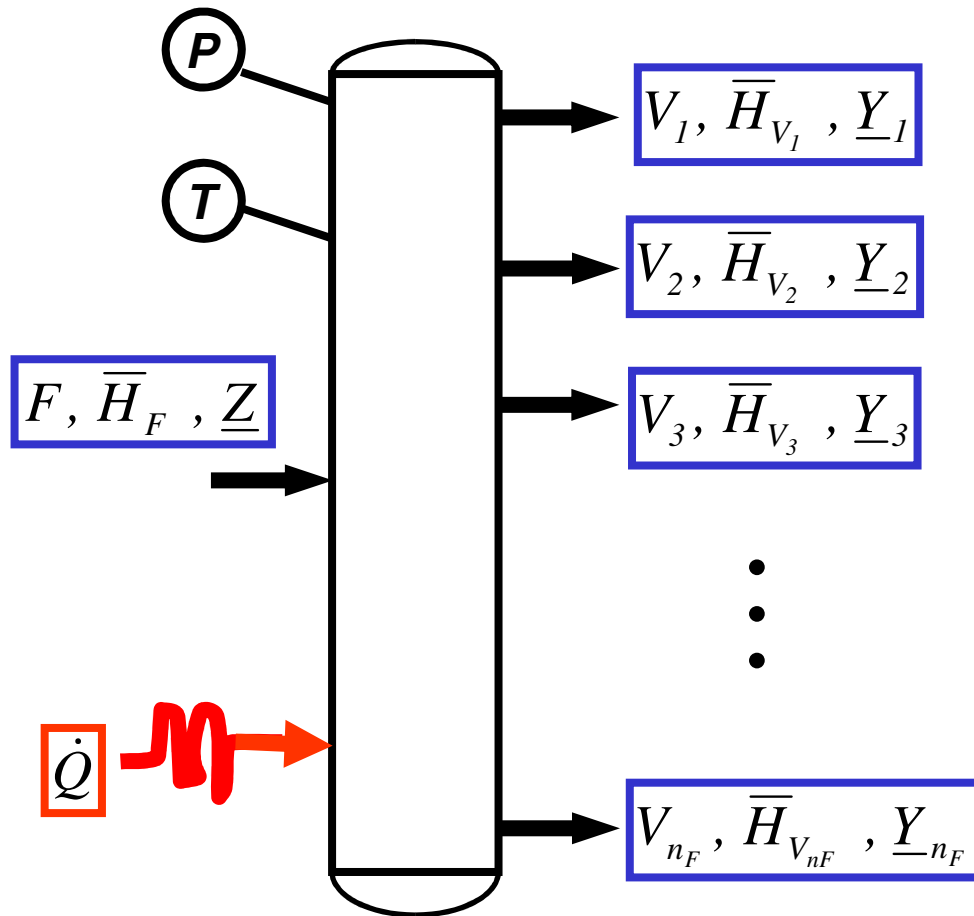
Em Configuração de Equilíbrio, envolvendo *nc* Componentes sob Coexistência de *nf* Fases, e Equilíbrio de *nr* Equações Químicas, podemos investigar o *Número de Graus de Liberdade do Estado Intensivo e Extensivo do Sistema*, i.e. o Número de Coordenadas Independentes necessárias para definir completamente o Estado Termodinâmico *Intensivo e Extensivo* do Sistema .

O raciocínio é similar ao da Regra das Fases, exceto que agora há variáveis *Quantidades* (Vazões, Número de moles, Taxa de Energia, etc). *Quantidades* e Restrições de *Balancos* são contabilizados para obter os Graus de Liberdade: Obtém-se o Número de Graus de Liberdade ( $N_{GL}$ ) subtraindo-se o *Número de Restrições Independentes* do *Número de Variáveis Independentes*.

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.3. Teorema de Duhem



Especificados : Carga  $F$  ( $\underline{Z}$ , etc)

Vaso em Equilíbrio Interno e Regime Estacionário.

Ambiente em Equilíbrio de  $n_F$  Fases que deixam-no por saídas específicas. Indicadas Temperatura e Pressão do Vaso. O Número de Componentes é  $n_C$ .

Indicadas a Carga Térmica em **vermelho** e a Carga  $F$  dada pela soma de todas as cargas existentes.

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.3. Teorema de Duhem

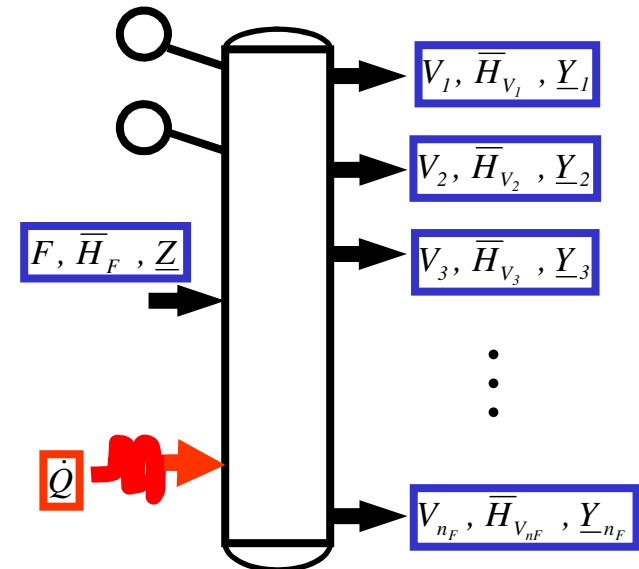
#### Equações do Sistema

$$F \underline{Z} = \sum_{k=1}^{n_F} V_k \underline{Y}_k \quad \{ BMC : n_C$$

$$\hat{f}_1 = \hat{f}_2 = \dots = \hat{f}_{n_F} \quad \{ EF : n_C(n_F - 1)$$

$$F \bar{H}_F + \dot{Q} = \sum_{k=1}^{n_F} V_k \bar{H}_{V_k} \quad \{ BE : 1$$

$$\underline{1}^t \underline{Y}_1 = 1, \dots, \underline{1}^t \underline{Y}_{n_F} = 1 \quad \{ SS : n_F$$



$$\text{Total} = n_C \cdot n_F + n_F + 1$$

#### Variáveis do Sistema

$$V_1, V_2, \dots, V_{n_F}, \underline{Y}_1, \underline{Y}_2, \dots, \underline{Y}_{n_F}, T, P, \dot{Q}$$

$$\text{Total} = n_C \cdot n_F + n_F + 3$$

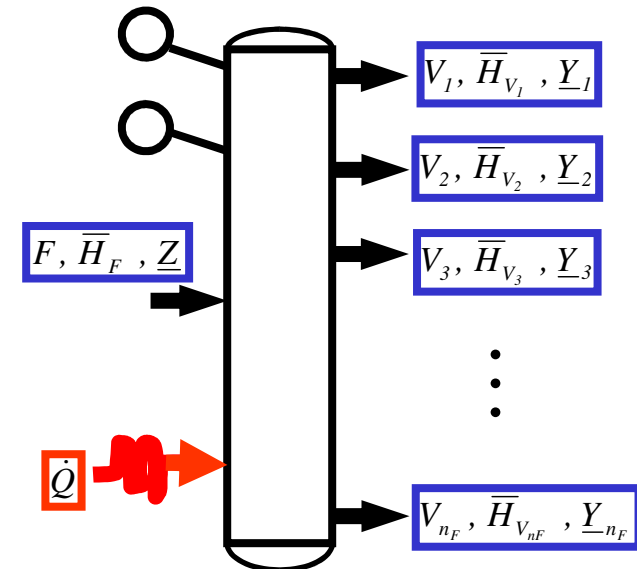
$$N_{GL} = 2$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3. Teorema de Duhem

**Em resumo:** Em um Vaso em Equilíbrio Interno, Regime Estacionário, com  $n_F$  Fases em Saídas Específicas e Número de Componentes  $n_C$ , sendo especificada a Carga Total  $F$  (Vazão, Composição e Entalpia) restarão apenas **Dois Graus de Liberdade** a serem especificados para permitir a determinação de todas as demais variáveis do sistema.



*Especificações Possíveis*

$(P, T), (P, \dot{Q}), (P, V_1), (P, \frac{\dot{Q}}{F}), (P, \frac{V_1}{F}), etc$

$$N_{GL} = 2$$

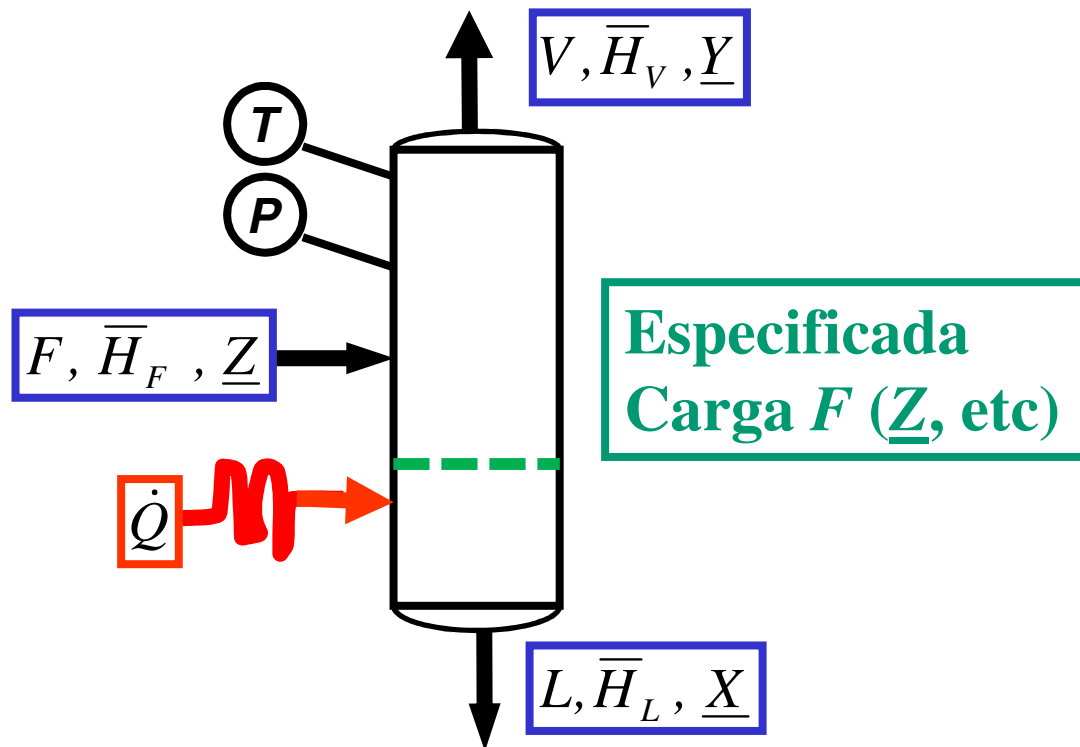
## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

**FLASH:** O Flash ou Vaso ELV ( $n_F=2$ ) com Saídas de Líquido e Vapor com Carga  $F$  dada (Vazão, Composição e Entalpia) tem **2 Graus de Liberdade** a especificar para resolução.

$$N_{GL} = 2$$



*Especificar*

$(P, T)$

$(P, \dot{Q})$

$(P, V)$

$(P, \frac{\dot{Q}}{F})$

$(P, \frac{V}{F}), etc$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

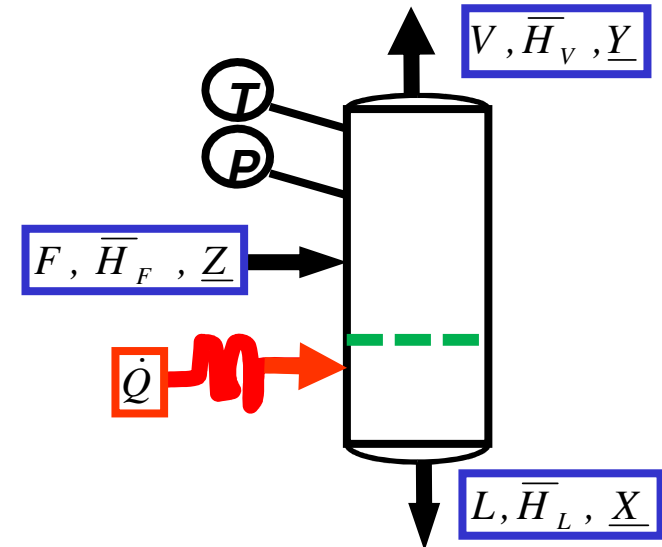
#### Processamento de Equações do Flash

$$FZ_k = LX_k + VY_k \quad \{ BMC : n_C \}$$

$$Y_k = K_k X_k \quad \{ ELV : n_C \}$$

$$\sum_{k=1}^{nc} Y_k = 1, \quad \sum_{k=1}^{nc} X_k = 1 \quad \{ SX, SY : 2 \}$$

$$F\bar{H}_F + \dot{Q} = L\bar{H}_L + V\bar{H}_V \quad \{ BE : 1 \}$$



# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

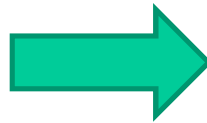
$$FZ_k = LX_k + VY_k$$

$$Y_k = K_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^{nc} Y_k = 1, \sum_{k=1}^{nc} X_k = 1$$

$$F\bar{H}_F + \dot{Q} = L\bar{H}_L + V\bar{H}_V$$

**Conjunto Original**



$$FZ_k = LX_k + VY_k$$

$$Y_k = K_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^{nc} Y_k - \sum_{k=1}^{nc} X_k = 0$$

$$F = L + V$$

$$F\bar{H}_F + \dot{Q} = L\bar{H}_L + V\bar{H}_V$$

**Soma de**

*BMC's*  
+ *SX,SY*

**Sai**

*SX,SY*

**Entra**

*BMG*

*SY-SX*

**Divisão por F com:**

$$\alpha = L / F$$

$$\beta = V / F$$

$$Q = \dot{Q} / F$$

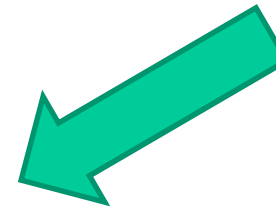
$$Z_k = \alpha X_k + \beta Y_k$$

$$Y_k = K_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^{nc} Y_k - \sum_{k=1}^{nc} X_k = 0$$

$$1 = \alpha + \beta$$

$$\bar{H}_F + Q = \alpha \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V$$





## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

$$Z_k = \alpha X_k + \beta Y_k$$

$$Y_k = K_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^{nc} Y_k - \sum_{k=1}^{nc} X_k = 0$$

$$1 = \alpha + \beta$$

$$\bar{H}_F + Q = \alpha \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V$$

**Elimina  
BMG e  
 $\alpha$  com  
 $\alpha = 1 - \beta$**



$$Z_k = (1 - \beta) X_k + \beta Y_k$$

$$Y_k = K_k X_k$$

$$\sum_{k=1}^{nc} Y_k - \sum_{k=1}^{nc} X_k = 0$$

$$\bar{H}_F + Q = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V$$

**Resolve  
BMC e  
ELV p/  
 $X_k, Y_k$**



$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\Phi_F = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k - 1)}{1 - \beta + \beta K_k} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$

**Equações  
FLASH**

**I-261**

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\Phi_F = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k - 1)}{1 - \beta + \beta K_k} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$

**Equações  
FLASH**

**I-261**

*Variáveis:  $2nc + 4$*

*(  $X_k, Y_k, \beta, T, P, Q$  )*

*Equações:  $2nc + 2$*

*$N_{GL} = 2$*

*Especificações Usuais*

*(  $P, T$  )*

*(  $P, \beta = \frac{V}{F}$  )*

*(  $P, Q = \frac{\dot{Q}}{F}$  )*

*(  $T, \beta = \frac{V}{F}$  ), etc*

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.6 : Flash ( $P, T$ ) com $K_i(T, P)$ Simplificados (Níveis 2 ou 4)

Conhecidos :  $Z_k, \bar{H}_F$

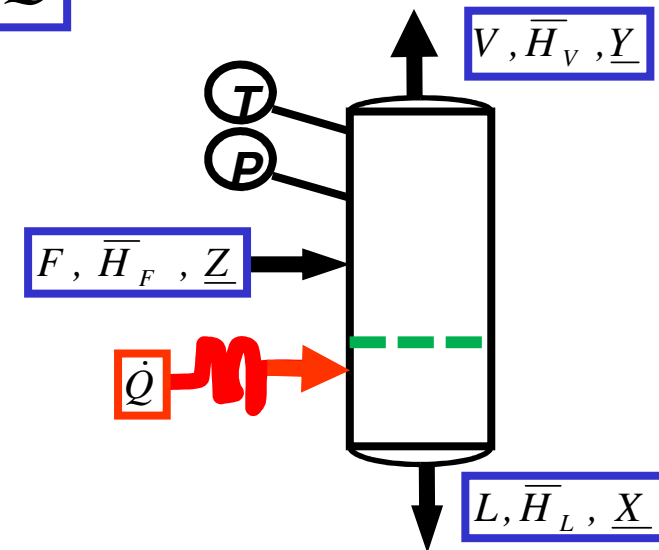
Variáveis :  $2nc + 4$  , Equações :  $2nc + 2$

Especificados  $T, P$ ; Calculados  $X_k, Y_k, \beta, Q$

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\Phi_F = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P)} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem**

**Ex. I.6.6 : Flash (P,T) com  $K_i(T,P)$  Simplificados (Níveis 2 ou 4)**

**Estratégia : Como  $T, P$  são dados,  $K_i(T,P)$  são fixos.**  
**Resolve-se  $\Phi_F(\beta)=0$  para  $\beta$  (via Newton-Raphson)**

$$\Phi_F(\beta) = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T,P) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T,P)} = 0$$

**Com  $\beta$  de Convergência, Calcular  $X_k$  e  $Y_k$  com:**

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

**Com  $X_k, Y_k, T, P$  calcular Entalpias de Líquido e Vapor e tirar  $Q$**

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0 \Rightarrow Q = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.6 : Flash $(P,T)$ com $K_i(T,P)$ Simplificados (Níveis 2 ou 4)

Entrar  $T, P, \underline{Z}, \bar{H}_F$ ; Erro = 1;  $n = 1$ ; Calcular  $K_i = K_i(T, P)$

Enquanto Erro  $> 1E-6$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_F^{(n)} = \sum_k \frac{Z_k (K_k - 1)}{1 - \beta + \beta K_k}, \dot{\Phi}_F^{(n)} = \frac{d\Phi_F}{d\beta} = - \sum_k Z_k \left( \frac{K_k - 1}{1 - \beta + \beta K_k} \right)^2 \\ \beta^{(n+1)} = \beta^{(n)} - \left( \frac{\Phi_F^{(n)}}{\dot{\Phi}_F^{(n)}} \right) \\ \text{Erro} = |\beta^{(n+1)} - \beta^{(n)}|; n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\text{Calc. } \bar{H}_L(T, P, \underline{X}), \bar{H}_V(T, P, \underline{Y}) \Rightarrow Q = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.7 : Flash ( $P, \beta$ ) com $K_i(T, P)$ Simplificados (Níveis 2 ou 4)

*Conhecidos :  $Z_k, \bar{H}_F$*

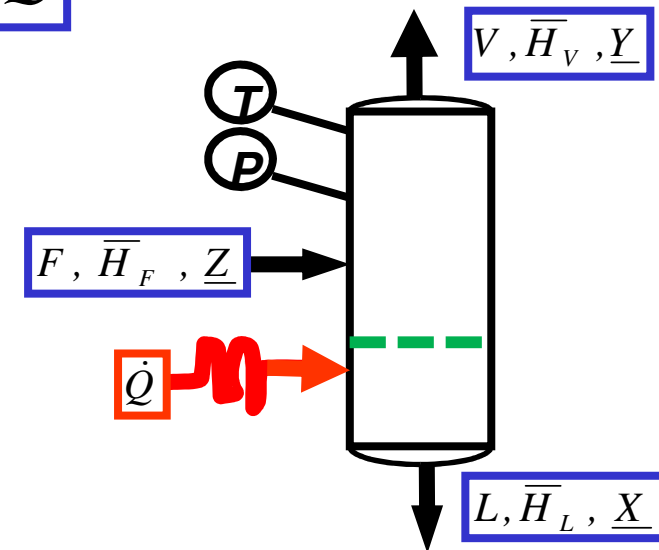
*Variáveis :  $2nc + 4$  , Equações :  $2nc + 2$*

*Especificados  $P, \beta$ ; Calculados  $X_k, Y_k, T, Q$*

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\Phi_F = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P)} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem**

**Ex. I.6.7 : Flash ( $P, \beta$ ) com  $K_i(T, P)$  Simplificados (Níveis 2 ou 4)**

**Estratégia :  $\beta, P$  são dados e  $K_i(T, P)$  dependem apenas de  $T$ .  
 Resolve-se  $\Phi_F(T)=0$  para  $T$  (via Secante)**

$$\Phi_F(T) = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P)} = 0$$

**Com  $K_k$  de Convergência, Calcular  $X_k$  e  $Y_k$  com:**

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

**Com  $X_k, Y_k, T, P$  calcular Entalpias de Líquido e Vapor e tirar  $Q$**

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0 \Rightarrow Q = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.7 : Flash ( $P, \beta$ ) com $K_i(T, P)$ Simplificados (Níveis 2 ou 4)

Entrar  $\beta, P, \underline{Z}, \bar{H}_F$ ; Erro = 1;  $n = 1$ ; Entrar  $T^{(0)}, T^{(1)}$

$$\text{Calc. } K_k^{(0)} = K_k(T^{(0)}, P) \Rightarrow \Phi_F^{(0)} = \sum_k \frac{Z_k (K_k^{(0)} - 1)}{1 - \beta + \beta K_k^{(0)}}$$

Enquanto Erro > 1E-6

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calc. } K_k^{(n)} = K_k(T^{(n)}, P) \Rightarrow \Phi_F^{(n)} = \sum_k \frac{Z_k (K_k^{(n)} - 1)}{1 - \beta + \beta K_k^{(n)}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(n+1)} = T^{(n)} - \left( \frac{\Phi_F^{(n)} (T^{(n)} - T^{(n-1)})}{\Phi_F^{(n)} - \Phi_F^{(n-1)}} \right) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Erro} = |T^{(n+1)} - T^{(n)}| ; n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \bar{H}_L, \bar{H}_V \Rightarrow Q = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F$$



## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.8 : Flash ( $P, Q$ ) com $K_i(T, P)$ Simplificados (Níveis 2 ou 4)

Conhecidos :  $Z_k, \bar{H}_F$

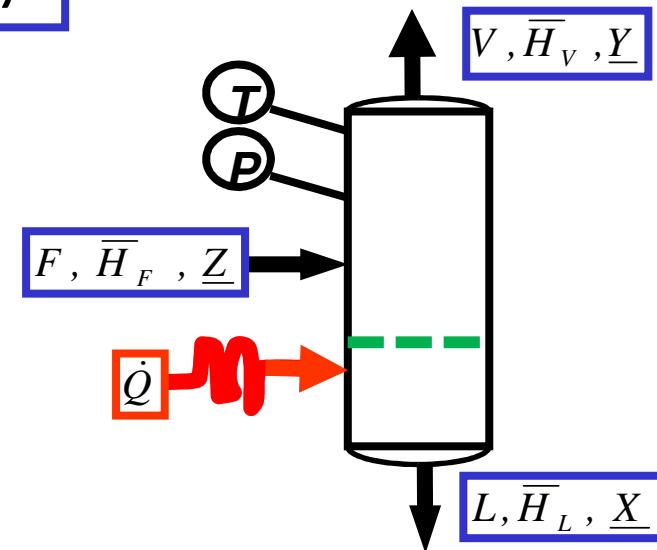
Variáveis :  $2nc + 4$  , Equações :  $2nc + 2$

Especificados  $P, Q$ ; Calculados  $X_k, Y_k, T, \beta$

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\Phi_F = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P)} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$



**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem**

**Ex. I.6.8 : Flash (P,Q) com  $K_i(T,P)$  Simplificados (Níveis 2 ou 4)**

**Estratégia :  $Q, P$  dados e  $K_i(T,P)$ . Variáveis chaves são  $T, \beta$ .  
 Resolve-se  $\Phi_F(T, \beta)=0$  e  $\Phi_E(T, \beta)=0$  para  $\beta, T$ , sendo  
 $\Phi_F(T, \beta)=0$  p/  $\beta^{(n+1)}$  com  $T^{(n)}$  fixa e  $\Phi_E(T, \beta)=0$  p/  $T^{(n+1)}$  e  $\beta^{(n+1)}$  fixo.**

$$\Phi_F(T) = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P)} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$

**Em cada etapa, com  $K_k$  Calcular  $X_k$  e  $Y_k$  com:**

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.8 : Flash ( $P, Q$ ) com $K_i(T, P)$ Simplificados (Níveis 2 ou 4)

Entrar  $Q, P, \underline{Z}, \bar{H}_F$ ; Erro = 1;  $n = 1$ ; Entrar  $T^{(1)}$

Enquanto Erro > 1E-6

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calc. } K_k^{(n)} = K_k(T^{(n)}, P) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re solver } \Phi_F = \sum_k \frac{Z_k (K_k^{(n)} - 1)}{1 - \beta + \beta K_k^{(n)}} = 0 \text{ para } \beta^{(n)} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calc. } X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta^{(n)} + \beta^{(n)} K_k^{(n)}}, Y_k = \frac{K_k^{(n)} Z_k}{1 - \beta^{(n)} + \beta^{(n)} K_k^{(n)}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Re solver } \Phi_E = 0 \text{ p/ } T^{(n+1)} \end{array} \right.$$

$$\Phi_E = (1 - \beta^{(n+1)}) \bar{H}_L(\underline{X}^{(n)}, T) + \beta^{(n+1)} \bar{H}_V(\underline{Y}^{(n)}, T) - \bar{H}_F - Q = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Erro} = |T^{(n+1)} - T^{(n)}|; n = n + 1 \end{array} \right.$$

# Cap. I : Revisão de Termodinâmica

## 6. Equilíbrio Químico e de Fases

### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.9 : Flash ( $P, T$ ) com $K_i(T, P, \underline{X}, \underline{Y})$ Rigorosos (Nível 1)

Conhecidos :  $Z_k, \bar{H}_F$

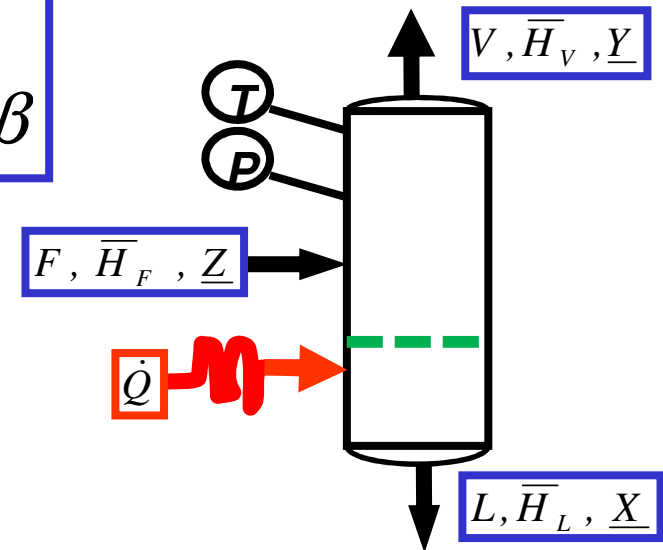
Variáveis :  $2nc + 4$  , Equações :  $2nc + 2$

Especificados  $P, T$ ; Calculados  $X_k, Y_k, Q, \beta$

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

$$\Phi_F = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P, \underline{X}, \underline{Y}) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P, \underline{X}, \underline{Y})} = 0$$

$$\Phi_E = (1 - \beta) \bar{H}_L + \beta \bar{H}_V - \bar{H}_F - Q = 0$$



$$K_i(T, P, \underline{X}, \underline{Y}) = \frac{f_i^0(T, P) \hat{\gamma}_i^L}{P \hat{\phi}_i^V}$$

**Cap. I : Revisão de Termodinâmica**  
**6. Equilíbrio Químico e de Fases**  
**6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem**

**Ex. I.6.9 : Flash (P,T) com  $K_i(T,P, \underline{X}, \underline{Y})$  Rigorosos (Nível 1)**

**Estratégia : T, P dados. Propriedades Termodinâmicas dominam.**  
 Variáveis chaves são  $\beta, \underline{X}, \underline{Y}$ . Resolve-se  $\Phi_F(\beta)=0$  no Loop Interno  
 $\underline{X}, \underline{Y}$  são atualizados no Loop Externo. Necessárias Estimativas  
 Iniciais  $\beta^{(0)}, \underline{X}^{(0)}, \underline{Y}^{(0)}$ .

$$\Phi_F(\beta) = \sum_{k=1}^{nc} \frac{Z_k (K_k(T, P, \underline{X}, \underline{Y}) - 1)}{1 - \beta + \beta K_k(T, P, \underline{X}, \underline{Y})} = 0$$

**Em cada etapa, com  $K_k$  Atualizar  $X_k$  e  $Y_k$  com:**

$$X_k = \frac{Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}, \quad Y_k = \frac{K_k Z_k}{1 - \beta + \beta K_k}$$

## Cap. I : Revisão de Termodinâmica

### 6. Equilíbrio Químico e de Fases

#### 6.3.1 Resolução de Problemas no Teorema de Duhem

#### Ex. I.6.9 : Flash (P,T) com $K_i(T,P, \underline{X}, \underline{Y})$ Rigorosos(Nível 1)

Entrar  $T, P, \underline{Z}, \bar{H}_F$ ; Erro = 1;  $n = 0$ ; Entrar  $\beta^{(0)}, \underline{X}^{(0)}, \underline{Y}^{(0)}$ ; Calc.  $f_k^0(T, P)$

Enquanto Erro > 1E-6

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calc. } \hat{\gamma}_k^{(L)}(T, P, \underline{X}^{(n)}), \hat{\phi}_k^{(V)}(T, P, \underline{Y}^{(n)}) \Rightarrow K_k^{(n)} = \frac{f_k^0(T, P) \hat{\gamma}_k^{(L)}}{P \hat{\phi}_k^{(V)}} \\ \text{Re solver } \Phi_F = \sum_k \frac{Z_k (K_k^{(n)} - 1)}{1 - \beta + \beta K_k^{(n)}} = 0 \text{ para } \beta^{(n+1)} \\ \text{Calc. } X_k^{(n+1)} = \frac{Z_k}{1 - \beta^{(n+1)} + \beta^{(n+1)} K_k^{(n)}}, Y_k^{(n+1)} = \frac{K_k^{(n)} Z_k}{1 - \beta^{(n+1)} + \beta^{(n+1)} K_k^{(n)}} \\ \text{Erro} = \left\| \underline{X}^{(n+1)} - \underline{X}^{(n)} \right\| + \left\| \underline{Y}^{(n+1)} - \underline{Y}^{(n)} \right\|; n = n + 1 \end{array} \right.$$

$$\text{Calc. } \bar{H}_L(\underline{X}^{(n)}, T, P), \bar{H}_V(\underline{Y}^{(n)}, T, P) \Rightarrow Q = (1 - \beta^{(n)}) \bar{H}_L + \beta^{(n)} \bar{H}_V - \bar{H}_F$$