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 *1ºLTD* – conduz a :

$$dU = dQ - dW \qquad \{SF \qquad \textbf{I-1}$$

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 *EE*s 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 :

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

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* :

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

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:

$$dU = TdS - PdV \qquad \{ SF + TR \qquad \textbf{I-4}$$

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 *EE*s Inicial e Final.

Notamos. Todavia, que a Integração de (I-4) deverá sempre ocorrer sobre uma *TQE* conectando os *EE*s 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

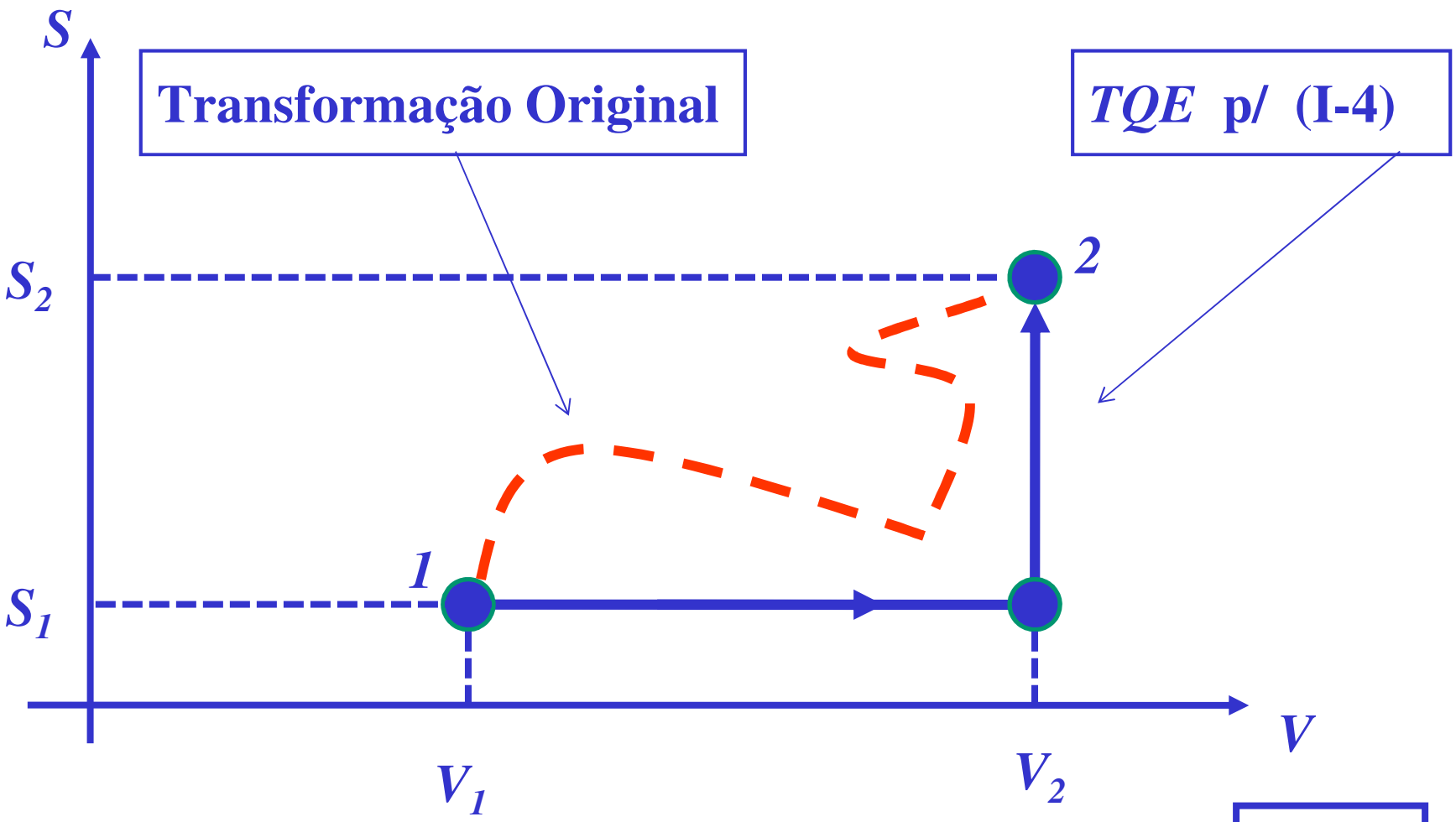


Fig. 1

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

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

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

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

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

I-5

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

$$dU = TdS - PdV \qquad \{ SF$$

$$dH = TdS + VdP \qquad \{ SF$$

$$dA = -SdT - PdV \qquad \{ SF$$

$$dG = -SdT + VdP \qquad \{ SF$$

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* :

$$U(S,V),\ H(S,P),\ A(T,V),\ G(T,P) \qquad \textbf{I-7}$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad , \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \qquad \textbf{I-8}$$

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

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)* :

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

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* :

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

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

I-10

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

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

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

I-11

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
1. Forma Fundamental – Sistemas Fechados

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

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

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

I-12

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

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

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

I-13

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) :

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

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

I-14

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

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

I-15

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) :

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

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

I-16

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 x T*), embora qualquer outra *TQE* entre *EE*s "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 *SF*s, 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 $\underline{N}$ Constante (que será relaxada adiante).

No Cálculo de Propriedades, Eqs. (I-16) não são normalmente usadas em virtude da disponibilidade de Dados Calorimétricos das substancias 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:

$P \to 0$ *sob* T, $\underline{N}$ **ctes (contexto** T, P, $\underline{N}$ **)**

$V \to \infty$ *sob* T, $\underline{N}$ **ctes (contexto** T, V, $\underline{N}$ **)**

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:**

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

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* :

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

I-19

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

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:

$$M(T,P,\underline{N}) = M'(T,P,\underline{N}) + M^R(T,P,\underline{N}) \qquad \textbf{I-20}$$

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:

$$\begin{aligned} M_2 - M_1 &= M(T_2,P_2,\underline{N}) - M(T_1,P_1,\underline{N}) = \\ &= M'(T_2,P_2,\underline{N}) - M'(T_1,P_1,\underline{N}) + \\ &\quad + M^R(T_2,P_2,\underline{N}) - M^R(T_1,P_1,\underline{N}) \end{aligned} \qquad \textbf{I-21}$$

Cap. I Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

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

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

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

I-22

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

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

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

I-23

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):

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

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

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

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

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

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 :

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

I-26

É fácil perceber que fórmulas (I-25) estão apropriadas para *EOS* na forma (I-26b). Todavia, em muitas aplicações com fluidos típicos da Industria 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):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} * \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,\underline{N}} * \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\underline{N}} = -1 \qquad \textbf{I-27a}$$

Explicitando o primeiro fator, vem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\underline{N}} * \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} \qquad \textbf{I-27b}$$

Têm-se também as bastante úteis identidades abaixo:

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

$$\frac{dP}{P} = \frac{VdP}{PV} = \frac{d(PV) - PdV}{PV} = \frac{d(PV)}{PV} - \frac{dV}{V} \qquad \textbf{I-27c}$$

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

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) :

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

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

I-28

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

Outras Propriedades Residuais seguem por processos análogos:

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

$$A^R(T,P,\underline{N}) = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} - \left(\frac{\partial A'}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} \right) dP \qquad \{T,\underline{N}\ ctes \qquad \textbf{I-29}$$

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

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

I-30a

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

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

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

ou

I-30b

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

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

I-30

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

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

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

Usamos as já conhecidas fórmulas:

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

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

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

I-30

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

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

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

Usamos as já conhecidas fórmulas:

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

← **Em U^R**

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

← **Em G^R**

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

← **Em G^R, A^R**

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

← **Em A^R, U^R**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

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

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

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

Resultando :

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

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

I-31

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

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

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

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

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

I-32

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

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

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]*

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

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

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

I-33

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

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

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

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

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

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

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

OK

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

OK

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

OK

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
2. Sistemas Fechados Monofásicos com Composição Constante

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

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

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

I-34

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

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

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

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]*

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

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

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

I-35

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

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

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)]*

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

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,N)*]

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

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)]*

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

I-36

Entalpia e Entropia Residuais para *VDW*

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

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

I-37

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=PN²a/(NRT)²*

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

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, *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 (*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, *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)

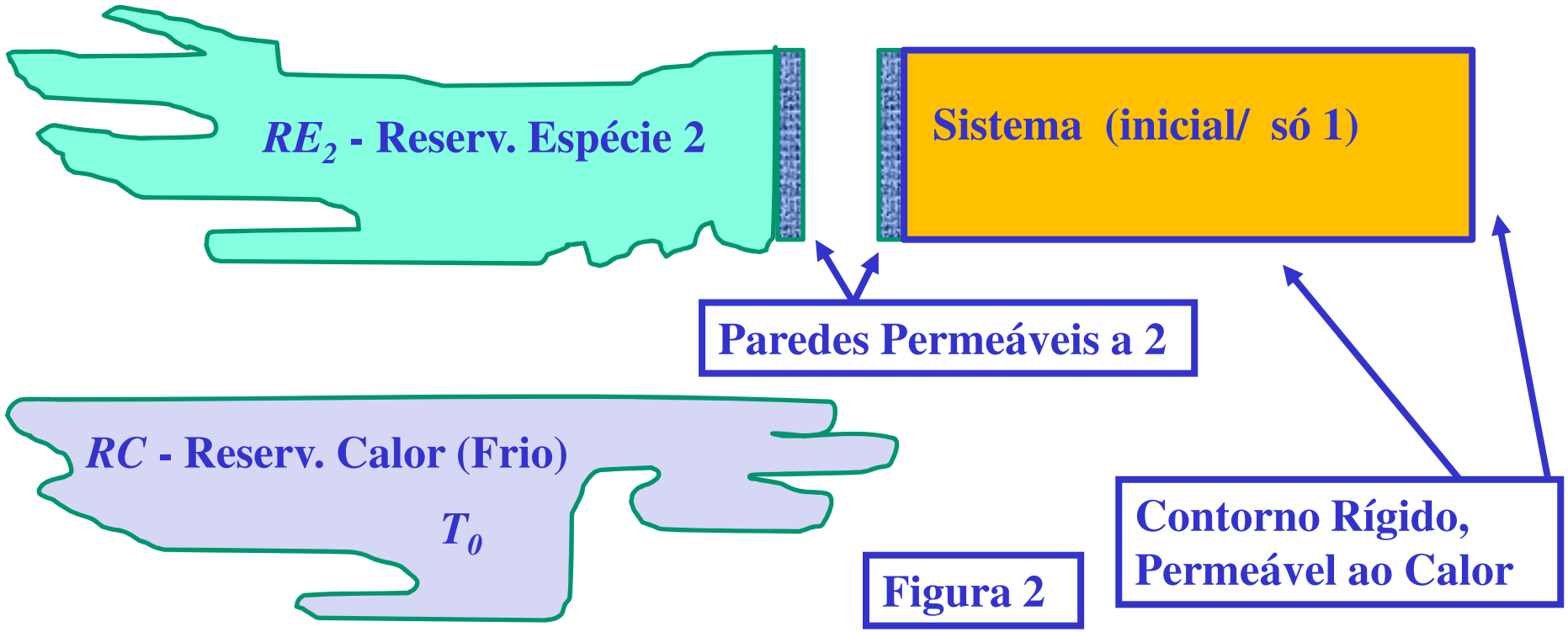


Figura 2

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

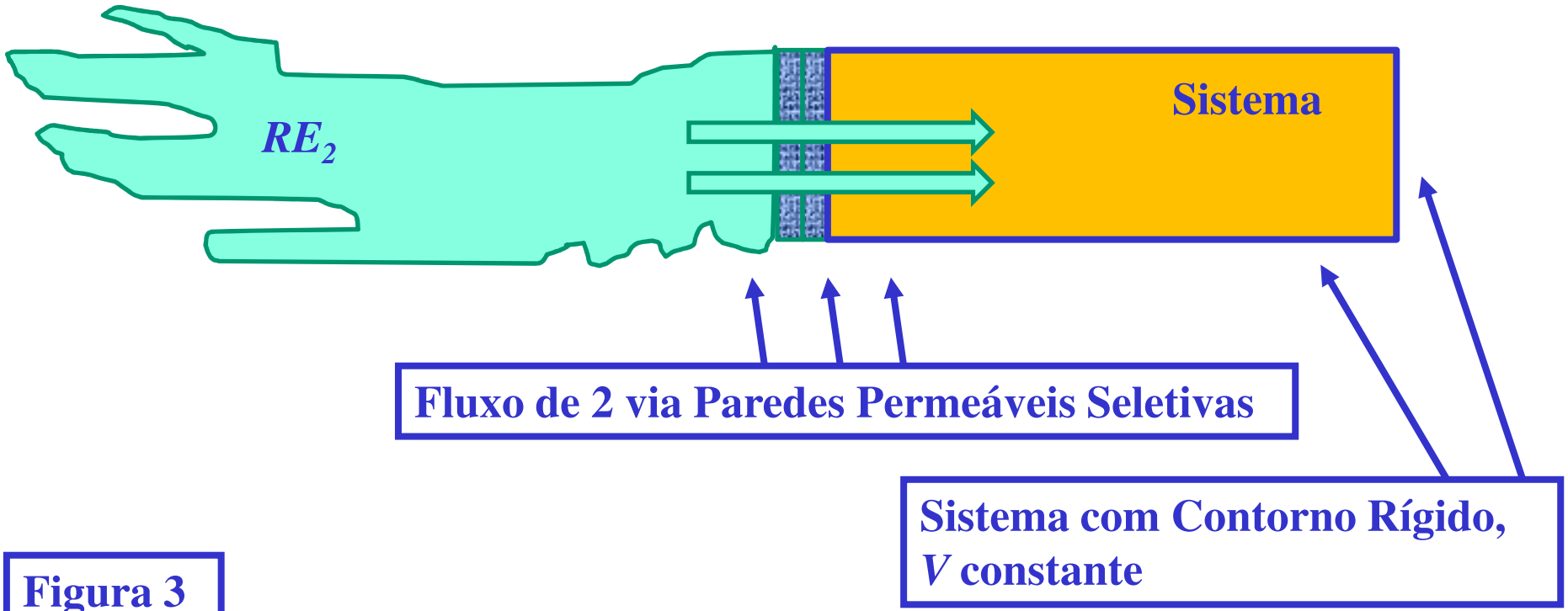


Figura 3

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)

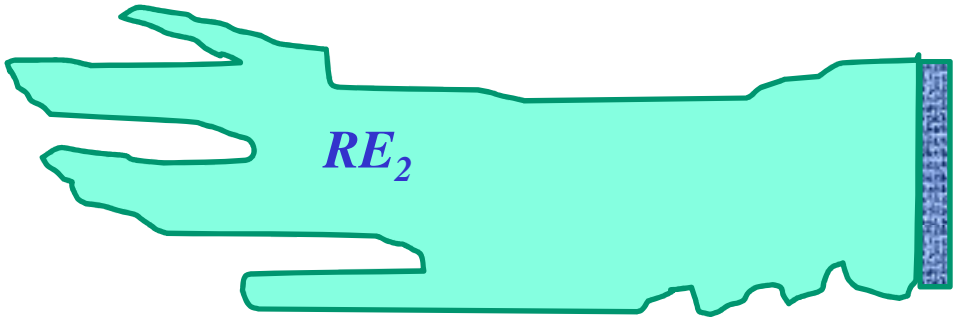


Figura 4

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.

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

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

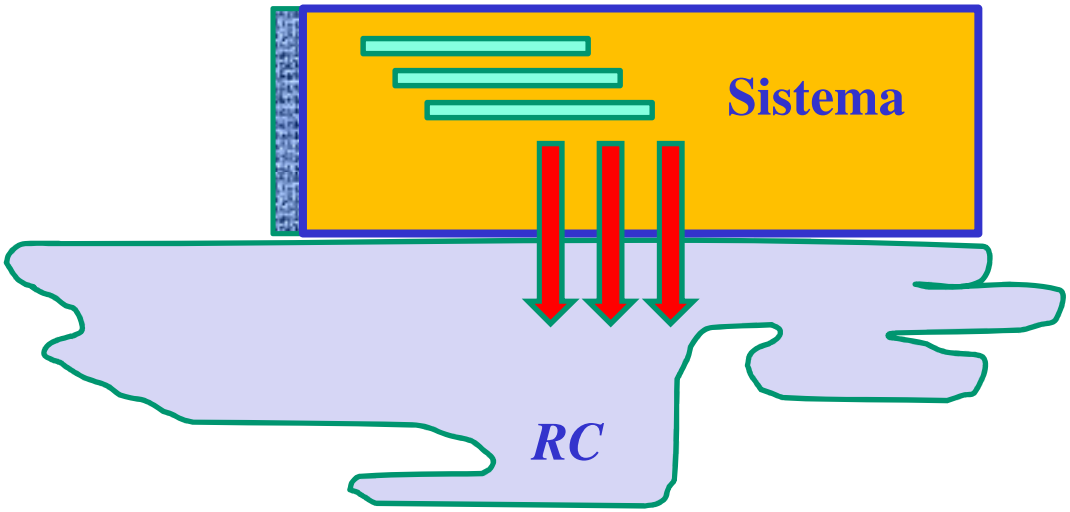


Figura 5 **Entropia do Sistema reduz a valor inicial via contato com *RC* frio**

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

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

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 <u>*N*</u> 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, …, nc* (i.e. não consideramos ação de Campos de Força e/ou Processos Interfaciais), tem-se:

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

I-41

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

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

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

I-41

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

$$H = U + PV \qquad \{ Entalpia$$

$$A = U - TS \qquad \{ Energia\ Livre\ de\ Helmholtz$$

$$G = U + PV - TS \qquad \{ Energia\ Livre\ de\ Gibbs$$

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* :

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

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i}^{nc} \mu_i dN_i \qquad \{ SA$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i}^{nc} \mu_i dN_i \qquad \{ SA$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i}^{nc} \mu_i dN_i \qquad \{ SA$$

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 :

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

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,\underline{N}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} \quad , \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\underline{N}} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} \qquad \textbf{I-44}$$

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

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:

$$M(T,P,\lambda \underline{N}) = \lambda M(T,P,\underline{N}) \qquad \{ \ \forall \lambda \geq 0 \qquad \textbf{I-45a}$$

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

$$F(T,P,\lambda \underline{N}) = F(T,P,\underline{N}) \qquad \{ \ \forall \lambda \geq 0 \qquad \textbf{I-45b}$$

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

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

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) :

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

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

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

$$\overline{M}_k(T,P,\lambda\underline{N}) = \overline{M}_k(T,P,\underline{N}) \qquad \text{I-47}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Teorema I-2 : Relação de Euler para *M* Extensiva

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

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

$$M(T,P,\lambda\underline{N}) = \lambda M(T,P,\underline{N}) \qquad \{ \ \forall \lambda \geq 0 \qquad \text{I-45a}$$

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

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

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

$$\sum_k^{nc} \overline{M}_k(T,P,\underline{N}).N_k = M(T,P,\underline{N}) \qquad \text{I-48}$$

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)

$$\sum_{k}^{nc} \overline{M}_k(T,P,\underline{N}).N_k = M(T,P,\underline{N})$$

I-48

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

$$\sum_{k}^{nc} \overline{M}_k X_k = M_N(T,P,\underline{X})$$

I-49a

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

$$\sum_{k}^{nc} \overline{M}_k \rho_k = M_V(T,P,\underline{\rho})$$

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:

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

I-50

μ_k é *PPM* de G

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Relações entre diversos *PPMs* :

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

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

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

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

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* :

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

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

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

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

I-51

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

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

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

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

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}}\right)_{P,\underline{N}} = \left(\frac{\partial}{\partial N_k}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} \qquad \textbf{I-53}$$

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

Resulta para $M \equiv G$

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

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

I-54

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

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 :

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

$$\boxed{d\mu_k = -\overline{S}_k dT + \overline{V}_k dp \qquad \{\ \underline{N}\ cte}$$

I-55

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

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

I-55

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

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

$$\Longrightarrow$$

$$d\bar{U}_k = Td\bar{S}_k + \bar{S}_k dT - Pd\bar{V}_k - \bar{V}_k dP + d\mu_k$$
$$d\bar{H}_k = Td\bar{S}_k + \bar{S}_k dT + d\mu_k$$
$$d\bar{A}_k = -Pd\bar{V}_k - \bar{V}_k dP + d\mu_k$$
$$d\bar{G}_k = d\mu_k$$

$$d\bar{U}_k = Td\bar{S}_k - Pd\bar{V}_k \qquad \{ \underline{N} \ cte$$
$$d\bar{H}_k = Td\bar{S}_k + \bar{V}_k dP \qquad \{ \underline{N} \ cte$$
$$d\bar{A}_k = -\bar{S}_k dT - Pd\bar{V}_k \qquad \{ \underline{N} \ cte$$
$$d\bar{G}_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k dP \qquad \{ \underline{N} \ cte$$

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 :

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_{k}^{nc} N_k d\overline{M}_k = 0 \qquad \text{I-57}$$

Demonstração : *M* é Propriedade de Estado $\quad M(T,P,\underline{N})$

Diferenciando-se, vem:

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_{k}^{nc} \overline{M}_k dN_k \qquad \textbf{I-58a}$$

Com a Relação de Euler para *M* sendo diferenciada :

$$M(T,P,\underline{N}) = \sum_{k=1}^{nc} N_k \overline{M}_k \Rightarrow dM = \sum_{k=1}^{nc} N_k d\overline{M}_k + \sum_{k=1}^{nc} \overline{M}_k dN_k \qquad \textbf{I-58b}$$

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

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

$$\boxed{-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_{k}^{nc} N_k d\overline{M}_k = 0} \qquad \textbf{I-57}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} dP + \sum_{k}^{nc} N_k d\overline{M}_k = 0 \quad \begin{matrix} \div N \\ \Rightarrow \end{matrix}$$

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

I-59a

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

$$\boxed{\sum_{k}^{nc} X_k d\overline{M}_k = 0 \qquad \{T, P \ cte}$$

I-59b

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
3. Forma Fundamental – Sistemas Abertos

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

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

$M = G$

$\Rightarrow$

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:

$$\overline{M}_i = M_N - \sum_k^{nc} X_k \left(\frac{\partial M_N}{\partial X_k} \right)_{T,P,X_{j \neq k}} + \left(\frac{\partial M_N}{\partial X_i} \right)_{T,P,X_{j \neq i}} \qquad \text{I-60d}$$

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:

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

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.

$$\mu_k^*(T) = \mu_k'(T, P = 1bar, Y_k = 1)$$

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* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \, ln(Y_k) + NRT \, ln(P) \qquad \textbf{I-62}$$

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

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

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

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

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* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \, ln(Y_k) + NRT \, ln(P) \qquad \textbf{I-62}$$

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

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

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

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

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* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \, ln(Y_k) + NRT \, ln(P) \qquad \textbf{I-62}$$

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

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

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

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

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* :

$$G' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k' = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^*(T) + RT \sum_k^{nc} N_k \, ln(Y_k) + NRT \, ln(P) \qquad \textbf{I-62}$$

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

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

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

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

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

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* :

$$d\mu'_k = RTd\,ln\left(PY_k\right) \qquad \{T\ \ cte \qquad \textbf{I-63}$$

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*:

$$d\mu_k = RTd\,ln\,\hat{f}_k \qquad \{T\ \ cte \qquad \textbf{I-64}$$

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 ^ 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):

$$d\mu'_k = RTd\,ln\,\hat{f}'_k \qquad \{T\ \ cte$$ **I-65a**

$$d\mu'_k = RTd\,ln(PY_k) \qquad \{T\ \ cte$$ **I-65b**

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

Integrada vem o resultado geral com Constante de Integração

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

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*:

$$\hat{f}_k' = PY_k \qquad \text{I-66}$$

Resultando para *GI* Puro :

$$f_k' = P \qquad \text{I-67}$$

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 :

$$\lim_{P \to 0} \hat{\phi}_k = \lim_{P \to 0} \frac{\hat{f}_k}{\hat{f}_k'} = 1 \qquad \lim_{P \to 0} \phi_k = \lim_{P \to 0} \frac{f_k}{f_k'} = 1$$

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$RTd\,ln\,\hat{f}_k = \overline{V}_k dP \qquad \{T, \underline{N}\ cte \qquad \textbf{I-71c}$$

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

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

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

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

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

I-72

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

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

I-72

Para Fluido Puro tem-se $\overline{V}_k = V_{N_k}$ **resultando em (I-72):**

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

I-73a

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

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

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:

$$Z = 1 + \frac{B(T,\underline{Y})}{V_N} + \frac{C(T,\underline{Y})}{V_N^2} + \frac{D(T,\underline{Y})}{V_N^3} + \cdots \qquad \text{I-74a}$$

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

$$B(T,\underline{Y}) = \sum_i^{nc}\sum_j^{nc} Y_i Y_j B_{ij}(T) \qquad \text{I-74b}$$

$$C(T,\underline{Y}) = \sum_i^{nc}\sum_j^{nc}\sum_k^{nc} Y_i Y_j Y_k C_{ijk}(T) \qquad \text{I-74c}$$

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

Em Pressão Baixa *(P ≤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*

$$Z = 1 + \frac{B(T,\underline{Y})P}{RT} \qquad B(T,\underline{Y}) = \sum_{i}^{nc}\sum_{j}^{nc} Y_i Y_j B_{ij}(T) \;,\; (B_{ij}(T) = B_{ji}(T)) \qquad \text{I-76}$$

Cujos coeficientes foram correlacionados por Pitzer através de :

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

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

$$B_0(T_{R_{ij}}) = 0.083 - \frac{0.422}{T_{R_{ij}}^{1.6}} \;,\; B_1(T_{R_{ij}}) = 0.139 - \frac{0.172}{T_{R_{ij}}^{4.2}} \qquad \text{I-77}$$

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) :

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

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

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):

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

I-72

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

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

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

I-72

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

I-73a

ou

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

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):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} * \left(\frac{\partial N_k}{\partial P}\right)_{T,V,N_{j\neq k}} * \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\underline{N}} = -1 \qquad \textbf{I-80a}$$

Donde:

$$\bar{V}_k = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{j\neq k}} * \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} \qquad \textbf{I-80b}$$

Também lançamos mão dos velhos truques :

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

$$\frac{dP}{P} = \frac{VdP}{PV} = \frac{d(PV) - PdV}{PV} = \frac{d(PV)}{PV} - \frac{dV}{V} \qquad \textbf{I-80c}$$

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

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

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

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

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

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

I-81a

Ou ainda :

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

I-81b

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

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

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

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

I-82a

Ou ainda :

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

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)]*

I-36

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

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

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

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

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)]*

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

I-36

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

I-83a

$$ln\hat{\phi}_k = -lnZ + ln\left(\frac{Z}{Z - B}\right) + \frac{B_k}{Z - B} - \frac{2\sqrt{AA_k}}{Z}$$

I-83b

Onde usaram-se os adimensionais abaixo:

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

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

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

I-84b

Onde, para Componente *k* Puro :

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

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*

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \qquad \text{I-39}$$

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

$$\hat{f}_k = PY_k\hat{\phi}_k \qquad \text{I-70a}$$

$$f_k = P\phi_k \qquad \text{I-70b}$$

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)

$$RTd\,ln\,\hat{f}_k = \overline{V}_k dP \qquad \{T, \underline{N}\ cte$$

I-71c

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial\, ln\,\hat{f}_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \frac{\overline{V}_k}{RT}}$$

I-85a

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial\, ln\,\hat{\phi}_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \frac{\overline{V}_k}{RT} - \frac{1}{P}}$$

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

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

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.

$$d\mu_k = RTd\,ln\,\hat{f}_k \qquad \{T\ \ cte \qquad \textbf{I-64}$$

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:

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

$$\boxed{\frac{\mu_k}{RT} - \frac{\mu_k'}{RT} = ln\left(\frac{\hat{f}_k}{PY_k}\right) = ln\,\hat{\phi}_k} \qquad \textbf{I-86b}$$

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

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

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

$$\Downarrow$$

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

I-87a

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

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

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

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

Com operador *PPM* em ambos lados:

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

e com (I-86b), resulta:

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

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

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

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

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

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

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

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* :

$$d(G^R/RT) = \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP - \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT + \sum_k^{nc}\left(ln\,\hat{\phi}_k\right)dN_k \qquad \textbf{I-88e}$$

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

$$G^R/RT = \sum_k^{nc} N_k\, ln\,\hat{\phi}_k \qquad \textbf{I-88f}$$

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

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

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 :

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k \, d\ln\hat{\phi}_k = 0 \qquad \text{I-88g}$$

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

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} Y_k \, d\ln\hat{\phi}_k = 0 \qquad \text{I-88h}$$

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

$$\sum_k^{nc} Y_k \, d\ln\hat{\phi}_k = 0 \qquad \{T, P \ cte \qquad \text{I-88i}$$

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

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

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

I-89a

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) :

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

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} N_k d\,ln\,\hat{f}_k - N\frac{dP}{P} = 0 \qquad \textbf{I-89a}$$

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

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 :

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

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 :

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

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 !**

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

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

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 :

$$dG_N = RTd\,ln\,f \qquad \{T, \underline{N}\ cte$$

I-90a

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

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

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

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 :

$$dG_N = RTd\,ln\,f \qquad \{T, \underline{N}\ cte$$

I-90a

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

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

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

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 *Nln(f/P)* e *Nln φ*, respectiva/ ligadas à Fugacidade de Mistura e ao Coef. de Fugacidade de Mistura, são ambas iguais a *G^R/RT* . Assim, com (I-88e) :

$$d(G^R/RT) = \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP - \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT + \sum_k^{nc}\left(ln\,\hat{\phi}_k\right)dN_k \qquad \textbf{I-88e}$$

$$d(N\,ln(\frac{f}{P})) = \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP - \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT + \sum_k^{nc}\left(ln\,\hat{\phi}_k\right)dN_k \qquad \textbf{I-90d}$$

$$d(N\,ln\,\phi) = \left(\frac{V^R}{RT}\right)dP - \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)dT + \sum_k^{nc}\left(ln\,\hat{\phi}_k\right)dN_k \qquad \textbf{I-90e}$$

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

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

Com Relação de Euler:

$$G^R / RT = \sum_k^{nc} N_k \, ln \, \hat{\phi}_k \Rightarrow G_N^R / RT = \sum_k^{nc} Y_k \, ln \, \hat{\phi}_k \qquad \text{I-90f}$$

$$N \, ln\left(\frac{f}{P}\right) = \sum_k^{nc} N_k \, ln \, \hat{\phi}_k \Rightarrow ln\left(\frac{f}{P}\right) = \sum_k^{nc} Y_k \, ln \, \hat{\phi}_k \qquad \text{I-90g}$$

$$N \, ln \, \phi = \sum_k^{nc} N_k \, ln \, \hat{\phi}_k \Rightarrow ln \, \phi = \sum_k^{nc} Y_k \, ln \, \hat{\phi}_k \qquad \text{I-90h}$$

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:

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

I-90j

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

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 :*

I-91

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

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

$$N^2 a = \sum_{i}^{nc} \sum_{j}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i}\sqrt{a_j}\sqrt{\Phi_i(T)}\sqrt{\Phi_j(T)}\left(1 - K_{ij}\right)$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{C_i}}{P_{C_i}}$$

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

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* :

I-91

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

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

$$N^2 a = \sum_{i}^{nc} \sum_{j}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i}\sqrt{a_j}\sqrt{\Phi_i(T)}\sqrt{\Phi_j(T)}\left(1 - K_{ij}\right)$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{C_i}}{P_{C_i}}$$

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

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 :*

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

$$\Downarrow$$

$$Z^3 - (1 + B - UB)Z^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z - (AB + WB^2 + WB^3) = 0 \qquad \text{I-92}$$

$$Z = \frac{PV}{NRT} \quad , \quad B = \frac{PNb}{NRT} \quad , \quad A = \frac{PN^2 a}{(NRT)^2} \qquad \text{I-93}$$

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*

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

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

$R = 8.314$ Pa.m^3 /mol.K, $R = 8.314$ J/mol.K, $R = 0.08314$ 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*

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

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

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

$$\boxed{V^2 + UVNb + W(Nb)^2 = (V + \alpha Nb)(V - \beta Nb)} \qquad \text{I-94a}$$

$$\boxed{\alpha = q + \frac{U}{2} = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W} + \frac{U}{2} > 0 \quad , \quad \beta = q - \frac{U}{2} = \sqrt{\left(\frac{U}{2}\right)^2 - W} - \frac{U}{2} > 0} \qquad \text{I-94b}$$

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*

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

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

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

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

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

$$N^2 a = \sum_{i}^{nc} \sum_{j}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} \left(1 - K_{ij}\right)$$

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

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

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**

$$\Downarrow * V / NRT$$

$$Z = \frac{Z}{Z - B} - \frac{A.Z}{(Z + \alpha B)(Z - \beta B)}$$ **I-96a**

$$\Downarrow$$

$$\boxed{Z - 1 = \frac{B}{Z - B} - \frac{A.Z}{(Z + \alpha B)(Z - \beta B)}}$$ **I-96b**

É uma Alternativa à Forma Cúbica sem Denominador :

$$\boxed{Z^3 - (1 + B - UB)Z^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z - (AB + WB^2 + WB^3) = 0}$$ **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)

I-81a

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

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

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

Coeficiente de Fugacidade com (I-81a)

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

I-81a

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

$$\Xi_k = 2\sqrt{a_k}\sqrt{\Phi_k(T)}\sum_j^{nc} N_j \sqrt{a_j}\sqrt{\Phi_j(T)}\left(1-K_{kj}\right)$$

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)

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

I-81a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_k}\right)_{T,V,N_{j\neq k}} = \frac{RT}{V-Nb} + \frac{b_k RT}{(V-Nb)^2} - \frac{\Xi_k}{(V+\alpha Nb)(V-\beta Nb)} +$$

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

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)

I-98

$$
\begin{aligned}
ln\,\hat{\phi}_k = & -ln\left(\frac{P(V-Nb)}{NRT}\right)+\frac{Nb_k}{V-Nb} \\
& -\left(\frac{N^2a}{RT}\right)\left(\frac{b_k}{(\alpha+\beta)Nb}\right)\left(\frac{\alpha}{V+\alpha Nb}+\frac{\beta}{V-\beta Nb}\right) \\
& +\left(\frac{N^2a}{RT}\right)\left(\frac{b_k}{(\alpha+\beta)Nb}\right)\left(\frac{\Xi_k}{b_kN^2a}-\frac{1}{Nb}\right)ln\left(\frac{V-\beta Nb}{V+\alpha Nb}\right)
\end{aligned}
$$

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

Intensificando Adimensionalização via *Z, A, B, etc*

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

I-99a

$$B = \sum_{i=1}^{nc} Y_i B_i$$

I-99b

$$A = \sum_{i}^{nc} \sum_{j}^{nc} Y_i Y_j \sqrt{A_i} \sqrt{A_j} \sqrt{\Phi_i(T)} \sqrt{\Phi_j(T)} \left(1 - K_{ij}\right)$$

I-99c

$$[k] = \frac{P\Xi_k}{(NRT)^2} = 2\sqrt{A_k} \sqrt{\Phi_k(T)} \sum_{j}^{nc} Y_j \sqrt{A_j} \sqrt{\Phi_j(T)} \left(1 - K_{kj}\right)$$

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*

I-100

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

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

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

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

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

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

$$\ln\phi = -\ln(Z-B) + \frac{B}{Z-B} - \left(\frac{A}{\alpha+\beta}\right)\left(\frac{\alpha}{Z+\alpha B} + \frac{\beta}{Z-\beta B}\right) + \left(\frac{A}{\alpha+\beta}\right)\left(\frac{1}{B}\right)\ln\left(\frac{Z-\beta B}{Z+\alpha B}\right) \qquad \textbf{I-101}$$

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

$$Z - 1 = \frac{B}{Z-B} - \frac{A.Z}{(Z+\alpha B)(Z-\beta B)} \qquad \textbf{I-96b}$$

$$\boxed{\ln\phi = -\ln(Z-B) + Z - 1 + \left(\frac{A}{(\alpha+\beta)B}\right)\ln\left(\frac{Z-\beta B}{Z+\alpha B}\right)} \qquad \textbf{I-102}$$

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:

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

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

I-103

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

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

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

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

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

I-104

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} Z_L \\ Z_V \\ P \end{bmatrix}$$

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)

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

I-106

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

$$B = \frac{PNb}{NRT} = B_k = \frac{Pb_k}{RT} \Rightarrow \frac{\partial B}{\partial P} = \frac{B}{P}$$

I-107

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

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

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

I-109

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

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)

$$\frac{\partial F_1}{\partial Z_L} = 3Z_L^2 + 2(-1 - B + UB)Z_L + (A + WB^2 - UB - UB^2) \qquad \text{I-110}$$

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

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)

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

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

I-111

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Diagrama 1 de ELV a Gerar : *P versus T*

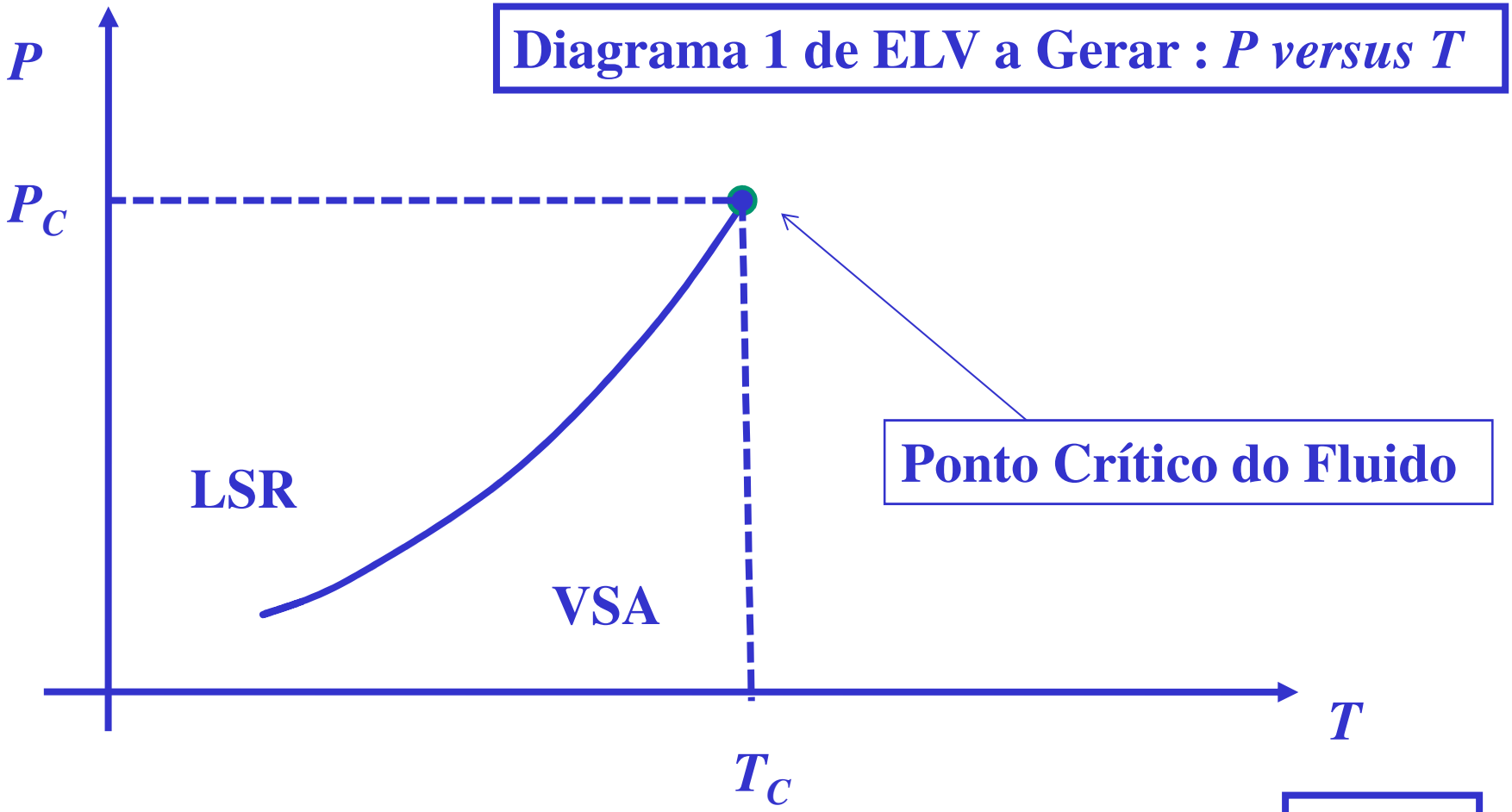
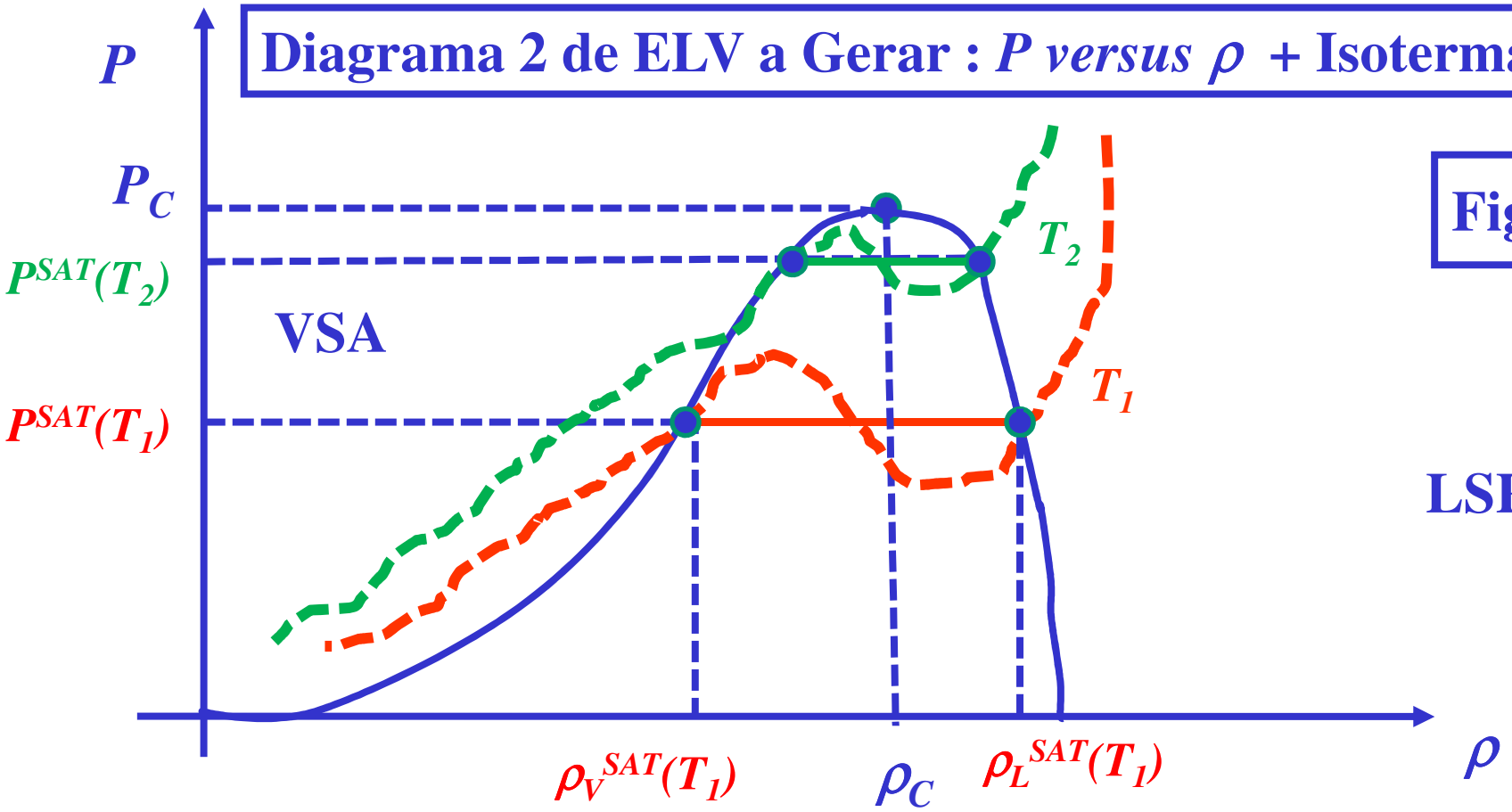


Fig. 6

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 - - - Isoterma ═══ 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*

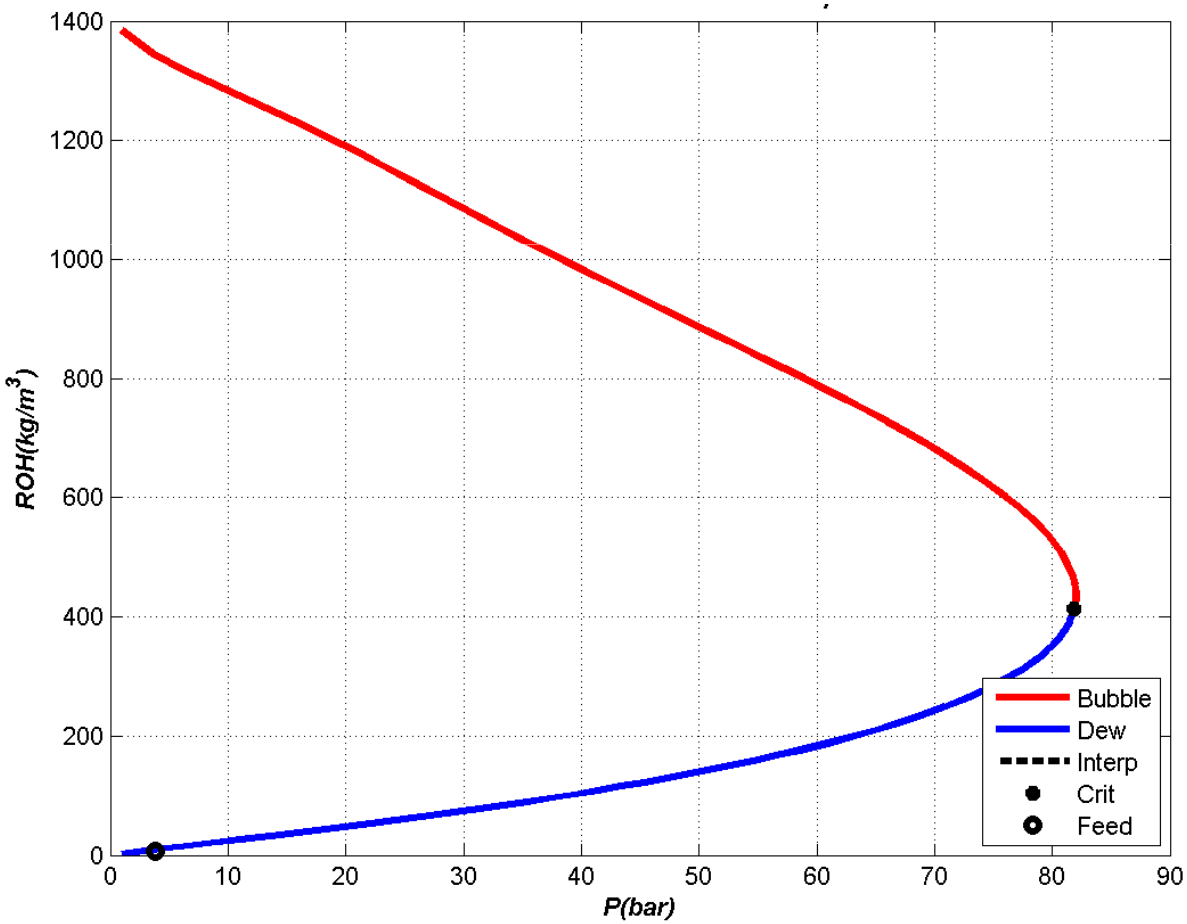


Fig. 8

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.* $T/T_C = 0.2, 0.3, \ldots, 2$;
(ii) Linhas de *P const.* $P/P_C = 0.2, 0.3, \ldots, 2$;
(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

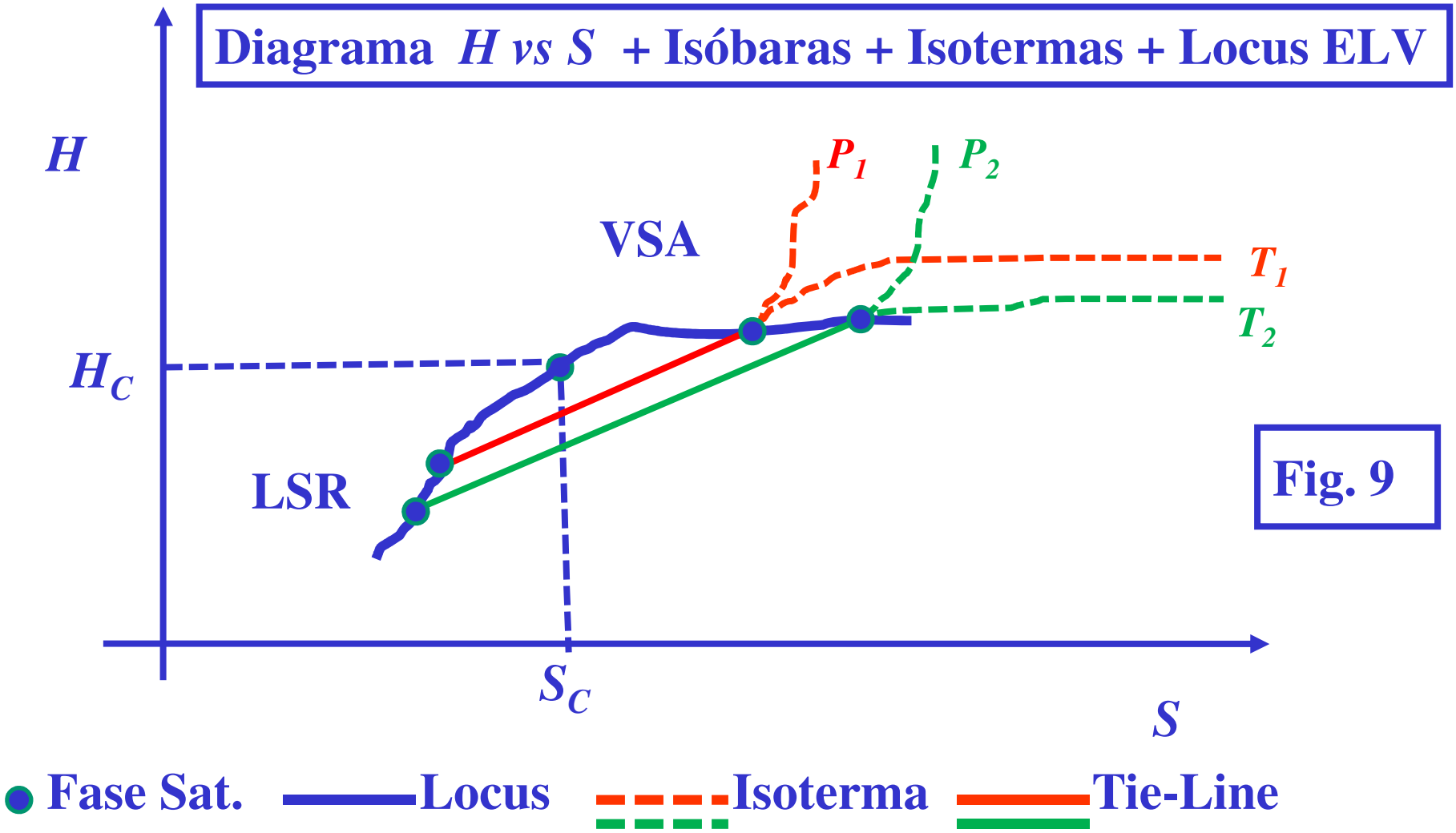


Fig. 9

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*

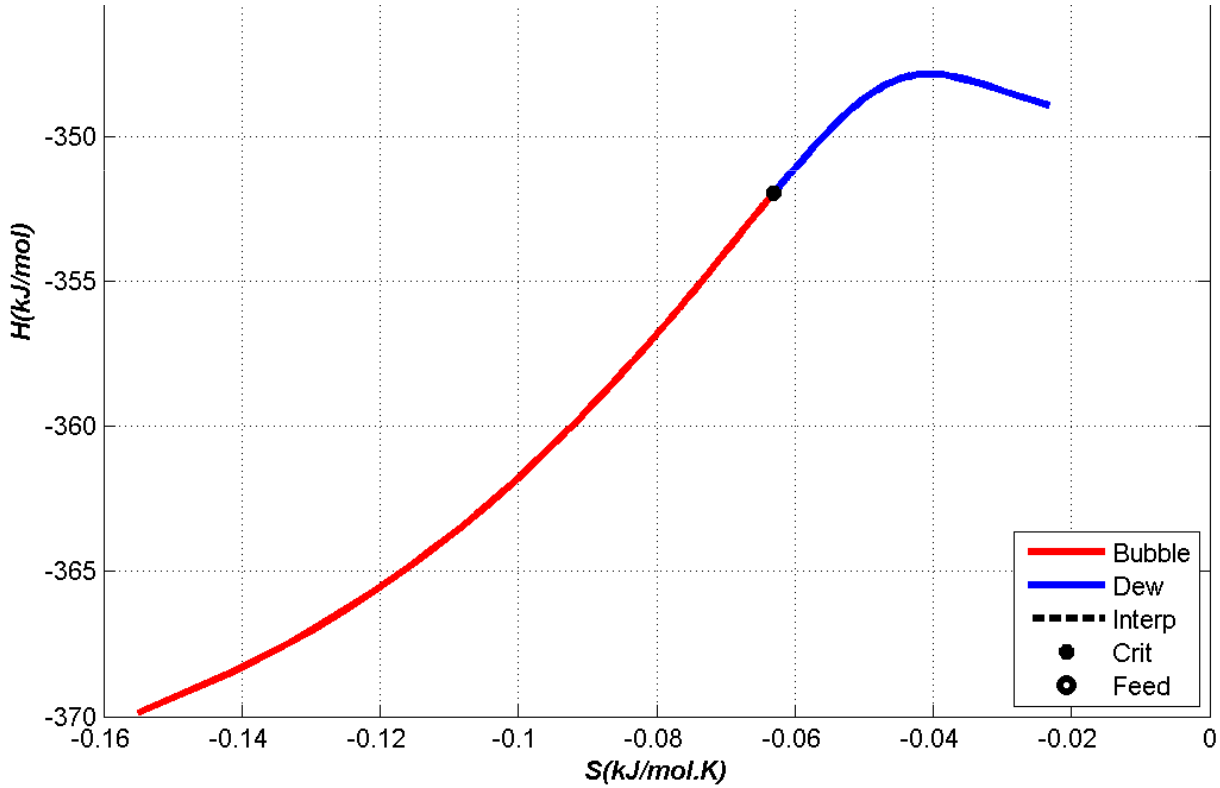


Fig. 10

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*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I-114

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

A^R

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

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

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

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

I-115

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

G^R

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

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

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

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

I-116

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

H^R

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

S^R

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

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

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

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

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

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

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

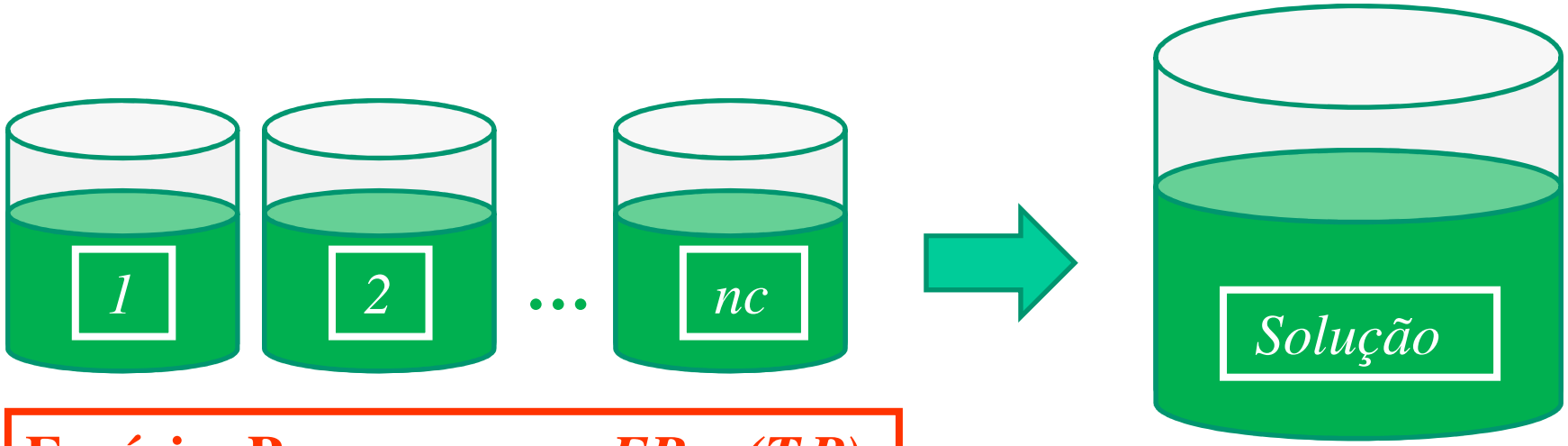
Nova Função de Estado a definir : A Atividade da Espécie *i* $\hat{a}_i$

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, N)* partindo de cada Espécie inicialmente Pura em Estado de Referência (*ER*).

$$d\mu_k = RTd\,ln\,\hat{f}_k \qquad \{T\ \ cte$$

I-64

$$\int_o^{Mist} d\mu_k = \int_o^{Mist} RTd\,ln\,\hat{f}_k \qquad \{T,P\ \ cte$$

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

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

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

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

M Extensiva

Neste contexto, a Atividade ganha a seguinte interpretação:

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

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°*** **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**

$$G^M(T,P,\underline{N}) \equiv G(T,P,\underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k G^o_{N_k}(T,P)$$ **I-122b**

$$G^M(T,P,\underline{N}) \equiv G(T,P,\underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k \mu^o_k(T,P)$$ **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**

$$G^M(T,P,\underline{N}) \equiv G(T,P,\underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k G^o_{N_k}(T,P)$$ **I-122b**

$$G^M(T,P,\underline{N}) \equiv G(T,P,\underline{N}) - \sum_k^{nc} N_k \mu^o_k(T,P)$$ **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 :

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

$$\Downarrow PPM \qquad \Downarrow PPM \qquad \Downarrow PPM$$

$$\frac{\mu_k^M}{RT} = \frac{\mu_k}{RT} - \frac{\mu_k^o}{RT} = ln\,\hat{a}_k$$

$$\boxed{ln\,\hat{a}_k = \frac{\mu_k^M}{RT} = \left(\frac{\partial G^M/RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}}}$$

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 :

$$ln\,\hat{a}_k = \frac{\mu_k^M}{RT} = \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} \qquad \text{I-123}$$

A Relação de Euler traz o seguinte:

$$G^M / RT = \sum_k^{nc} N_k\, ln\,\hat{a}_k \quad , \quad G_N^M / RT = \sum_k^{nc} X_k\, ln\,\hat{a}_k \qquad \text{I-124}$$

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 :

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

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

$$-\frac{H^M}{RT} = -\frac{H}{RT^2} - (-)\frac{H^o}{RT^2}$$

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

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 :

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

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

$$\frac{V^M}{RT} = \frac{V}{RT} - \frac{V^o}{RT}$$

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

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 :

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

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

$$-S^M \qquad = \qquad -S \qquad - \qquad (-)S^0$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial G^M}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -S^M}$$

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

$$d(G^M/RT) = -\frac{H^M}{RT^2}dT + \frac{V^M}{RT}dP + \sum_k^{nc} ln\,\hat{a}_k.dN_k \qquad \textbf{I-128}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial G^M/RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = ln\,\hat{a}_k$$

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

$$\Downarrow T, P\ const.$$

$$\sum_k^{nc} X_k d\,ln\,\hat{a}_k = 0$$

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 $M = G^M$

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

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.9 Atividade e Propriedades de Mistura

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

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

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

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = \left(\frac{\partial(-)H^M / RT^2}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = -\frac{\overline{H}_k^M}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \left(\frac{\partial V^M / RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = \frac{\overline{V}_k^M}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = \left(\frac{\partial(-)S^M}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = -\overline{S}_k^M$$

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 :

$$\frac{G^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \, ln\, \hat{a}_k$$

$$\frac{H^M}{RT^2} = -\sum_k^{nc} N_k \frac{(-)\overline{H}_k^M}{RT^2} = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial\, ln\, \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}}$$

$$\frac{V^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \frac{\overline{V}_k^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial\, ln\, \hat{a}_k}{\partial P} \right)_{T,\underline{N}}$$

$$S^M = -\sum_k^{nc} N_k (-)\overline{S}_k^M = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT\, ln\, \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}}$$

$$\frac{S^M}{R} = -\sum_k^{nc} N_k \, ln\, \hat{a}_k \quad -T\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial\, ln\, \hat{a}_k}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}} = -\frac{G^M}{RT} + T\frac{H^M}{RT^2}$$

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

$$ln\,\hat{a}_k = ln\left(\frac{\hat{f}_k}{f_k^o(T,P)}\right) = \frac{\mu_k^M}{RT} = \left(\frac{\partial G^M / RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}}$$

$$\frac{G^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k\, ln\,\hat{a}_k$$

$$d(G^M / RT) = -\frac{H^M}{RT^2}dT + \frac{V^M}{RT}dP + \sum_k^{nc} ln\,\hat{a}_k .dN_k$$

$$\left(\frac{\partial\, ln\,\hat{a}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\frac{\overline{H}_k^M}{RT^2} \quad , \quad \left(\frac{\partial\, ln\,\hat{a}_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \frac{\overline{V}_k^M}{RT} \quad , \quad \left(\frac{\partial RT\, ln\,\hat{a}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\overline{S}_k^M$$

$$\frac{H^M}{RT^2} = -\sum_k^{nc} N_k\left(\frac{\partial\, ln\,\hat{a}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} , \quad \frac{V^M}{RT} = \sum_k^{nc} N_k\left(\frac{\partial\, ln\,\hat{a}_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} , \quad S^M = -\sum_k^{nc} N_k\left(\frac{\partial RT\, ln\,\hat{a}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}}$$

$$\frac{H^M}{RT^2}dT - \frac{V^M}{RT}dP + \sum_k^{nc} N_k d\, ln\,\hat{a}_k = 0$$

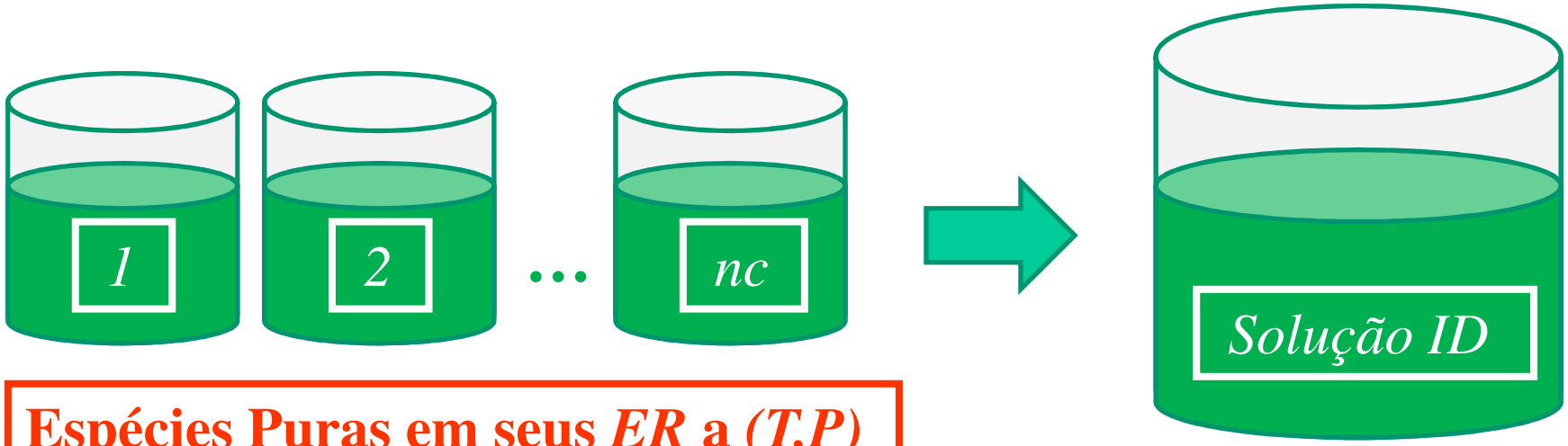
$$\sum_k^{nc} X_k d\, ln\,\hat{a}_k = 0 \quad \{T,P\ const.$$

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 *(N)*

Solução Ideal em *(T,P,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

$$\hat{a}_k^{ID} = \frac{\hat{f}_k^{ID}}{f_k^o(T,P)} = X_k \Rightarrow \boxed{\hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T,P)X_k}$$

I-132a

$$\frac{\mu_k^{M,ID}}{RT} = ln\,\hat{a}_k^{ID} = ln\,X_k \Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \mu_k^{ID} - \mu_k^o &= RT\,ln\,X_k \\ \mu_k^{ID} &= \mu_k^o(T,P) + RT\,ln\,X_k \end{aligned}}$$

I-132b

$$\frac{G^{M,ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k\,ln\,\hat{a}_k^{ID} \Rightarrow \boxed{\frac{G^{M,ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k\,ln\,X_k}$$

I-132c

$$\boxed{G^{ID} = \sum_k^{nc} N_k \mu_k^o(T,P) + RT\sum_k^{nc} N_k\,ln\,X_k}$$

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

I-133

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

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\frac{\overline{H}_k^{M,ID}}{RT^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\frac{\overline{H}_k^{M,ID}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\boxed{\overline{H}_k^{M,ID} = 0}$$

$$\boxed{\overline{H}_k^{ID} = H_{N_k}^o(T,P)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \frac{\overline{V}_k^{M,ID}}{RT} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \frac{\overline{V}_k^{M,ID}}{RT} \Rightarrow$$

$$\boxed{\overline{V}_k^{M,ID} = 0}$$

$$\boxed{\overline{V}_k^{ID} = V_{N_k}^o(T,P)}$$

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

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

$$\frac{H^{M,ID}}{RT^2} = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}}$$

$$\frac{H^{M,ID}}{RT^2} = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}} = 0$$

$$\boxed{H^{M,ID} = 0}$$

$$\boxed{H^{ID} = \sum_k^{nc} N_k H_{N_k}^o(T,P)}$$

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

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

$$\frac{V^{M,ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial P} \right)_{T,\underline{N}}$$

$$\frac{V^{M,ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial \ln X_k}{\partial P} \right)_{T,\underline{N}} = 0$$

$$\boxed{V^{M,ID} = 0}$$

$$\boxed{V^{ID} = \sum_k^{nc} N_k V_{N_k}^o(T,P)}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial RT\, ln\, \hat{a}_k^{ID}}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\bar{S}_k^{M,ID}$$

$$\left(\frac{\partial RT\, ln\, X_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -\bar{S}_k^{M,ID}$$

$$\boxed{\bar{S}_k^{M,ID} = -R\, ln\, X_k}$$

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

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

$$S^{M,ID} = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT \ln \hat{a}_k^{ID}}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}}$$

$$S^{M,ID} = -\sum_k^{nc} N_k \left(\frac{\partial RT \ln X_k}{\partial T} \right)_{P,\underline{N}}$$

$$\boxed{S^{M,ID} = -R\sum_k^{nc} N_k \ln X_k} \qquad \boxed{S^{ID} = \sum_k^{nc} N_k S_{N_k}^o(T,P) - R\sum_k^{nc} N_k \ln X_k}$$

I-137

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

Resumo Estratégico para Solução Ideal

$$\hat{a}_k^{ID} = X_k$$

$$\hat{f}_k^{ID} = f_k^o(T,P)X_k$$

$$\frac{\mu_k^{M,ID}}{RT} = ln\, X_k$$

$$\mu_k^{ID} = \mu_k^o(T,P) + RT\, ln\, X_k$$

$$\frac{G^{M,ID}}{RT} = \sum_k^{nc} N_k\, ln\, X_k$$

$$H^{M,ID} = 0$$

$$V^{M,ID} = 0$$

$$S^{M,ID} = -R\sum_k^{nc} N_k\, ln\, X_k$$

$$\overline{H}_k^{M,ID} = 0$$

$$\overline{V}_k^{M,ID} = 0$$

$$\overline{S}_k^{M,ID} = -R\, ln\, X_k$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

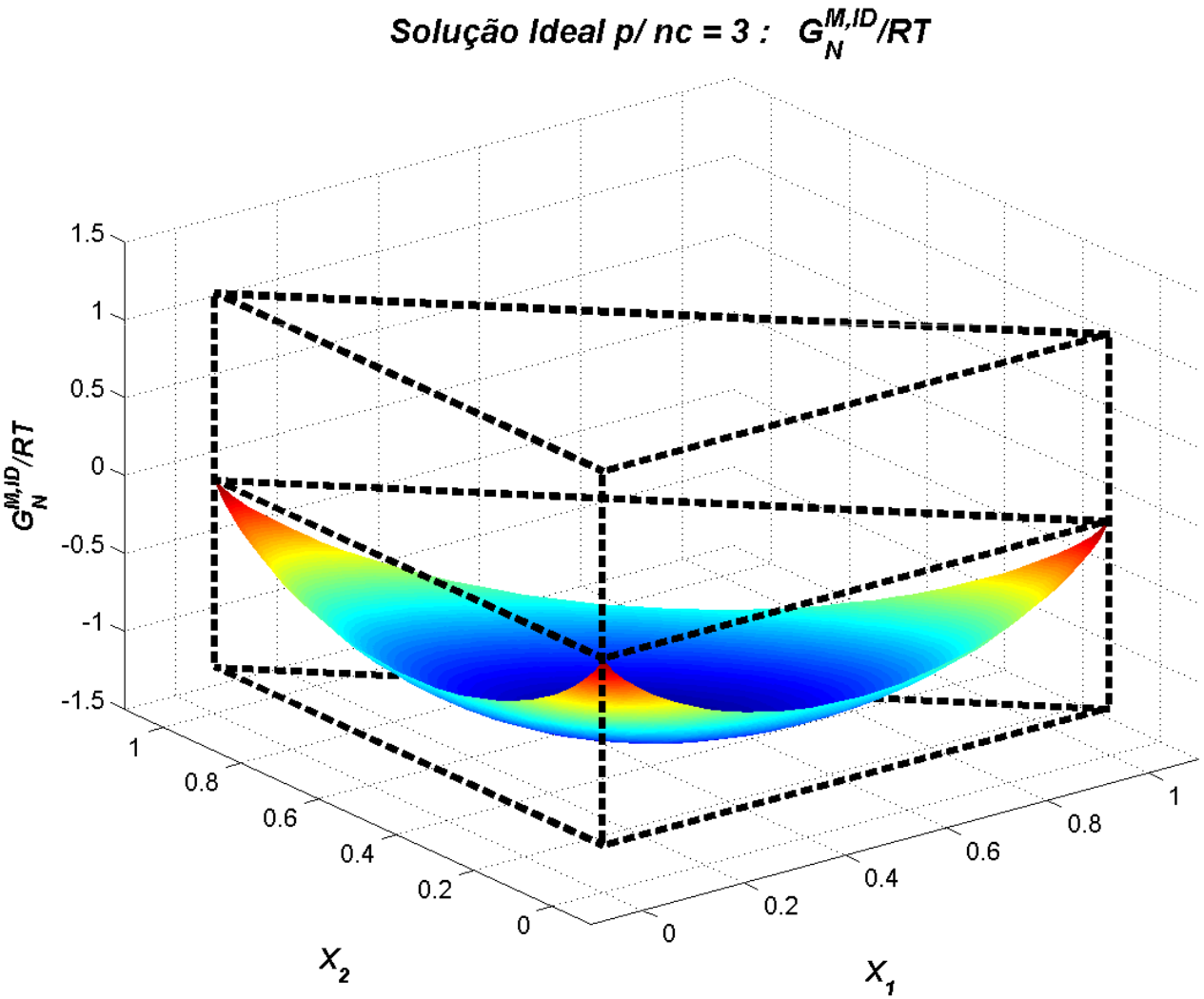


Fig. 11

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

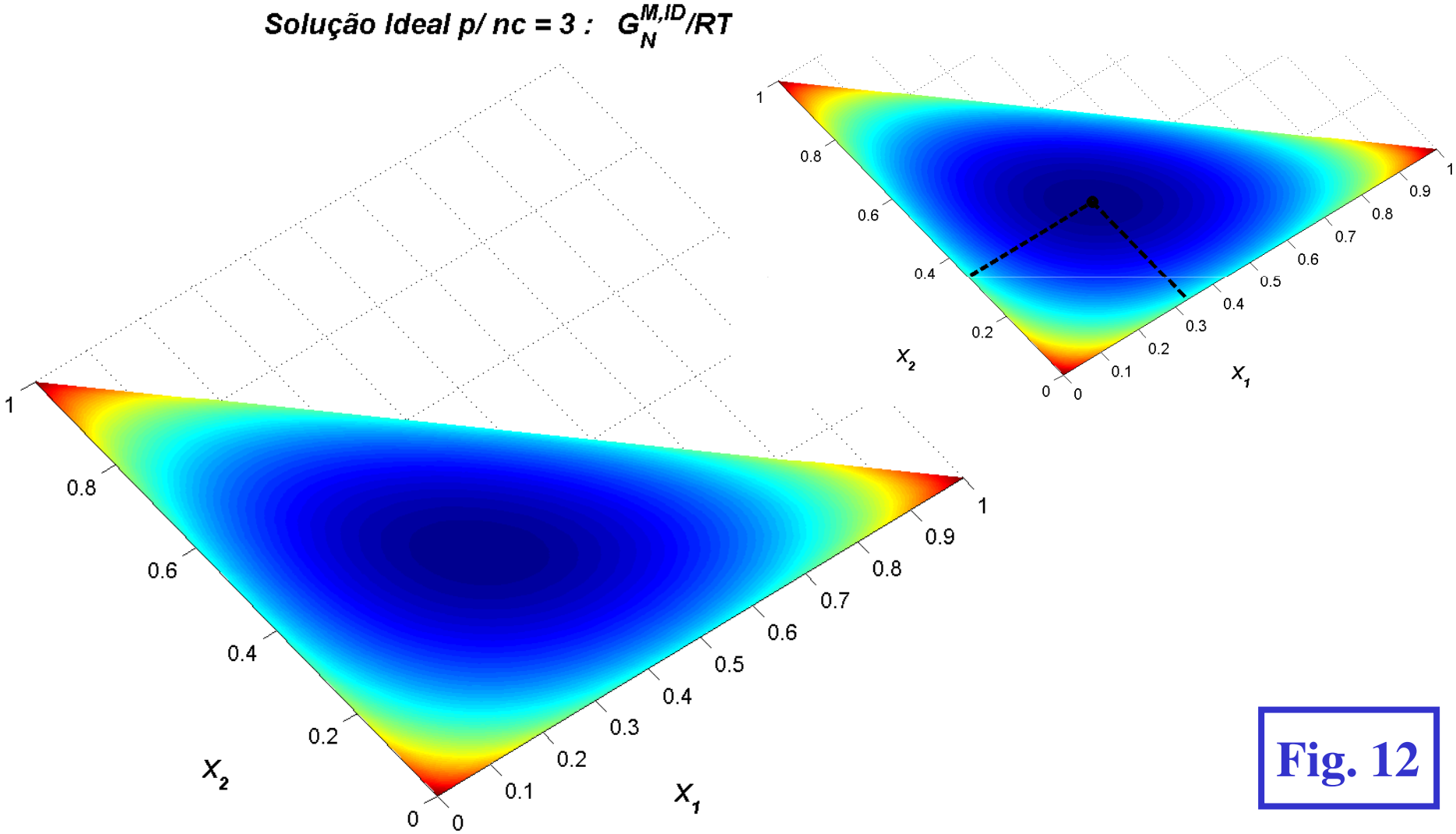


Fig. 12

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

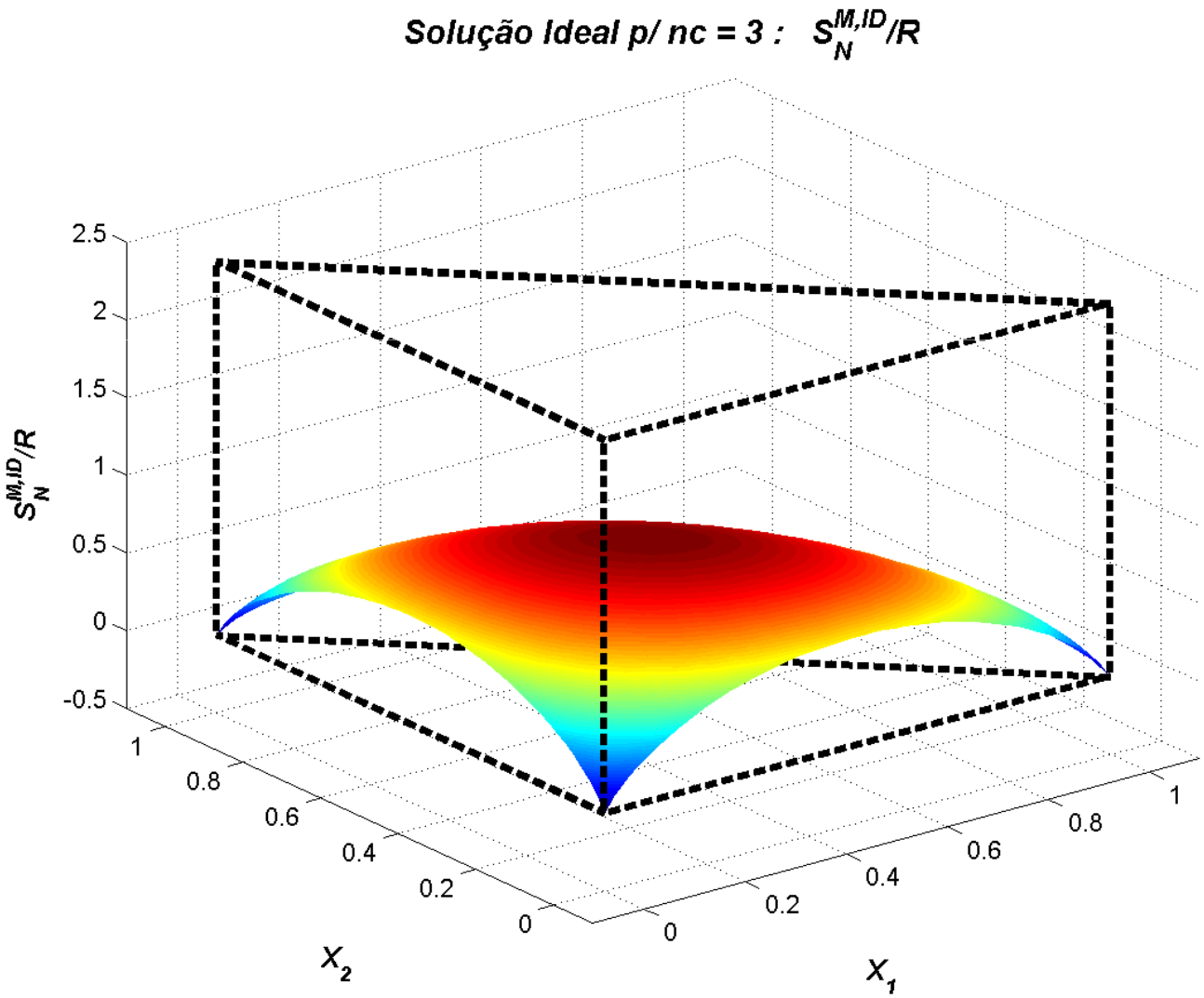


Fig. 13

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

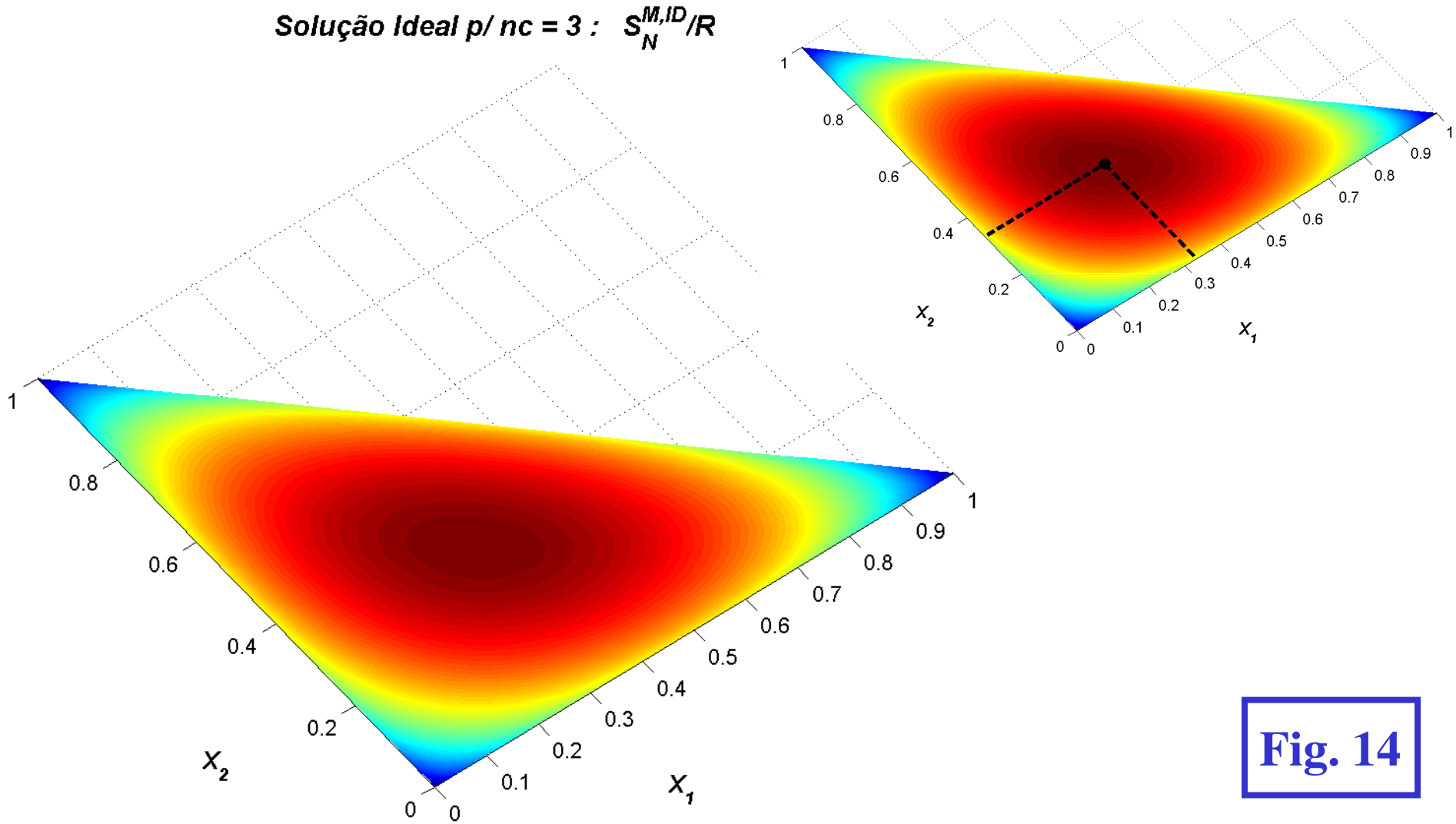


Fig. 14

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.10 Solução Ideal

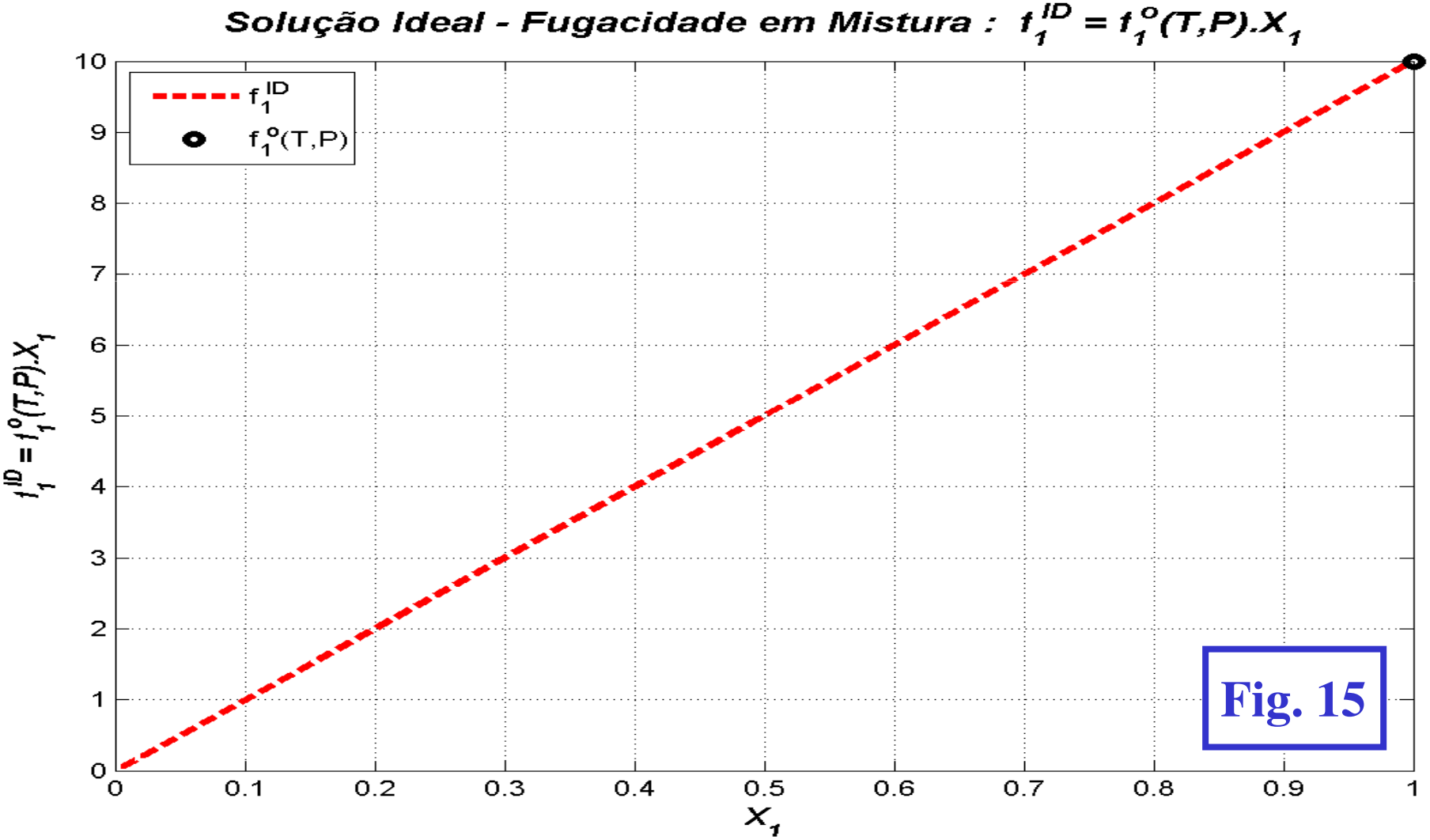


Fig. 15

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:

$$\lim_{X_k \to 0} \hat{f}_k = 0$$

I-140a

Isto pode ser facilmente comprovado p/ Gases em Baixa Pressão e Soluções Ideais à medida que se reduz a respectiva fração molar:

$$Gas \quad P \approx 0$$

$$\lim_{Y_k \to 0} \hat{f}_k = \lim_{Y_k \to 0} PY_k = 0$$

$$Solução\ ID$$

$$\lim_{X_k \to 0} \hat{f}_k = \lim_{X_k \to 0} f_k^o(T,P).X_k = 0$$

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:

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{f}_k = f_k(T,P)$$

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) constantes*, a Fugacidade da Espécie *k* é uma Função apenas da Fração Molar X_k :

$$\hat{f}_k = \hat{f}_k(X_k) \qquad \{T, P \text{ const.} \qquad \textbf{I-141a}$$

Expandindo-se (I-141a) em Série de Potências próximo a $X_k = 0$:

$$\hat{f}_k = A_k(T,P) + B_k(T,P)X_k + C_k(T,P)X_k^2 + D_k(T,P)X_k^3 + \cdots \qquad \textbf{I-141b}$$

Com o Limite (I-140a) de Fugacidade Nula em Rarefação Alta :

$$X_k \to 0 \Rightarrow \hat{f}_k = 0 \qquad \{T, P \text{ const.}$$

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*

$$\hat{f}_k = B_k(T,P)X_k + C_k(T,P)X_k^2 + D_k(T,P)X_k^3 + \cdots \qquad \textbf{I-141c}$$

Sendo (I-141c) usada em $X_k \approx 0$, vem assintoticamente, que :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T,P)X_k \qquad \{ X_k \approx 0 \qquad \textbf{I-141d}$$

Note-se que Eq. (I-141d) deve ser entendida assintoticamente, i.e.

$$\lim_{X_k \to 0} \hat{f}_k / B_k(T,P)X_k = 1$$

Com $X_k \approx 0$, em (I-141c), também resulta:

$$\lim_{X_k \to 0} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = \lim_{X_k \to 0} \frac{\hat{f}_k}{X_k} = B_k(T,P) \qquad \textbf{I-141e}$$

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 :

$$\hat{f}_k = A_k^{\#}(T,P) + B_k^{\#}(T,P)(X_k - 1) + C_k^{\#}(T,P)(X_k - 1)^2 + \cdots \qquad \textbf{I-141f}$$

Com o Limite (I-140b) de Fugacidade de Espécie Pura para $X_k = 1$

$$X_k \to 1 \Rightarrow \hat{f}_k = f_k(T,P) \qquad \{T,P \text{ const.}$$

Resulta que :

$$A_k^{\#}(T,P) = f_k(T,P) \qquad \textbf{I-141g}$$

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*

$$\hat{f}_k \approx f_k(T,P) + B_k^{\#}(T,P)(X_k - 1) \qquad \{ \; X_k \approx 1$$

I-141h

Também tem-se que :

$$\lim_{X_k \to 1} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = B_k^{\#}(T,P)$$

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* :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T,P)X_k \qquad \{ X_k \approx 0$$

I-141d

$$\lim_{X_k \to 0} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = \lim_{X_k \to 0} \frac{\hat{f}_k}{X_k} = B_k(T,P)$$

I-141e

$$\hat{f}_k \approx f_k(T,P) + B_k^{\#}(T,P)(X_k - 1) \qquad \{ X_k \approx 1$$

I-141h

$$\lim_{X_k \to 1} \frac{d\hat{f}_k}{dX_k} = B_k^{\#}(T,P)$$

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* :

$$\hat{f}_S \approx B_S(T,P)X_S \qquad \{ X_S \approx 0$$

I-141d

$$\lim_{X_S \to 0} \frac{d\hat{f}_S}{dX_S} = \lim_{X_S \to 0} \frac{\hat{f}_S}{X_S} = B_S(T,P)$$

I-141e

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) + B_S^{\#}(T,P)(X_S - 1) \qquad \{ X_S \approx 1$$

I-141h

$$\lim_{X_S \to 1} \frac{d\hat{f}_S}{dX_S} = B_S^{\#}(T,P)$$

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 *Nln(f/P)* no Sistema Binário *k* + *S*, sob *(T,P)* constantes :

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

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT - \left(\frac{V_N}{RT}\right)dP + \sum_k^{nc} X_k d\,ln\,\hat{f}_k = 0 \overset{T,P\,ctes}{\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow} \sum_k^{nc} X_k d\,ln\,\hat{f}_k = 0 \qquad \textbf{I-90k}$$

$$\boxed{X_k d\,ln\,\hat{f}_k + X_S d\,ln\,\hat{f}_S = 0 \qquad \{T,P\ cte} \qquad \textbf{I-142}$$

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:

$$\hat{f}_k \approx B_k(T,P)X_k \qquad \{ X_k \approx 0$$ **I-141d**

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) + B_S^{\#}(T,P)(X_S - 1) \qquad \{ X_S \approx 1$$ **I-141h**

$$X_k d\ln \hat{f}_k + X_S d\ln \hat{f}_S = 0 \qquad \{T,P\ cte$$ **I-142**

Mantendo X_k como variável composicional independente, a Eq. (I-141h) pode ser colocada como :

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) - B_S^{\#}(T,P)X_k \qquad \{ X_S \approx 1$$ **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, $X_k \approx 0$:

$$X_k d\ln(B_k X_k) + X_S d\ln(f_S(T,P) - B_S^{\#} X_k) = 0 \qquad \{T,P\ cte$$

I-144a

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$X_k\left(\frac{B_k dX_k}{B_k X_k}\right) + X_S\left(\frac{-B_S^{\#} dX_k}{f_S(T,P) - B_S^{\#} X_k}\right) = 0 \qquad \{T,P\ cte$$

I-144b

$$dX_k - \frac{B_S^{\#}(1-X_k)dX_k}{f_S(T,P) - B_S^{\#} X_k} = 0 \Rightarrow \left\{1 - \frac{B_S^{\#}(1-X_k)}{f_S(T,P) - B_S^{\#} X_k}\right\} dX_k = 0 \qquad \{T,P\ cte$$

Como $dX_k \neq 0$ (pois estamos fazendo variação a *T, P* ctes) :

$$1 - \frac{B_S^{\#}(1-X_k)}{f_S(T,P) - B_S^{\#} X_k} = 0 \Rightarrow \boxed{B_S^{\#}(T,P) = f_S(T,P)}$$

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**

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) + B_S^{\#}(T,P)(X_S - 1) \qquad \{ X_S \approx 1$$ **I-141h**

$$\Downarrow$$

$$\hat{f}_S \approx f_S(T,P) + f_S(T,P)(X_S - 1) \qquad \{ X_S \approx 1$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\hat{f}_S \approx f_S(T,P) X_S \qquad \{ X_S \approx 1}$$ **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 :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T,P)X_k \qquad \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \qquad \text{I-145a}$$

Analogia em $X_k \approx 1$, $X_S \approx 0$, produz papéis trocados nas Eqs :

$$\hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \qquad \hat{f}_S \approx B_S(T,P)X_S \qquad \text{I-145b}$$

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 :

$$\hat{f}_k \approx B_k(T,P)X_k \qquad \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \qquad \text{I-145a}$$

Analogia em $X_k \approx 1$, $X_S \approx 0$, produz papéis trocados nas Eqs :

$$\hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \qquad \hat{f}_S \approx B_S(T,P)X_S \qquad \text{I-145b}$$

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* :

$$B_k(T,P) = H_k^S(T,P) \rightarrow Constante\ de\ Henry\ de\ k\ em\ S$$

$$B_S(T,P) = H_S^k(T,P) \rightarrow Constante\ de\ Henry\ de\ S\ em\ k$$

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* : $X_k \approx 0$, $X_S \approx 1$

$$X_S \approx 1\,(X_k \approx 0) \;\Rightarrow\; \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \;,\; \hat{f}_k \approx H_k^S(T,P)X_k \qquad \text{I-146a}$$

Limite de Alta Diluição de *S* em *k* : $X_S \approx 0$, $X_k \approx 1$

$$X_k \approx 1\,(X_S \approx 0) \;\Rightarrow\; \hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \;,\; \hat{f}_S \approx H_S^k(T,P)X_S \qquad \text{I-146b}$$

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* : $X_k \approx 0$, $X_S \approx 1$

$$X_S \approx 1\,(X_k \approx 0) \;\Rightarrow\; \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \;,\; \hat{f}_k \approx H_k^S(T,P)X_k \qquad \text{I-146a}$$

Regra de Lewis-Randall p/ *S*

Lei de Henry p/ *k* em *S*

Limite de Alta Diluição de *S* em *k* : $X_S \approx 0$, $X_k \approx 1$

$$X_k \approx 1\,(X_S \approx 0) \;\Rightarrow\; \hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \;,\; \hat{f}_S \approx H_S^k(T,P)X_S \qquad \text{I-146b}$$

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* : $X_k \approx 0$, $X_S \approx 1$

$$X_S \approx 1\,(X_k \approx 0) \;\Rightarrow\; \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \;,\; \hat{f}_k \approx H_k^S(T,P)X_k \qquad \text{I-146a}$$

Regra de Lewis-Randall p/ *k*

Lei de Henry p/ *S* em *k*

Limite de Alta Diluição de *S* em *k* : $X_S \approx 0$, $X_k \approx 1$

$$X_k \approx 1\,(X_S \approx 0) \;\Rightarrow\; \hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \;,\; \hat{f}_S \approx H_S^k(T,P)X_S \qquad \text{I-146b}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

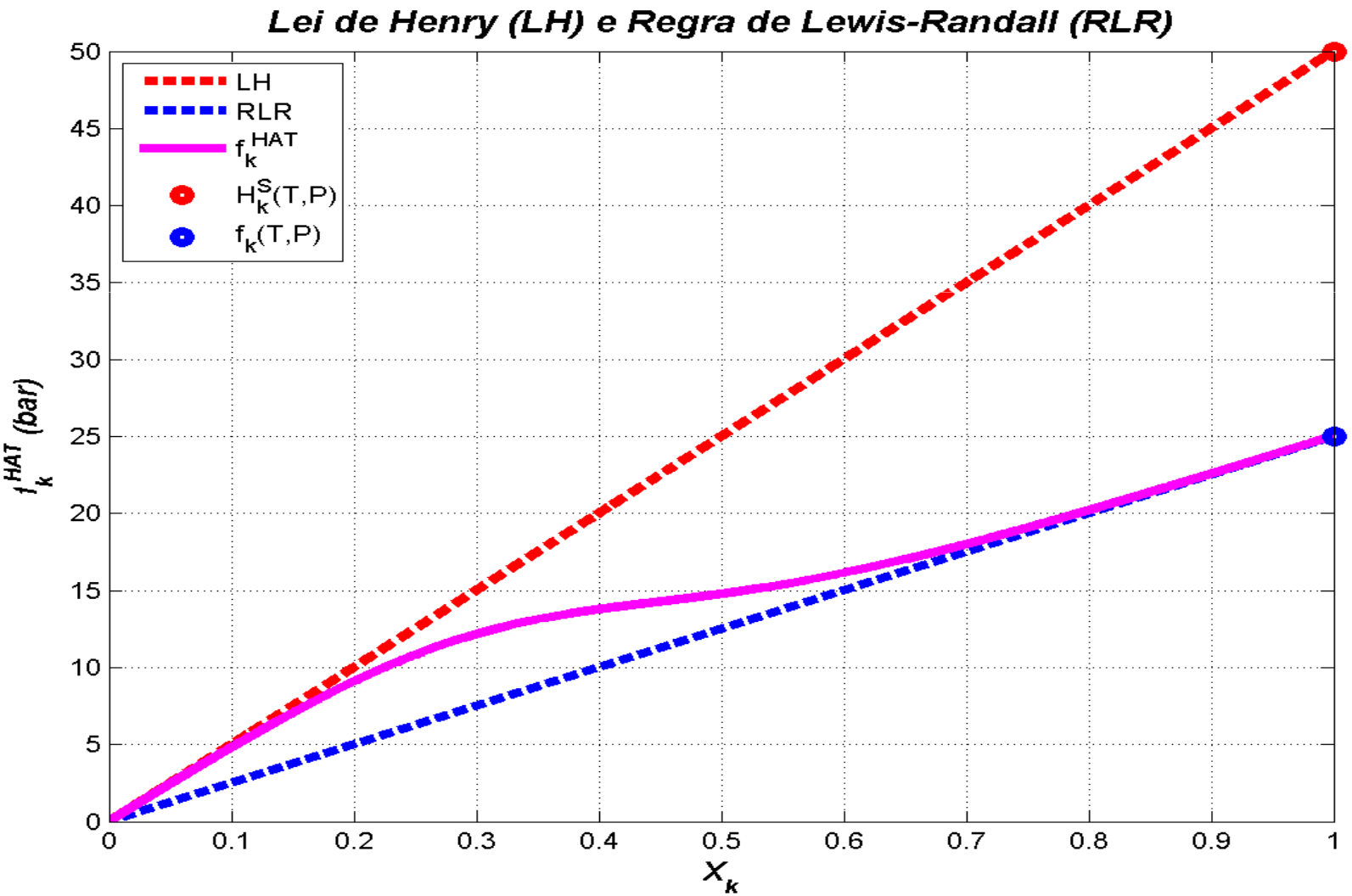


Fig. 16

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

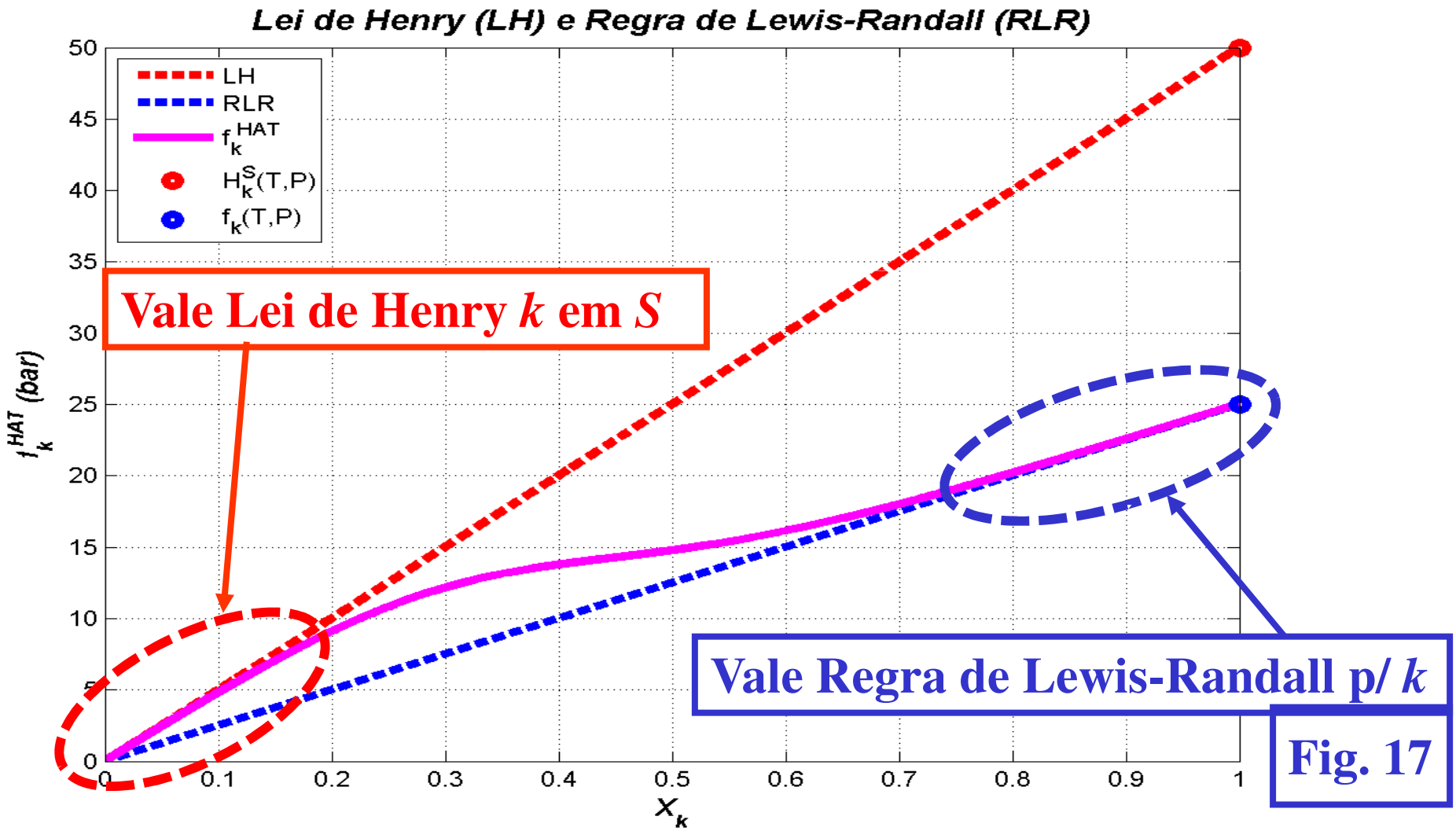


Fig. 17

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

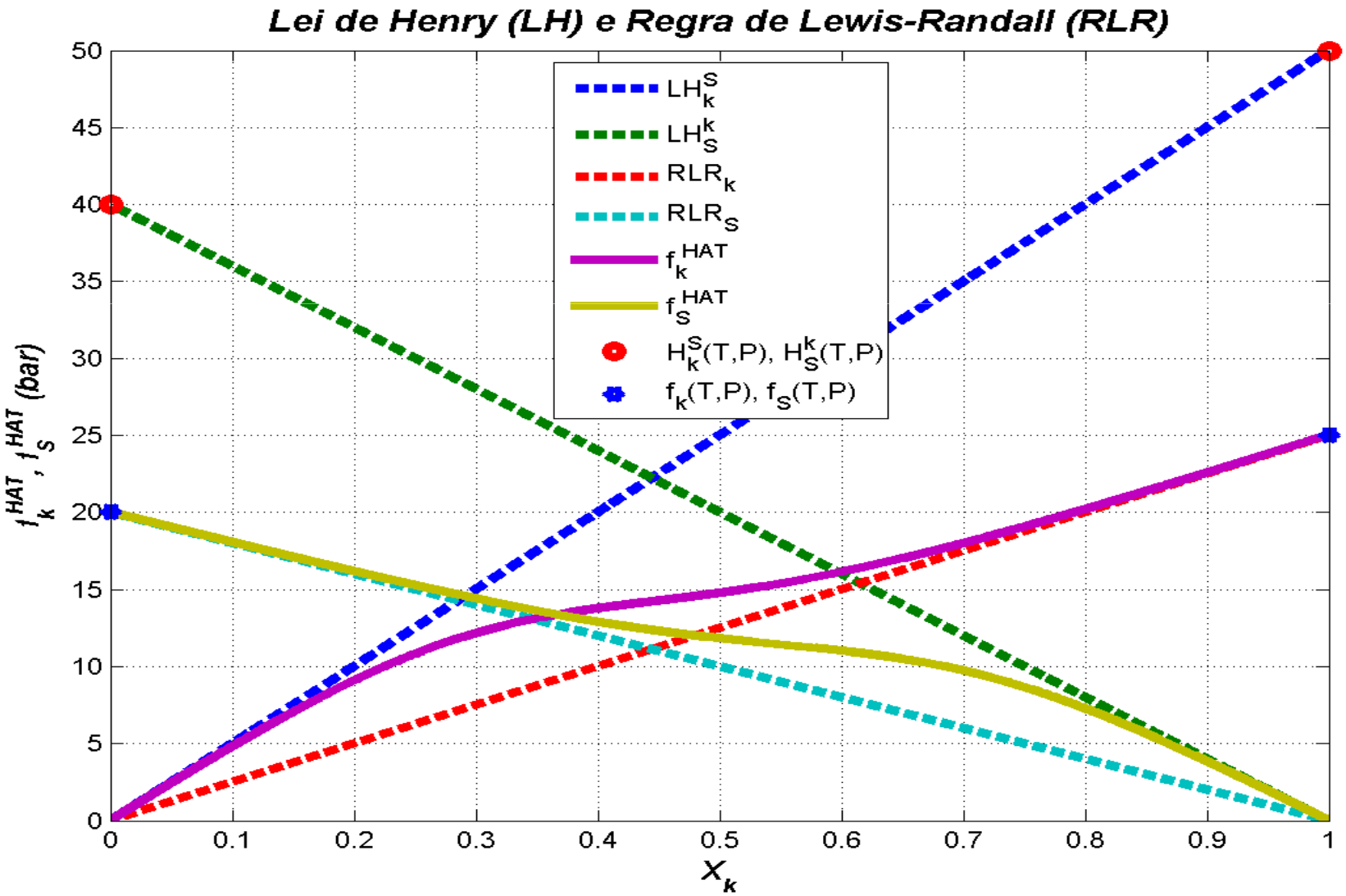


Fig. 18

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

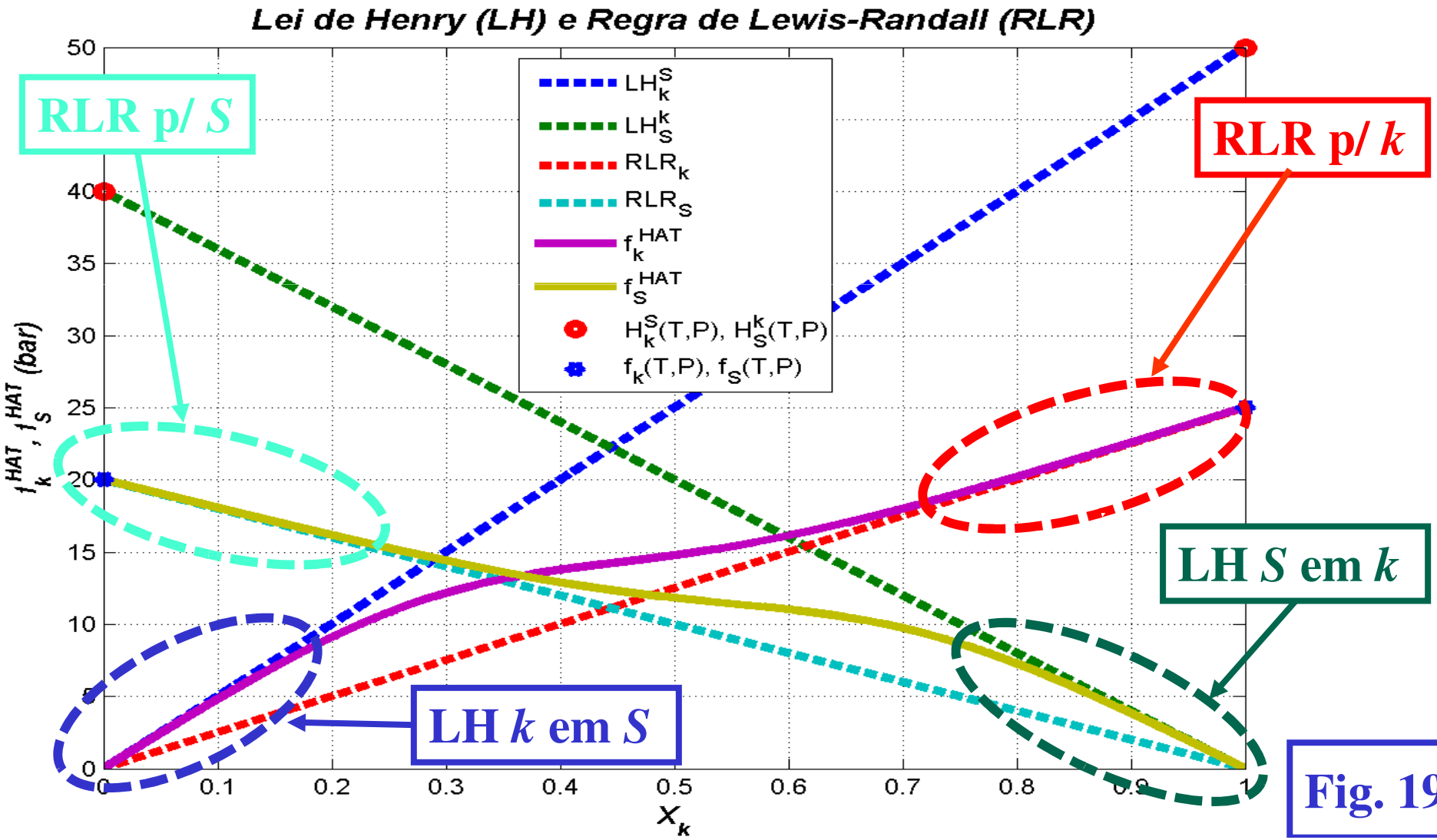


Fig. 19

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

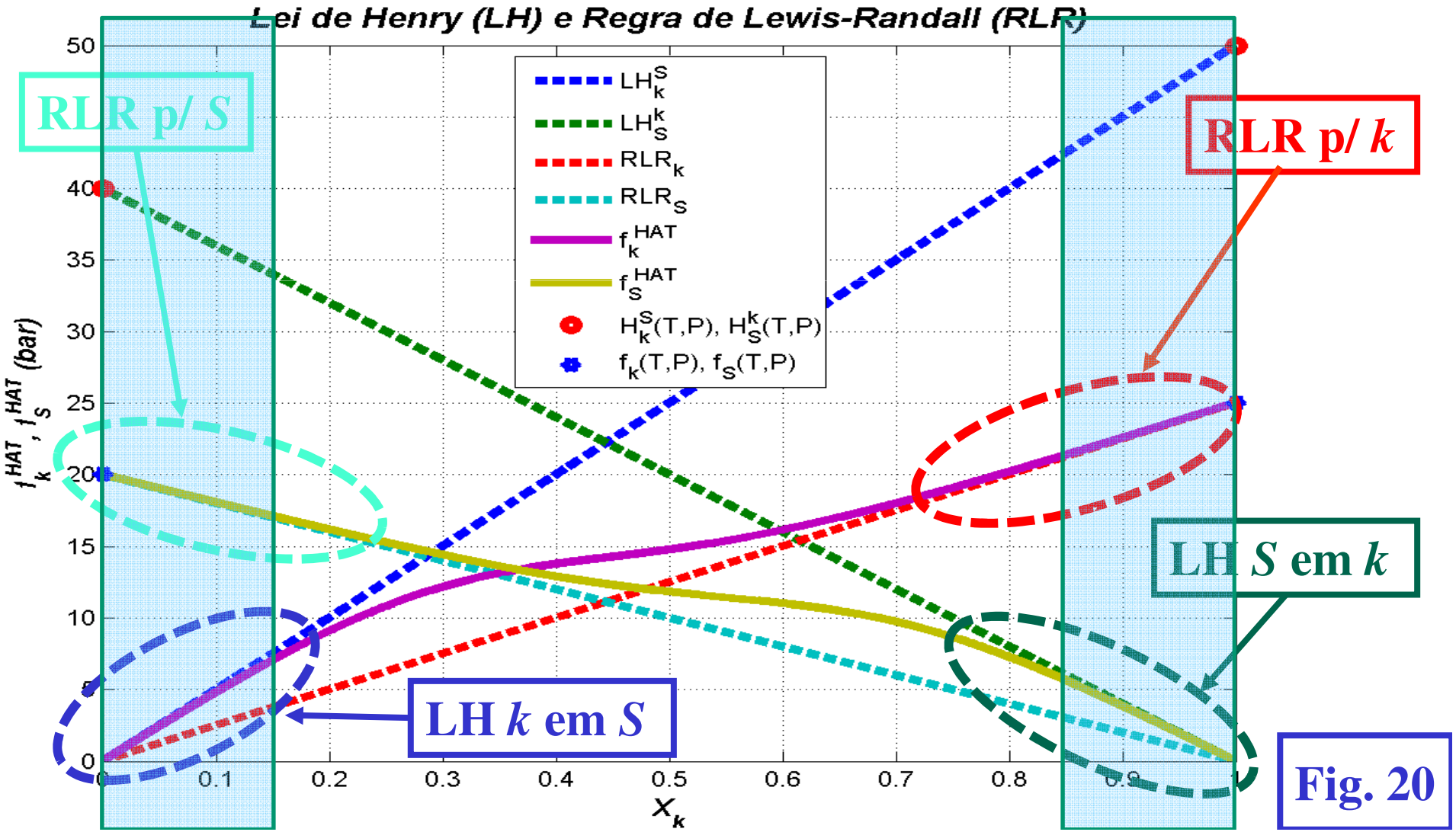


Fig. 20

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

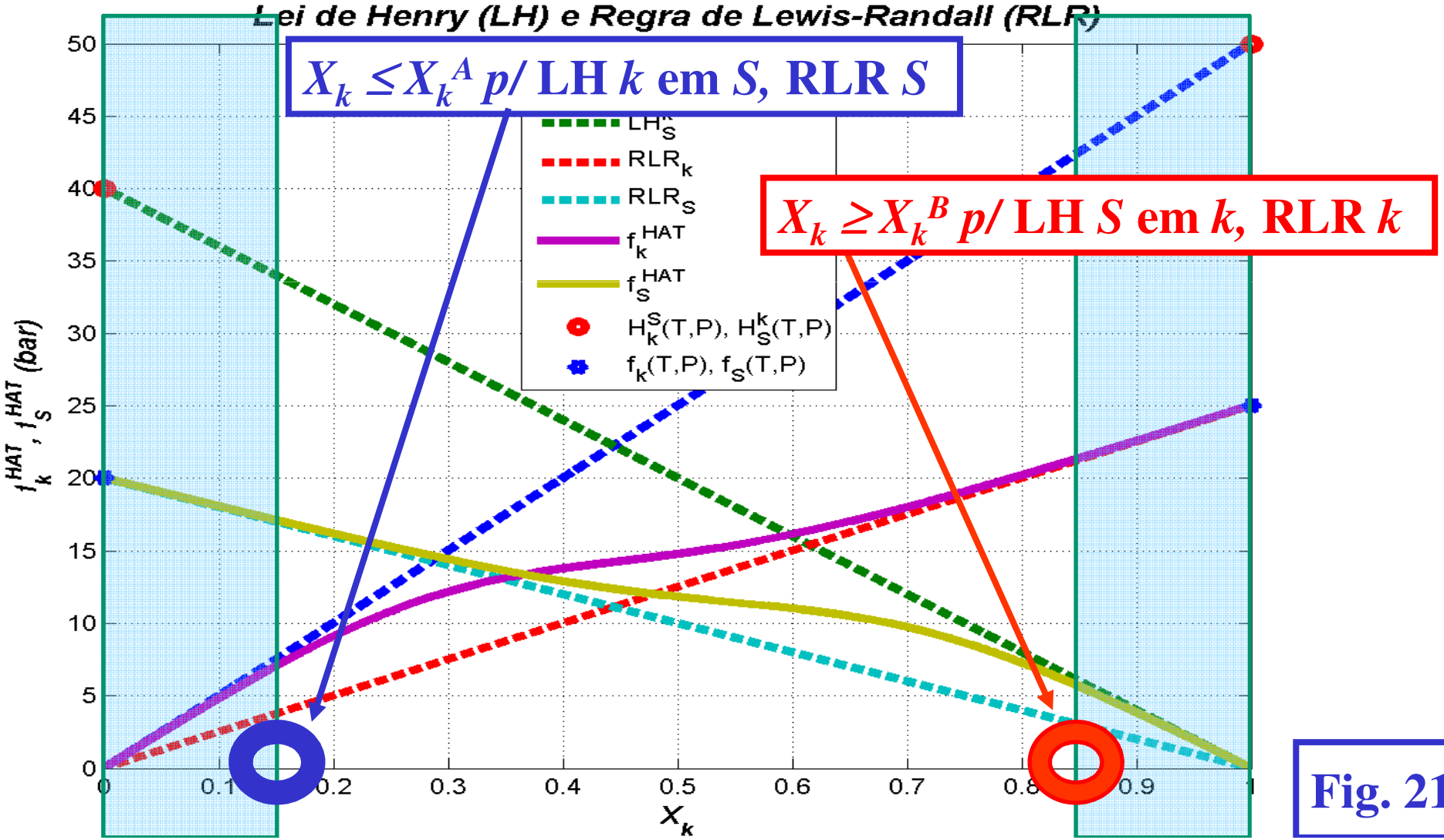


Fig. 21

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 :

$$X_k \le X_k^A \quad \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx H_k^S(T,P)X_k \\ \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \end{cases}$$

RLR p/ *S*
LH p/ *k* em *S*

I-147a

$$X_k \ge X_k^B \quad \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \\ \hat{f}_S \approx H_S^k(T,P)X_S \end{cases}$$

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*

$$X_k \leq X_k^A \quad \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx H_k^S(T,P)X_k \\ \\ \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \end{cases}$$

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*

$$X_k \leq X_k^A \quad \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx H_k^S(T,P)X_k \\ \\ \hat{f}_S \approx f_S(T,P)X_S \end{cases}$$

Na região $X_k \leq X_k^A$ tem-se Sol. Ideal nesta mistura fazendo-se a escolha de *ERs* seguinte:

$$\left.\begin{array}{l} f_k^o(T,P) = H_k^S(T,P) \\ \\ f_S^o(T,P) = f_S(T,P) \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k = f_k^o(T,P).X_k \\ \\ \hat{f}_S = f_S^o(T,P).X_S \end{cases}$$

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*

$$X_k \geq X_k^B \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \\ \\ \hat{f}_S \approx H_S^k(T,P)X_S \end{cases}$$

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*

$$X_k \geq X_k^B \quad \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k \approx f_k(T,P)X_k \\ \\ \hat{f}_S \approx H_S^k(T,P)X_S \end{cases}$$

Na região $X_k \geq X_k^B$ tem-se Sol. Ideal nesta mistura fazendo-se, desta vez, a escolha de *ERs* seguinte:

$$\left.\begin{array}{l} f_k^o(T,P) = f_k(T,P) \\ \\ f_S^o(T,P) = H_S^k(T,P) \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{cases} \hat{f}_k = f_k^o(T,P).X_k \\ \\ \hat{f}_S = f_S^o(T,P).X_S \end{cases}$$

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 :

$$f_k^o(T,P) = f_k(T,P)$$
$$\Downarrow$$
$$f_k^{o,RLR}(T,P) = f_k(T,P)$$

***ER* de Componente Puro Real, na *T,P* da Mistura, atingido por Extrapolação da Regra de Lewis-Randall de *k*.**
Designação : *ER RLR*

$$f_k^o(T,P) = H_k^S(T,P)$$
$$\Downarrow$$
$$f_k^{o,LH}(T,P) = H_k^S(T,P)$$

***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). → *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). → *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).
→ *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 Soluto *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, $m_k << m_S$) :

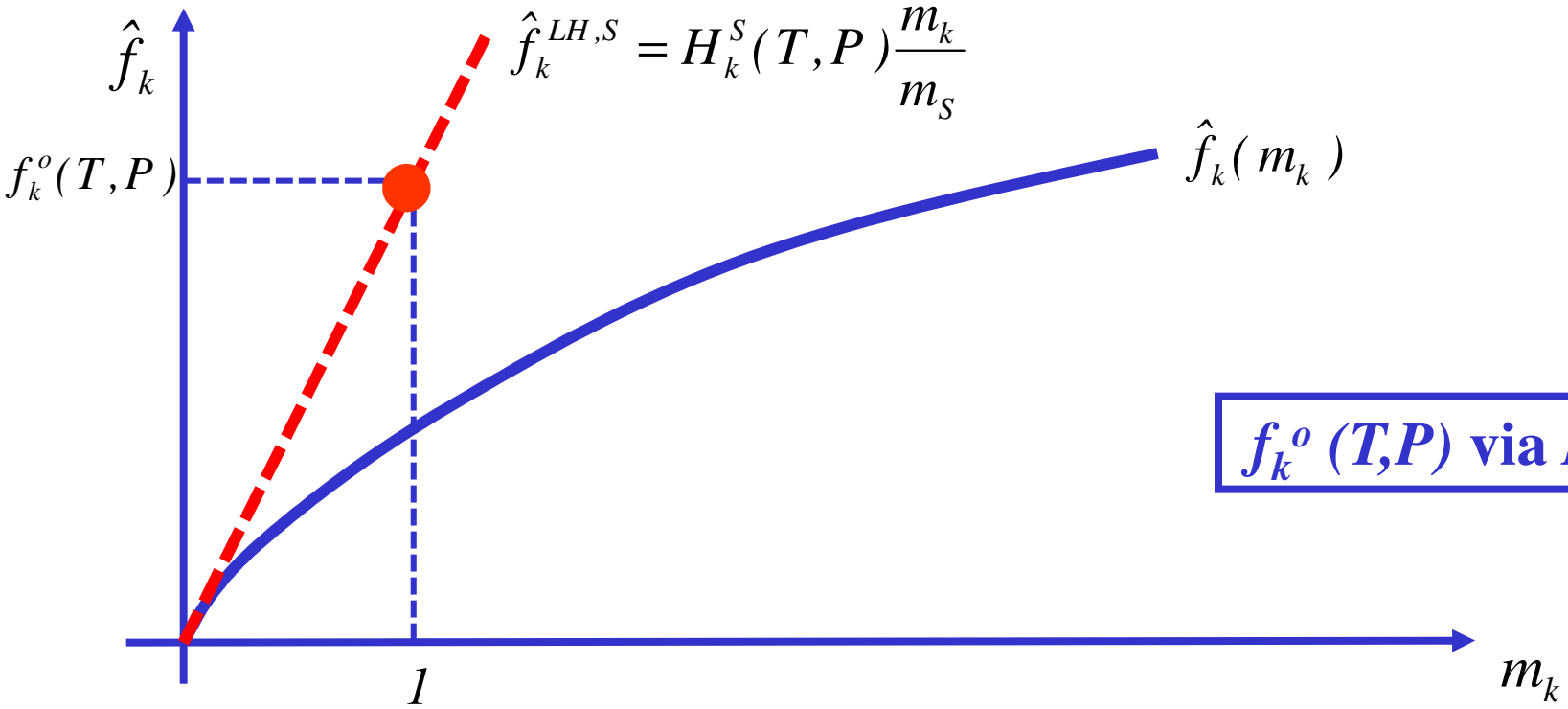
$$\hat{f}_k^{LH,S} = H_k^S(T,P).X_k = H_k^S(T,P)\frac{m_k}{m_k + m_S} \cong H_k^S(T,P)\frac{m_k}{m_S} \qquad \text{I-148a}$$

Em *T,P* da Mistura, Extrapolando-se (I-148a) a 1 Molal ($m_k = 1$):

$$f_k^o(T,P) = \frac{H_k^S(T,P)}{m_S} \qquad \text{I-148b}$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.11 Discussão sobre Estados de Referência - *ER*

***ER* do Soluto *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*)**



f_k^o *(T,P)* via *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 (H_2O)

→ *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

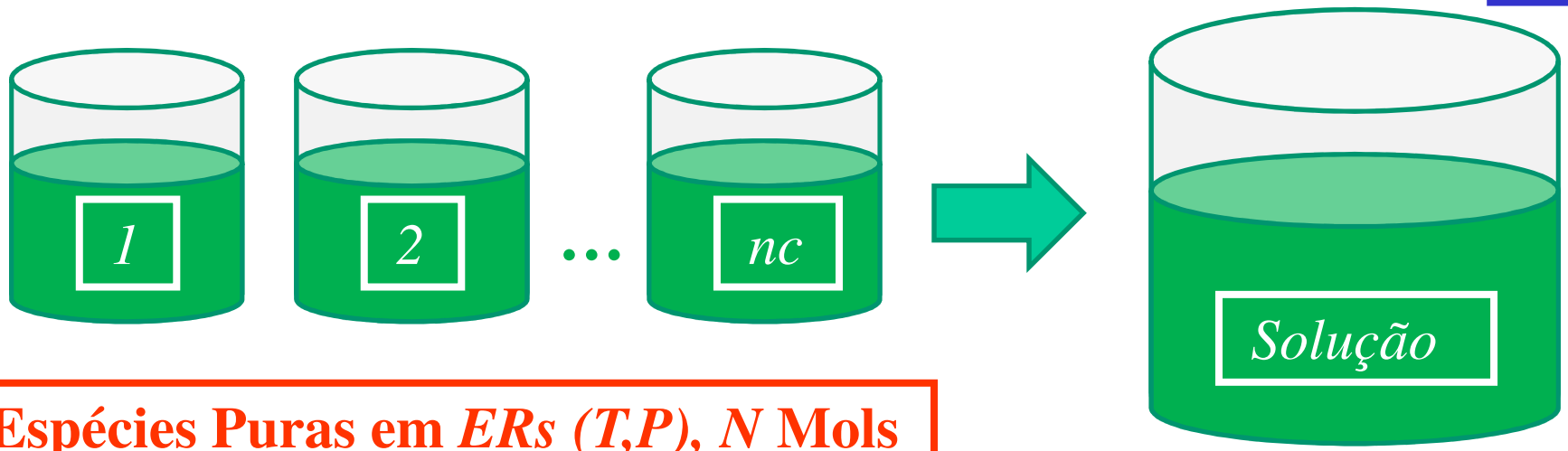
A Propriedade *M* de Excesso, M^E, é a Diferença entre M^M, a Propriedade de Mistura, e a mesma em Sol. Ideal, $M^{M,ID}$, nos mesmos *T,P,* $\underline{N}$ e *ERs* :

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

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

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

I-149



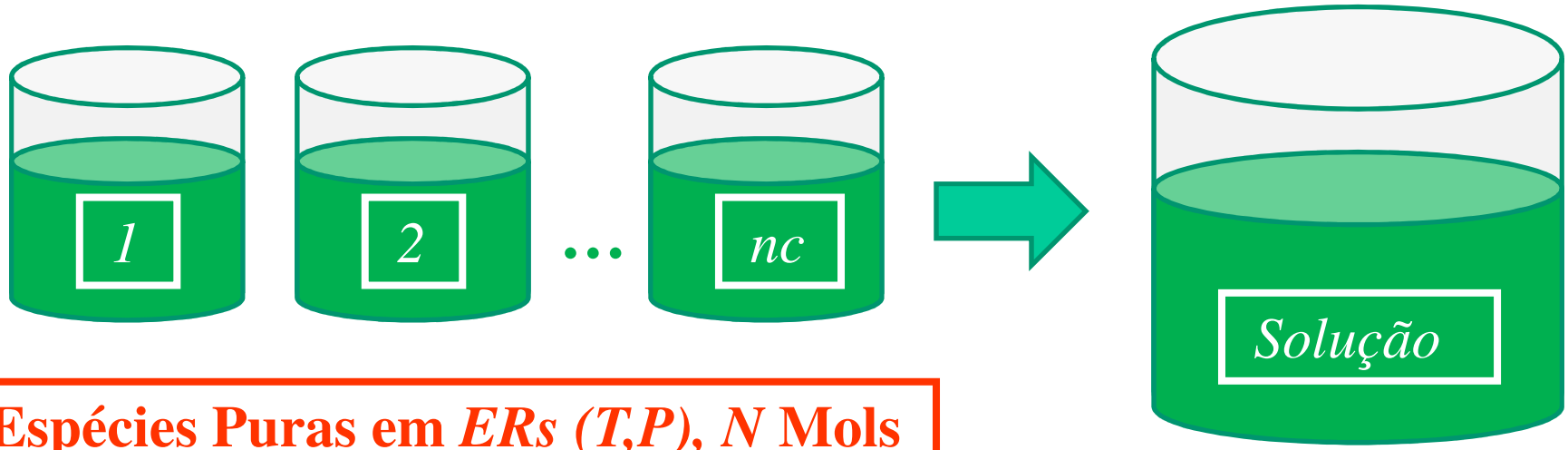
Espécies Puras em *ERs (T,P),* $\underline{N}$ Mols

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 :

$$\boxed{\frac{G^E(T,P,\underline{N})}{RT} \equiv \frac{G^M(T,P,\underline{N})}{RT} - \frac{G^{M,ID}(T,P,\underline{N})}{RT}}$$

I-150

$$\Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$Com\ Operador\ PPM \equiv \left(\frac{\partial}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}}$$

$$\frac{\overline{G}_k^E(T,P,\underline{N})}{RT} \equiv \frac{\mu_k^M(T,P,\underline{N})}{RT} - \frac{\mu_k^{M,ID}(T,P,\underline{N})}{RT}$$

$$Com\ \frac{\mu_k^M}{RT} = ln\,\hat{a}_k$$

$$\Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$\frac{\overline{G}_k^E(T,P,\underline{N})}{RT} = \frac{\mu_k^E}{RT} = ln\,\hat{a}_k \qquad - \qquad ln\,\hat{a}_k^{ID}$$

$$\boxed{\frac{\mu_k^E}{RT} = ln(\hat{a}_k / X_k)}$$

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 :

$$\hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{\hat{a}_k^{ID}} \Rightarrow \boxed{\hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{X_k}} \qquad \text{I-152a}$$

Assim, com (I-151) e (I-152), tem-se :

$$\frac{\mu_k^E}{RT} = ln(\hat{a}_k / X_k) \Rightarrow \boxed{\frac{\mu_k^E}{RT} = ln\,\hat{\gamma}_k} \qquad \text{I-152b}$$

Com a Definição de Atividade, (I-121), e (I-152), vem :

$$\hat{a}_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \hat{\gamma}_k X_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \boxed{\hat{f}_k = f_k^o \hat{\gamma}_k X_k} \qquad \text{I-152c}$$

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 :

$$\hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{\hat{a}_k^{ID}} \Rightarrow \boxed{\hat{\gamma}_k \equiv \frac{\hat{a}_k}{X_k}}$$

Soluções Ideais

$$\hat{\gamma}_k^{ID} = 1$$

I-152a

Assim, com (I-151) e (I-152), tem-se :

$$\frac{\mu_k^E}{RT} = ln(\hat{a}_k / X_k) \Rightarrow \boxed{\frac{\mu_k^E}{RT} = ln\,\hat{\gamma}_k}$$

Soluções Ideais

$$\mu_k^{E,ID} / RT = 0$$

I-152b

Com a Definição de Atividade, (I-121), e (I-152), vem :

$$\hat{a}_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \hat{\gamma}_k X_k = \frac{\hat{f}_k}{f_k^o} \Rightarrow \boxed{\hat{f}_k = f_k^o \hat{\gamma}_k X_k}$$

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

$$G^{E,ID} / RT = 0$$

$$\hat{\gamma}_k^{ID} = 1$$

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

Derivadas de *G/RT* de Excesso, G^E/RT , com (I-128) :

$$\boxed{\frac{G^E(T,P,\underline{N})}{RT} \equiv \frac{G^M(T,P,\underline{N})}{RT} - \frac{G^{M,ID}(T,P,\underline{N})}{RT}}$$

I-150

$$\Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$\frac{-H^E}{RT^2} \equiv \frac{-H^M}{RT^2} - \frac{-H^{M,ID}}{RT^2}$$

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

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

I-155a

$$\boxed{\left(\frac{\partial G_N^E/RT}{\partial T}\right)_{P,\underline{X}} = -\frac{H_N^E}{RT^2}}$$

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) :

$$\boxed{\frac{G^E(T,P,\underline{N})}{RT} \equiv \frac{G^M(T,P,\underline{N})}{RT} - \frac{G^{M,ID}(T,P,\underline{N})}{RT}}$$

I-150

$$\Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$\frac{V^E}{RT} \equiv \frac{V^M}{RT} - \frac{V^{M,ID}}{RT}$$

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

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

I-156a

$$\boxed{\left(\frac{\partial G_N^E/RT}{\partial P}\right)_{T,\underline{X}} = \frac{V_N^E}{RT}}$$

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

$$\Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$Com\ Operador \equiv \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{T,\underline{N}}$$

$$-S^E \equiv -S^M - (-)S^{M,ID}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -S^E$$

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

$$\Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow$$

$$V^E \equiv V^M - V^{M,ID}$$

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

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

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

$$d(G^E/RT) = -\frac{H^E}{RT^2}dT + \frac{V^E}{RT}dP + \sum_k^{nc} ln\,\hat{\gamma}_k.dN_k \qquad \text{I-159}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial G^E/RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = ln\,\hat{\gamma}_k$$

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

$$dG^E = -S^E dT + V^E dP + \sum_k^{nc} RT \ln \hat{\gamma}_k . dN_k \qquad \text{I-160}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = -S^E$$

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

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = RT \ln \hat{\gamma}_k$$

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

$$\Downarrow T, P\ const.$$

$$\sum_k^{nc} X_k d\ln\hat{\gamma}_k = 0$$

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

$$\Downarrow T, P \ const.$$

$$\sum_k^{nc} X_k d \ln \hat{\gamma}_k = 0$$

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

$$d(G^E / RT) = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} ln \, \hat{\gamma}_k . dN_k$$

I-163c

$$\frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dP + \sum_k^{nc} N_k d \, ln \, \hat{\gamma}_k = 0 \quad \overset{T,P \; const.}{\Rightarrow} \quad \sum_k^{nc} X_k d \, ln \, \hat{\gamma}_k = 0$$

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 $M = G^E$

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

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

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

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.12 Coeficiente de Atividade e Propriedades de Excesso

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

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

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

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = \left(\frac{\partial(-)H^E / RT^2}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = -\frac{\overline{H}_k^E}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\gamma}_k}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}} = \left(\frac{\partial V^E / RT}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = \frac{\overline{V}_k^E}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial RT \ln \hat{\gamma}_k}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} = \left(\frac{\partial(-)S^E}{\partial N_k}\right)_{T,P,N_{j\neq k}} = -\overline{S}_k^E$$

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

Coef. de Atividade *RLR*

$$f_k^o(T,P) = f_k^L(T,P)$$ **I-164a**

$$\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{f}_k}{f_k^L(T,P)X_k} \Rightarrow \hat{f}_k = f_k^L(T,P).\hat{\gamma}_k^{RLR}.X_k$$ **I-164b**

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1$$ **I-164c**

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \lim_{X_k \to 1} \frac{\hat{f}_k}{f_k^L(T,P)X_k} = 1 \Rightarrow$$

$$\lim_{\substack{X_S \to 1 \\ (X_k \to 0)}} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \lim_{\substack{X_S \to 1 \\ (X_k \to 0)}} \frac{\hat{f}_k}{f_k^L(T,P)X_k} = \frac{H_k^S(T,P)}{f_k^L(T,P)}$$

$$\lim_{X_S \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \hat{\gamma}_k^{\infty,S}(T,P) = \frac{H_k^S(T,P)}{f_k^L(T,P)}$$ **I-164d**

$$H_k^S(T,P) = f_k^L(T,P).\hat{\gamma}_k^{\infty,S}(T,P)$$ **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

$$f_k^o(T,P) = H_k^S(T,P)$$ **I-165a**

Coef. de Atividade *LH*

$$\hat{\gamma}_k^{LH} = \frac{\hat{f}_k}{H_k^S(T,P)X_k} \Rightarrow \hat{f}_k = H_k^S(T,P).\hat{\gamma}_k^{LH}.X_k$$ **I-165b**

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = \lim_{X_k \to 1} \frac{\hat{f}_k}{H_k^S(T,P)X_k} = \frac{f_k^L(T,P)}{H_k^S(T,P)} \Rightarrow \lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = \frac{f_k^L(T,P)}{H_k^S(T,P)} \neq 1$$ **I-165c**

$$\lim_{\substack{X_S \to 1 \\ (X_k \to 0)}} \hat{\gamma}_k^{LH} = \lim_{\substack{X_S \to 1 \\ (X_k \to 0)}} \frac{\hat{f}_k}{H_k^S(T,P)X_k} = 1 \Rightarrow \lim_{X_S \to 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = 1$$ **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*

$$f_k^o(T,P) = H_k^S(T,P)/m_S \qquad \textbf{I-166a}$$

$$\hat{\gamma}_k^{Aq} = \frac{\hat{f}_k}{\dfrac{H_k^S(T,P)}{m_S} m_k} \Rightarrow \hat{f}_k = \frac{H_k^S(T,P)}{m_S} . \hat{\gamma}_k^{Aq} . m_k \qquad \textbf{I-166b}$$

I-166c

$$\lim_{m_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \lim_{m_k \to 1} \frac{\hat{f}_k}{\dfrac{H_k^S(T,P)}{m_S} m_k} = \frac{\hat{f}_k(T,P,1M)}{H_k^S(T,P)/m_S} \Rightarrow \lim_{m_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \frac{\hat{f}_k(T,P,1M)}{H_k^S(T,P)/m_S} \neq 1$$

$$\lim_{X_S \to 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \lim_{X_S \to 1} \frac{\hat{f}_k}{\dfrac{H_k^S(T,P)}{m_S} m_k} = 1 \Rightarrow \lim_{X_S \to 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = 1 \qquad \textbf{I-166d}$$

$(m_k \to 0)$ $\quad$ $(m_k \to 0)$

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* $\hat{\gamma}_k^{RLR} \rightarrow \hat{\gamma}_k^{LH}$

$$\left.\begin{aligned} \hat{f}_k &= f_k^L(T,P)\hat{\gamma}_k^{RLR} X_k \\ \hat{f}_k &= H_k^S(T,P)\hat{\gamma}_k^{LH} X_k \end{aligned}\right\} \Rightarrow f_k^L(T,P)\hat{\gamma}_k^{RLR} X_k = H_k^S(T,P)\hat{\gamma}_k^{LH} X_k$$

$$\boxed{\hat{\gamma}_k^{LH} = \hat{\gamma}_k^{RLR}\left(\frac{f_k^L(T,P)}{H_k^S(T,P)}\right) = \hat{\gamma}_k^{RLR} / \hat{\gamma}_k^{\infty,S}(T,P)}$$

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* $\hat{\gamma}_k^{RLR} \rightarrow \hat{\gamma}_k^{Aq}$

$$\left.\begin{aligned} \hat{f}_k &= f_k^L(T,P)\hat{\gamma}_k^{RLR} X_k \\ \hat{f}_k &= \frac{H_k^S(T,P)}{m_S}\hat{\gamma}_k^{Aq} m_k \end{aligned}\right\} \Rightarrow f_k^L(T,P)\hat{\gamma}_k^{RLR} X_k = \frac{H_k^S(T,P)}{m_S}\hat{\gamma}_k^{Aq} m_k$$

$$\boxed{\hat{\gamma}_k^{Aq} = \hat{\gamma}_k^{RLR}\left(\frac{f_k^L(T,P)}{H_k^S(T,P)}\right)\frac{X_k m_S}{m_k} = \left(\frac{\hat{\gamma}_k^{RLR}}{\hat{\gamma}_k^{\infty,S}(T,P)}\right)\frac{X_k m_S}{m_k}}$$

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*

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1$$

$$\lim_{X_{j \neq k} \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} \neq 1$$

I-169

Coef. de Atividade *LH*
Solvente *S*

$$\lim_{X_S \to 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = 1$$

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{LH} = \frac{f_k^L(T,P)}{H_k^S(T,P)} \neq 1$$

Coef. de Atividade *Aq*
Solvente *S*

$$\lim_{X_S \to 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = 1$$

$$\lim_{m_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{Aq} = \frac{\hat{f}_k(T,P,1M)}{H_k^S(T,P)/m_S} \neq 1$$

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*

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR}$$

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1 \quad , \quad \lim_{X_k \to 0} \hat{\gamma}_k^{RLR} \neq 1$$

$$\lim_{X_k \to 1} G_N^E / RT = \lim_{X_k \to 1} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} = 0 \qquad (k = 1 \ldots nc)$$

$$\boxed{\lim_{X_k \to 1} G_N^E / RT = 0 \qquad (k = 1 \ldots nc)}$$

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 $k=1\ldots nb$ com *ER RLR;* Espécies $j=nb+1 \ldots nc$ com *ER LH*
S_j é o Solvente da Espécie j usando *ER RLR*

$$G_N^E/RT = \sum_{k=1}^{nb} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} + \sum_{j=nb+1}^{nc} X_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH,S_j}$$

$$\lim_{X_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = 1 \quad , \quad \lim_{X_{S_j} \to 1} \hat{\gamma}_j^{LH,S_j} = 1$$

$$\lim_{X_k \to 1} G_N^E/RT = \lim_{X_k \to 1} X_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} = 0$$

$(k \le nb)$ $\qquad$ $(k \le nb)$

$$\boxed{\lim_{X_k \to 1} G_N^E/RT = 0 \qquad (k = 1\ldots nb)}$$

I-171

$$\lim_{X_j \to 1} G_N^E/RT = \lim_{X_j \to 1} X_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH,S_j} \neq 0$$

$(j > nb)$ $\qquad$ $(j > nb)$

$$\boxed{\lim_{X_j \to 1} G_N^E/RT \neq 0 \qquad (j = nb+1\ldots nc)}$$

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 ($X_k = 1,\ k = 1 \ldots nc$)

Espécies $k=1 \ldots nb$ com *ER RLR*;
Espécies $j=nb+1 \ldots nc$ 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* ($X_k = 1,\ k = 1 \ldots nb$)

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*

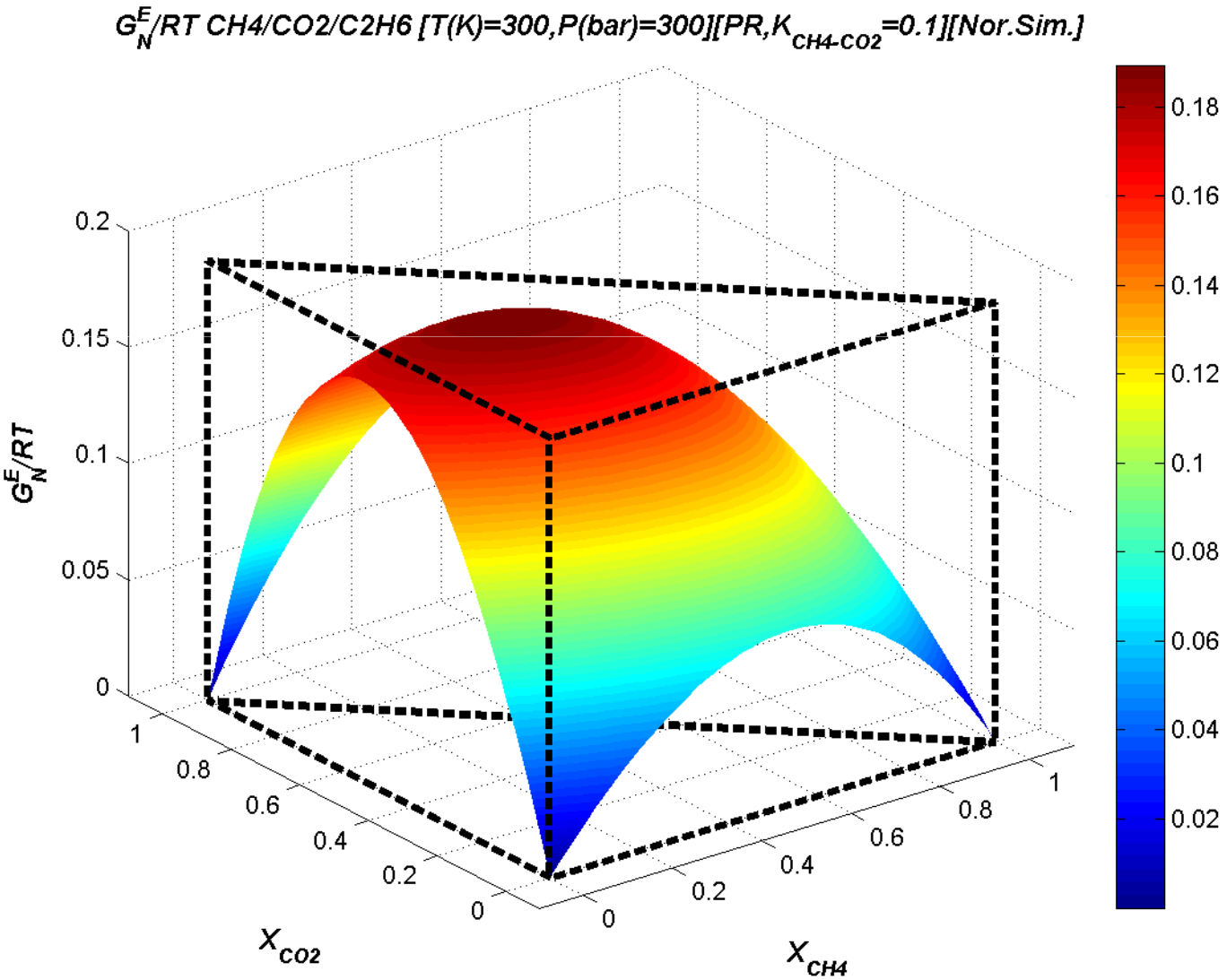
Ao utilizar *EOS* para G^E/RT, e G^M/RT com todos *ER RLR*, os Coeficientes de Atividade *RLR* podem ser calculados via Coeficientes de Fugacidade, como abaixo. Em seguida tira-se G^E/RT via Euler e, a seguir, G^M/RT com $G^E/RT + G^{M,ID}/RT$

$$\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{f}_k}{f_k(T,P)Y_k} = \frac{P.Y_k.\hat{\phi}_k}{P.\phi_k(T,P)Y_k} \Rightarrow \boxed{\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{\phi}_k(T,P,\underline{Y})}{\phi_k(T,P)}} \qquad \text{I-172a}$$

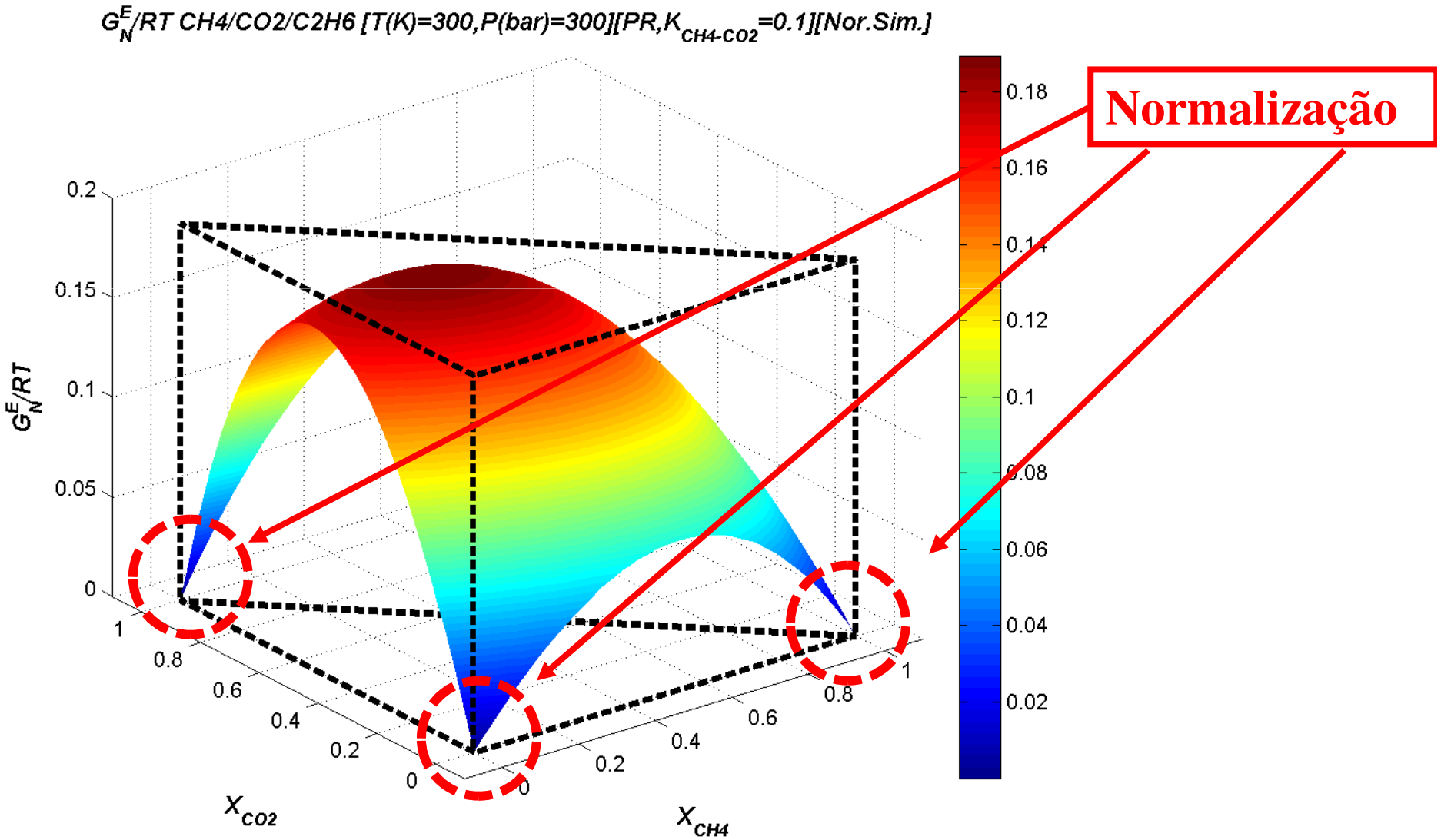
$$G_N^E/RT = \sum_k^{nc} Y_k \, ln\, \hat{\gamma}_k^{RLR} \Rightarrow \boxed{G_N^E/RT = \sum_k^{nc} Y_k \, ln\left(\frac{\hat{\phi}_k}{\phi_k}\right)} \qquad \text{I-172b}$$

$$G_N^M/RT = G_N^{M,ID}/RT + G_N^E/RT \Rightarrow \boxed{G_N^M/RT = \sum_k^{nc} Y_k \, ln\left(\frac{\hat{\phi}_k Y_k}{\phi_k}\right)} \qquad \text{I-172c}$$

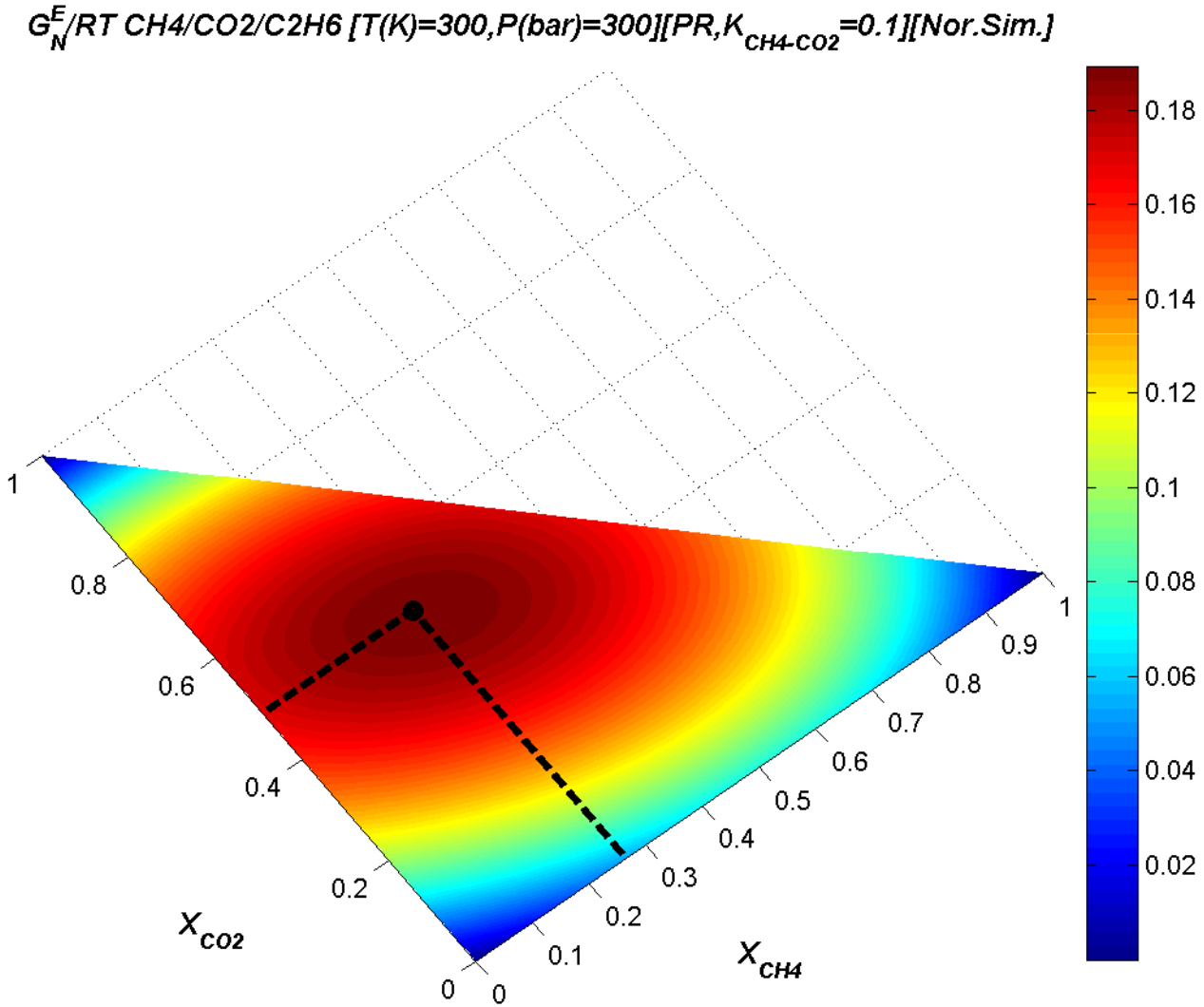
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



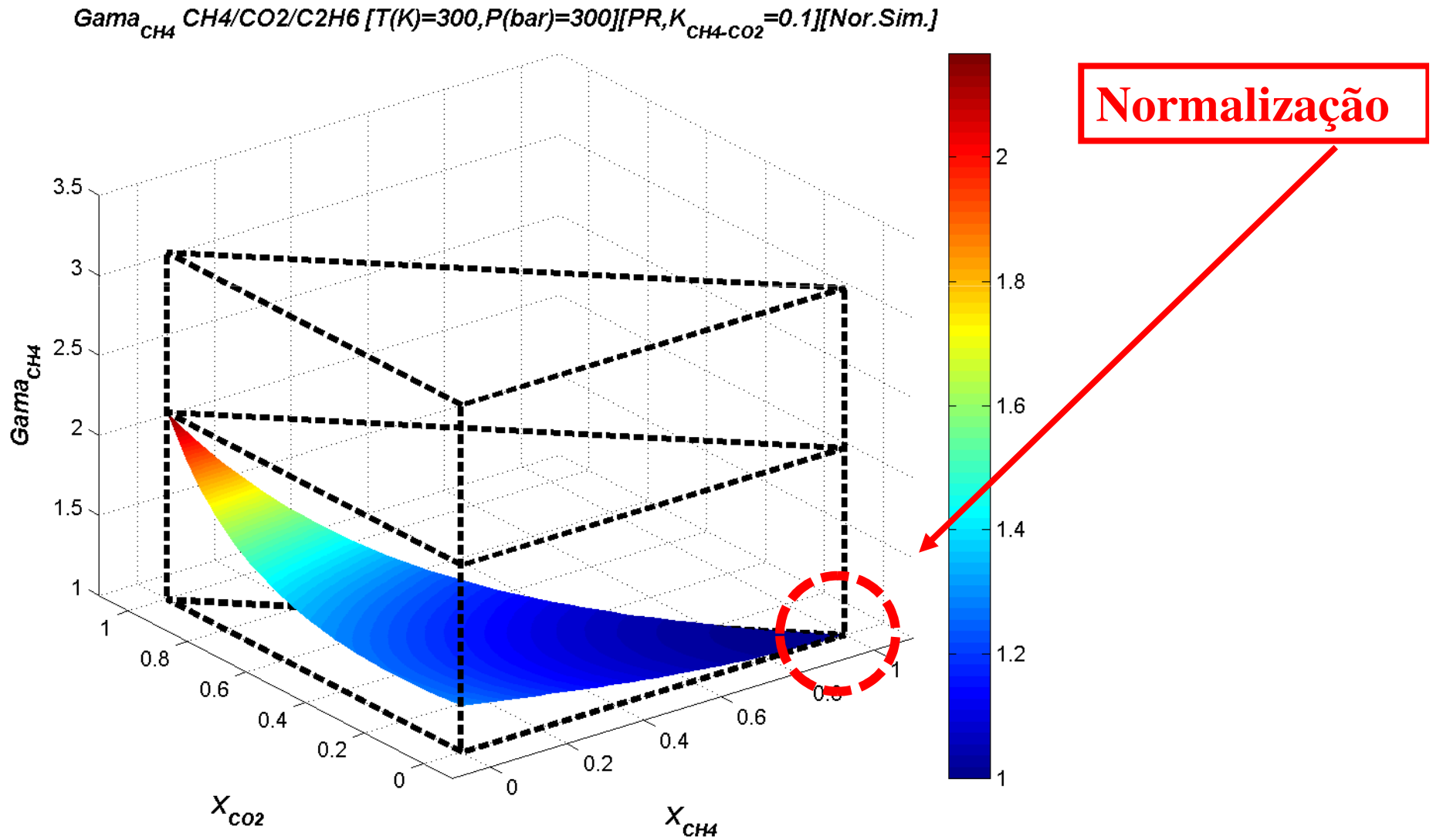
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



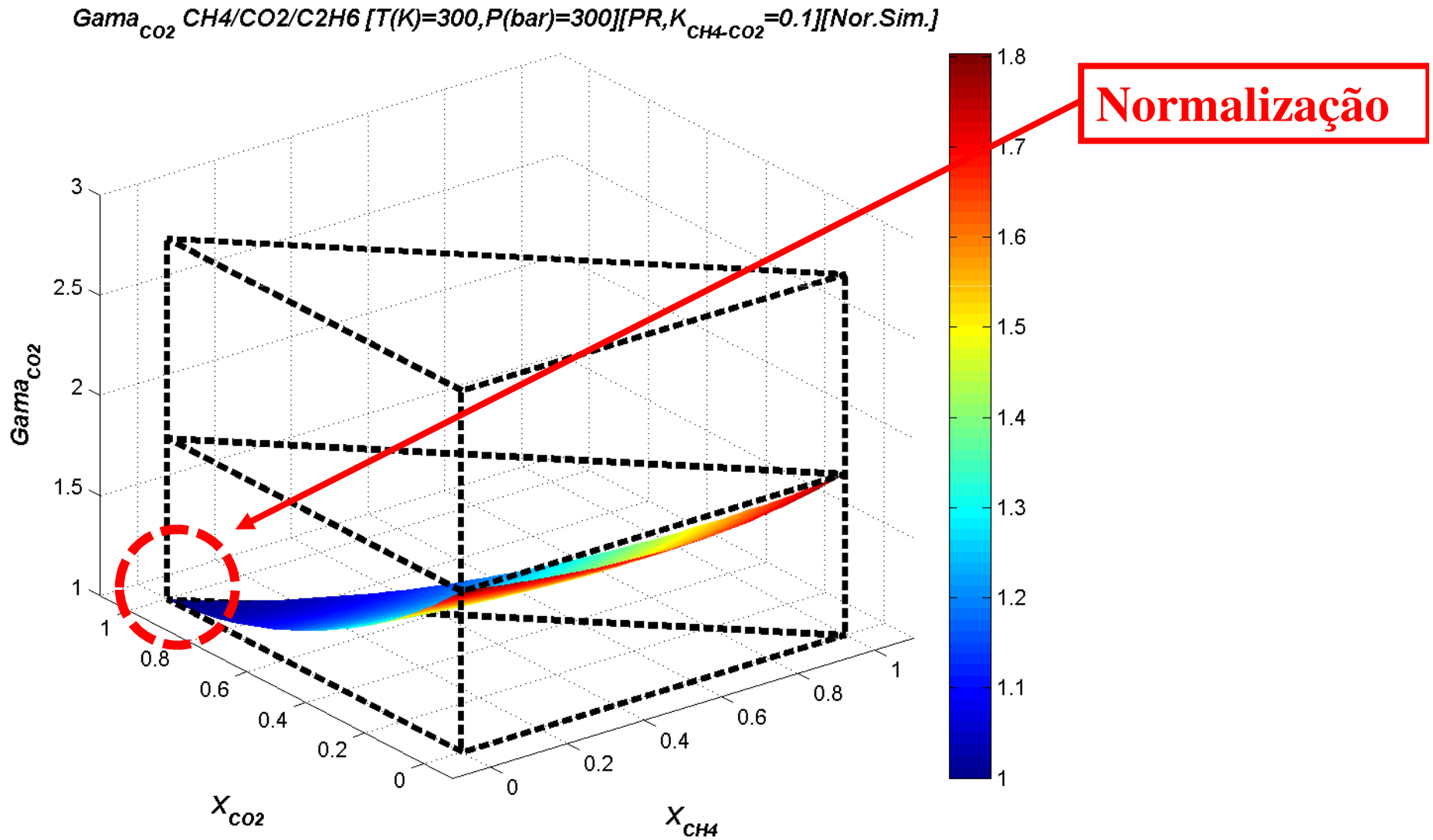
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



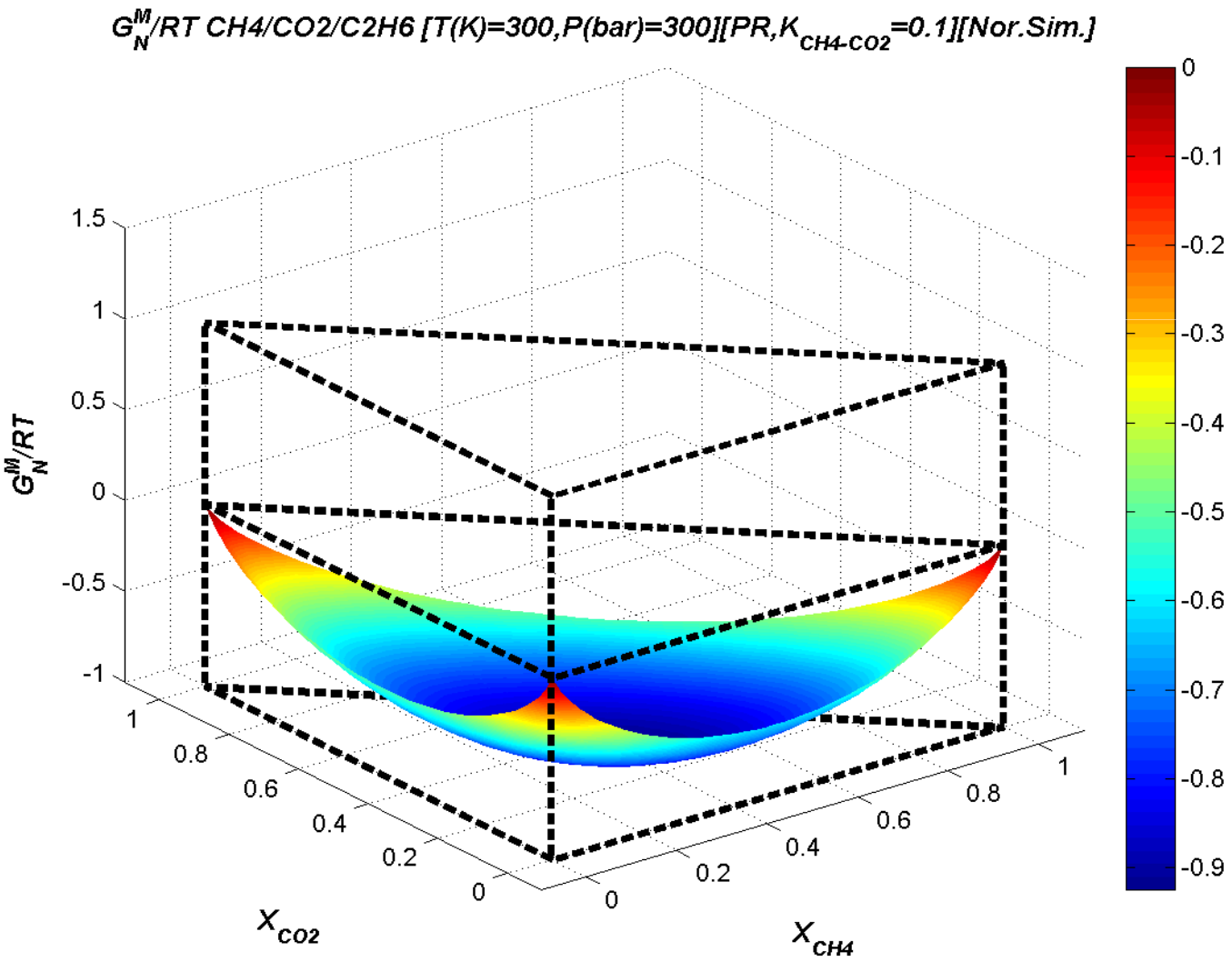
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



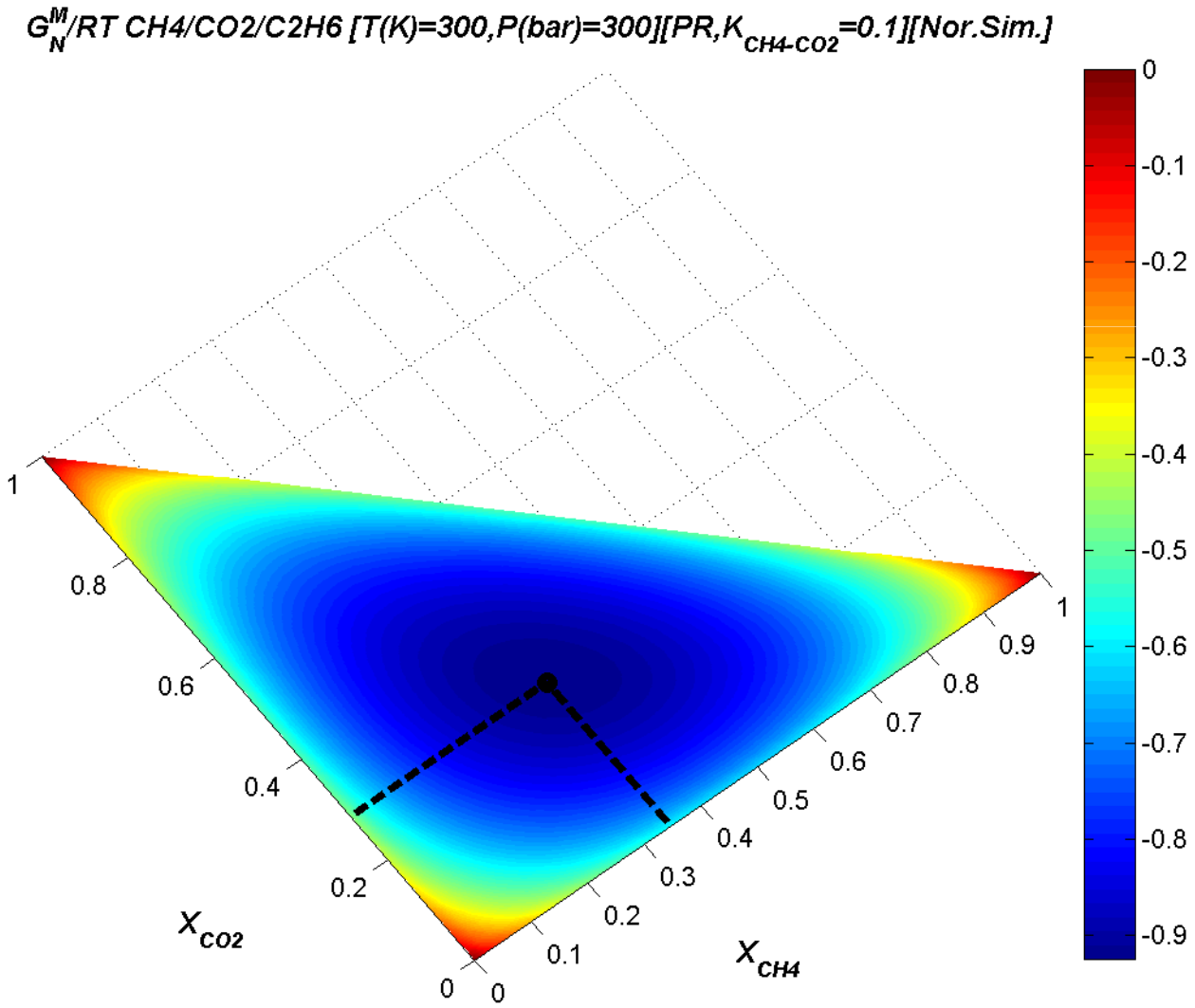
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



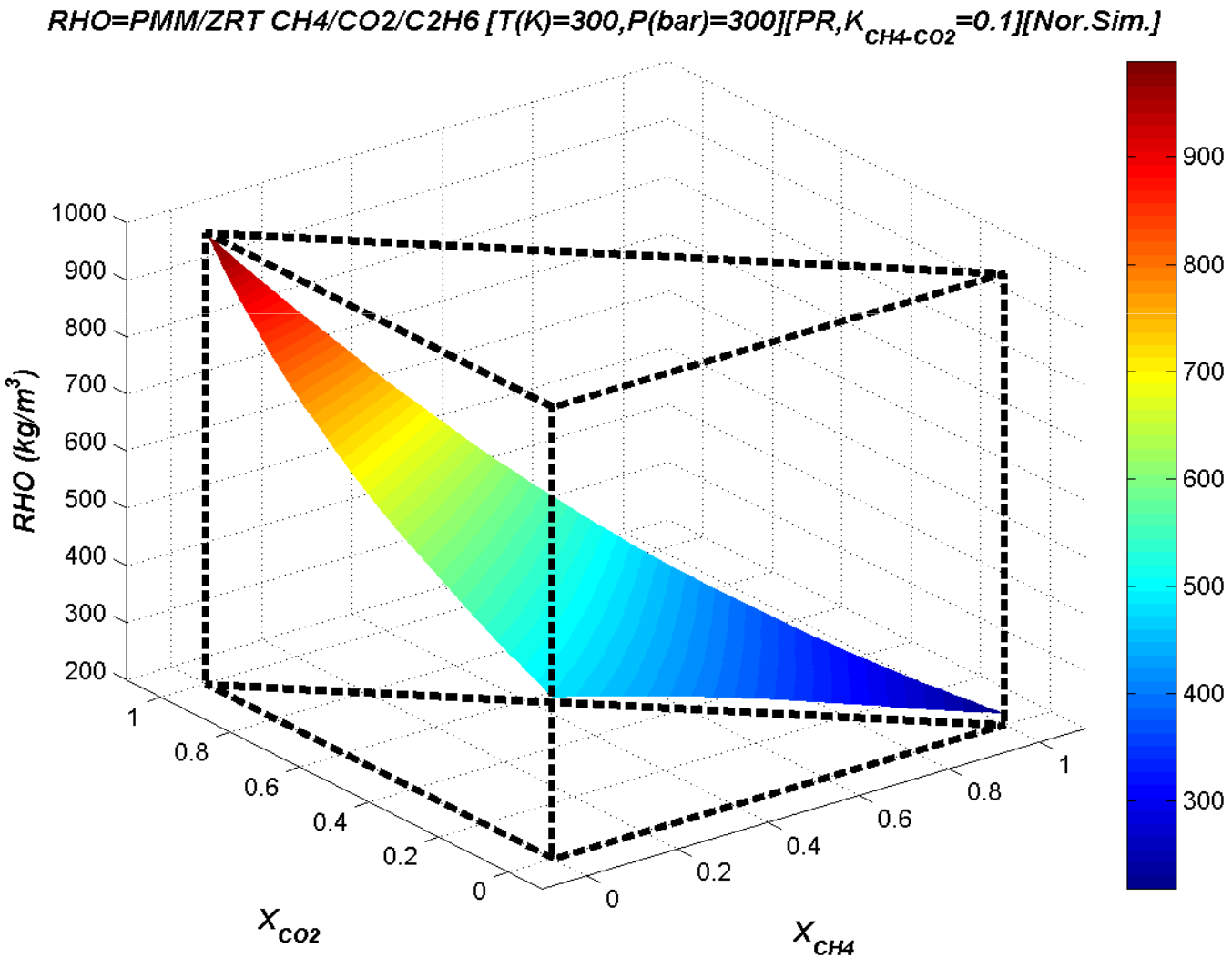
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



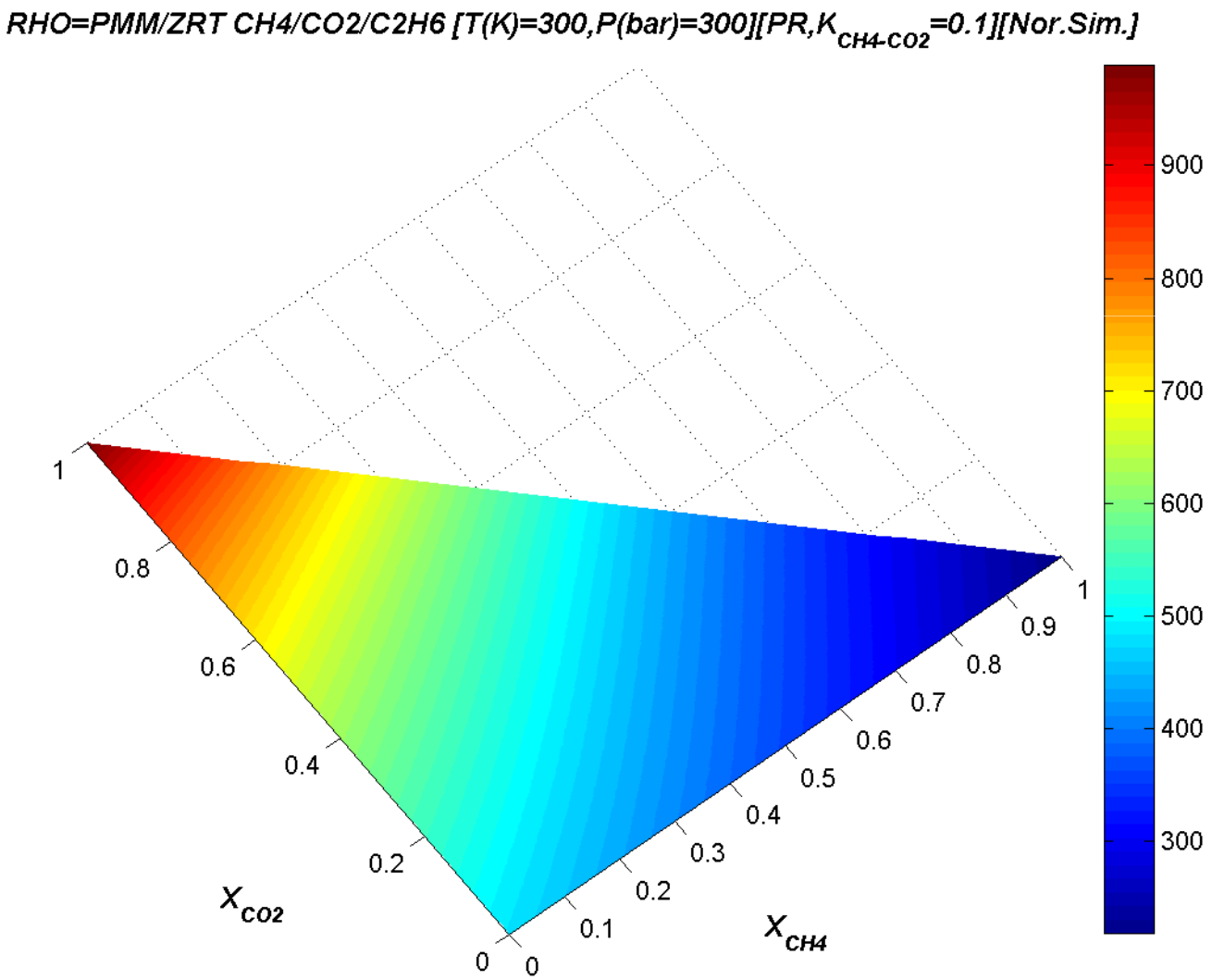
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



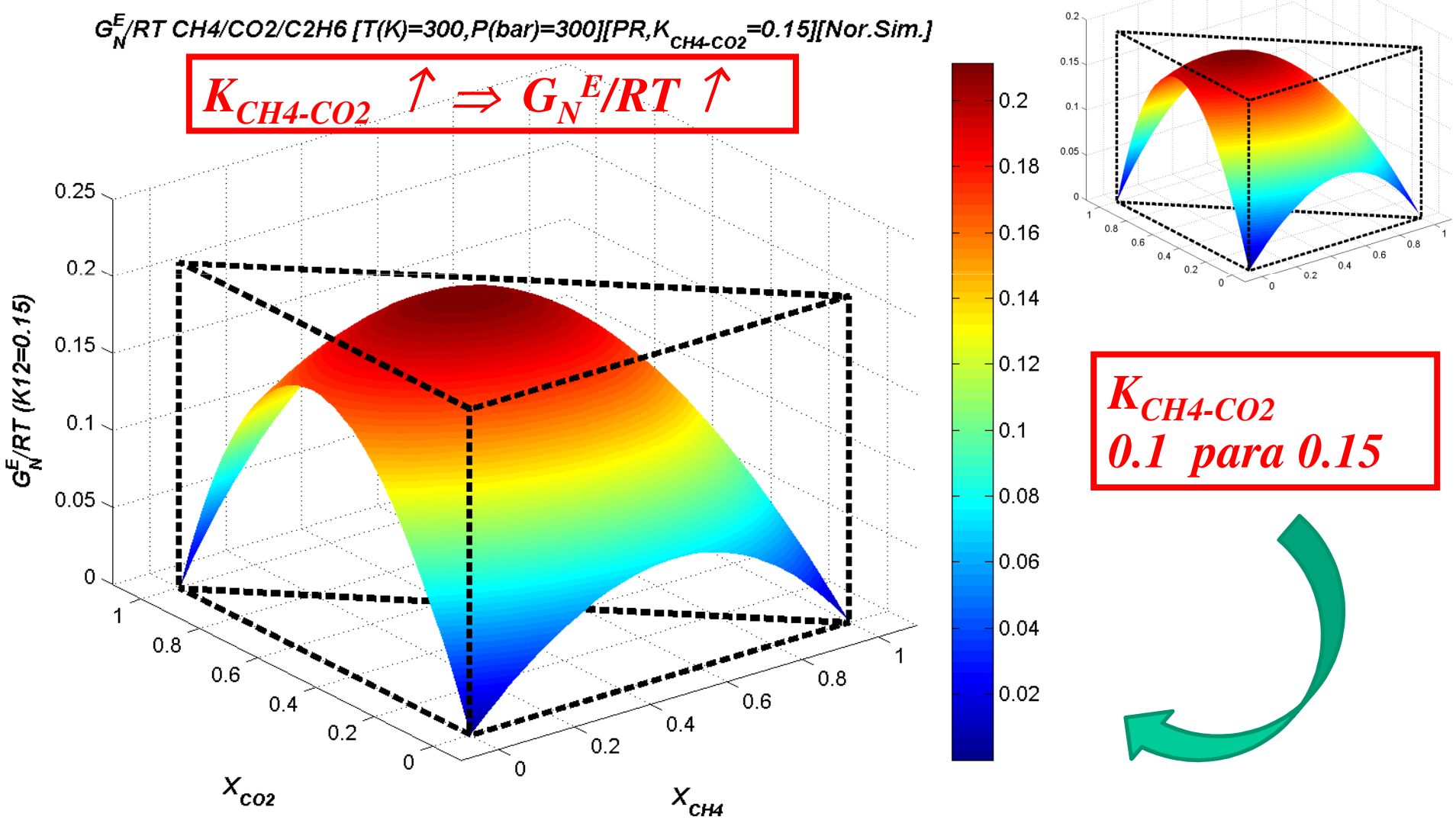
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



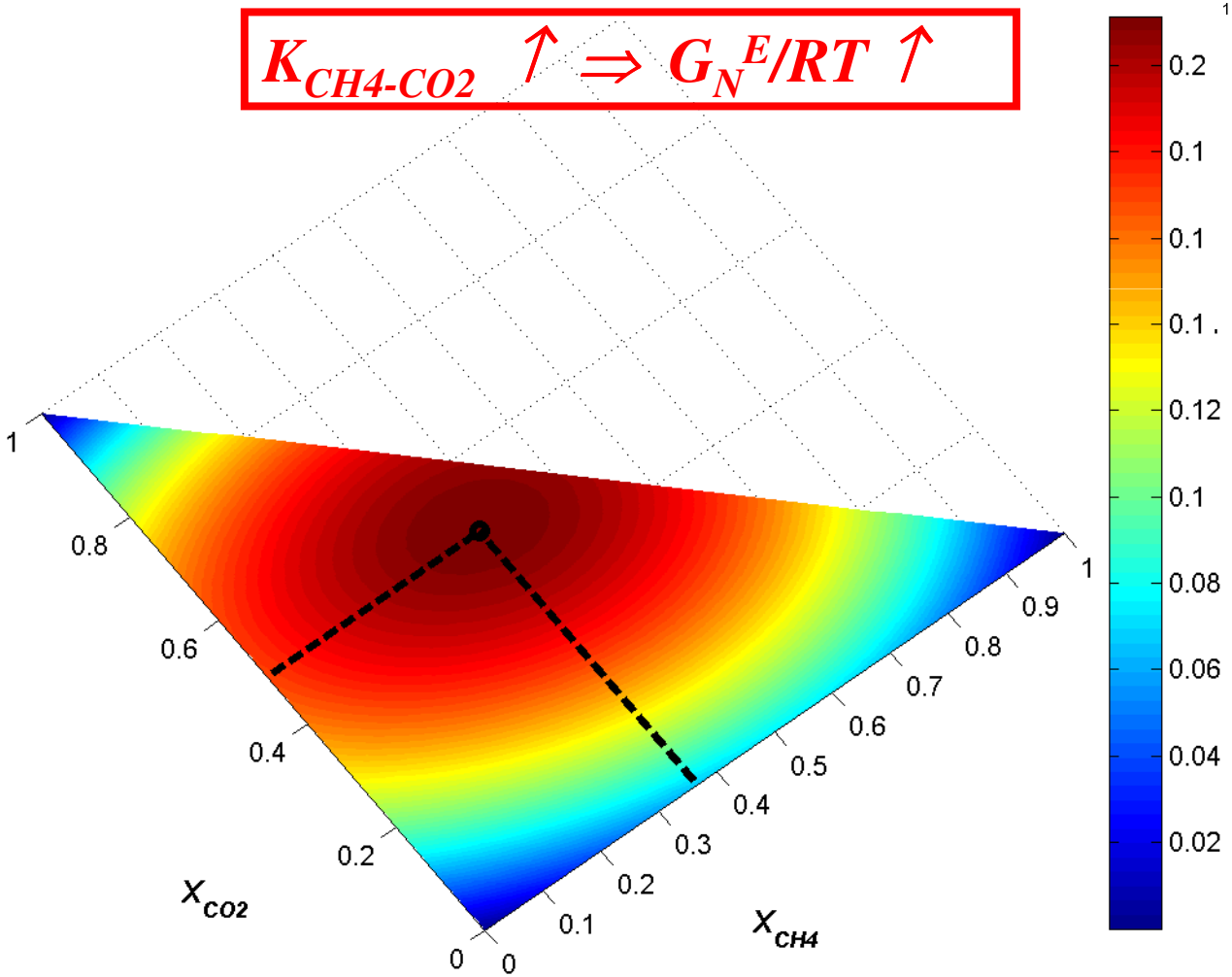
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*

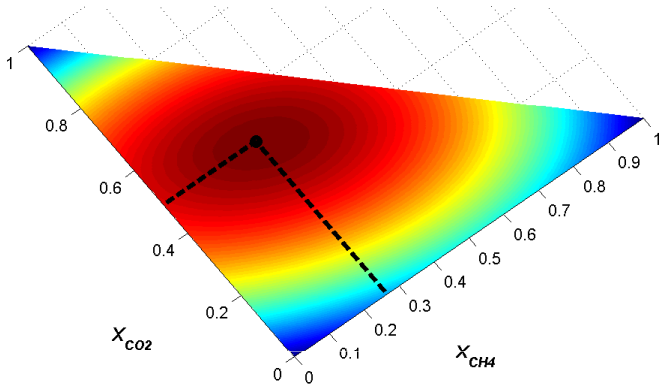


Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*

G_N^E/RT CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300,P(bar)=300][PR,$K_{CH4\text{-}CO2}$=0.15][Nor.Sim.]

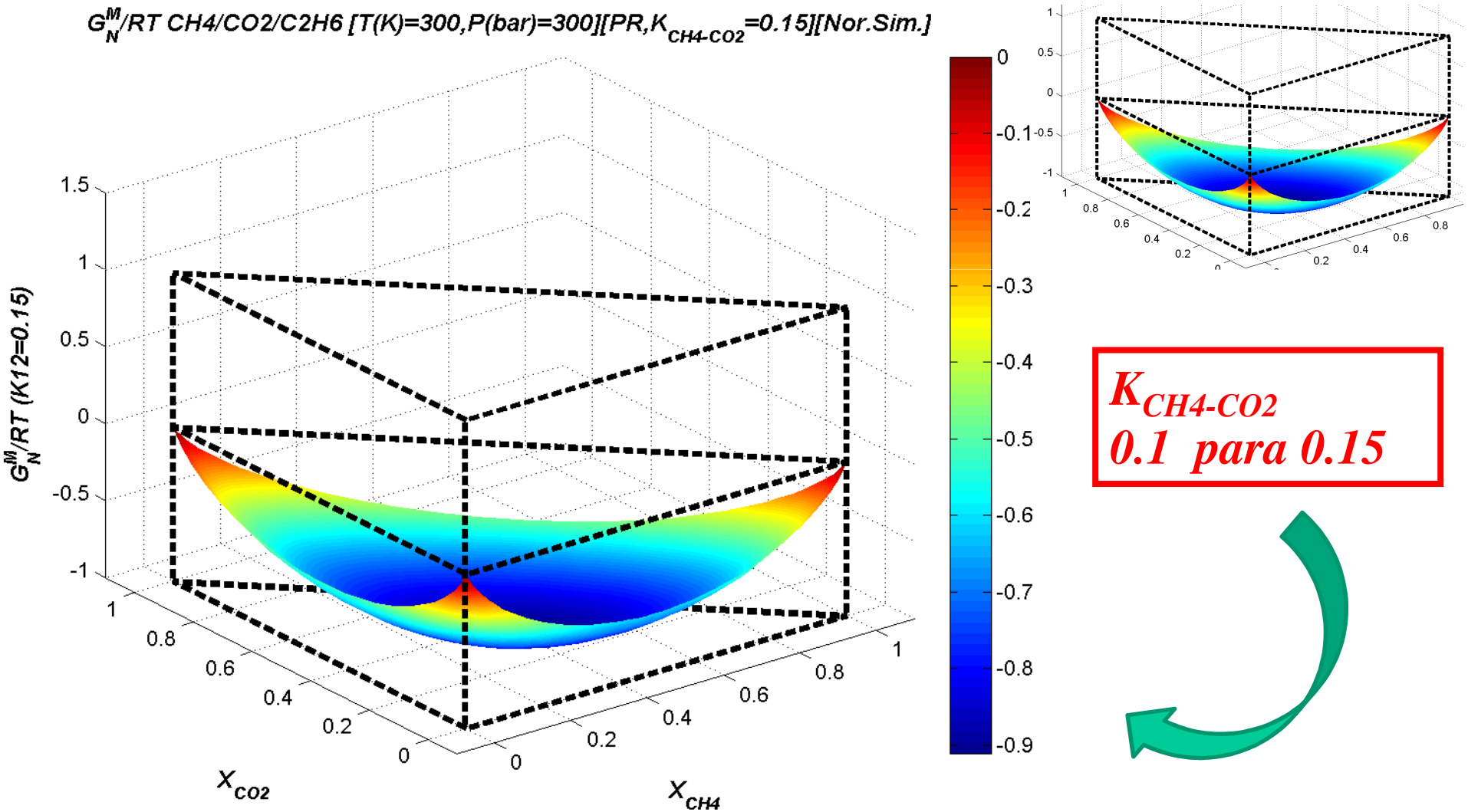
$K_{CH4\text{-}CO2} \uparrow \Rightarrow G_N^E/RT \uparrow$



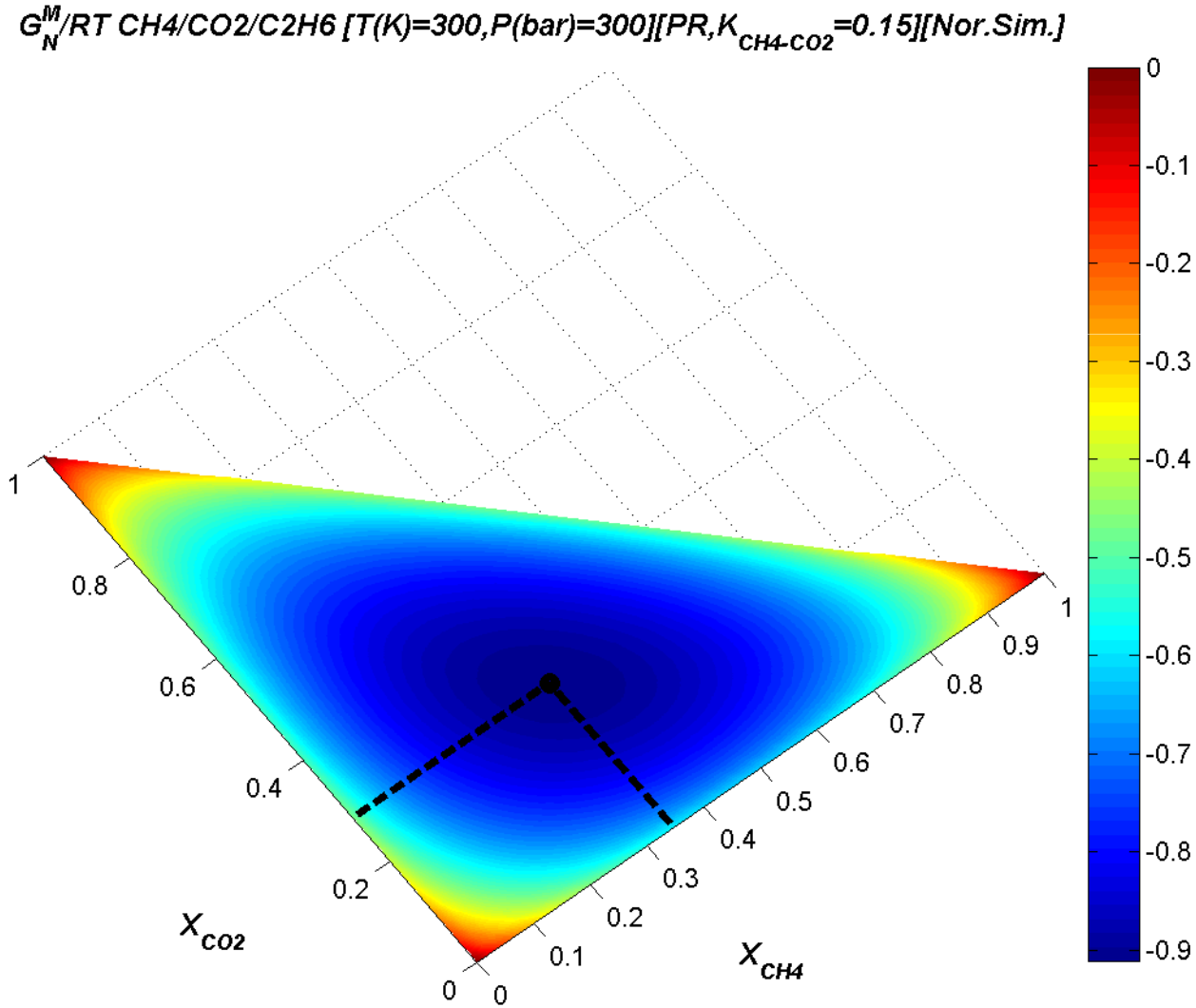


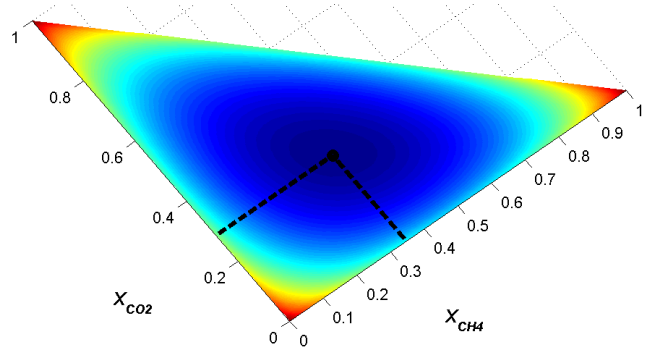
$K_{CH4\text{-}CO2}$
0.1 para 0.15

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*



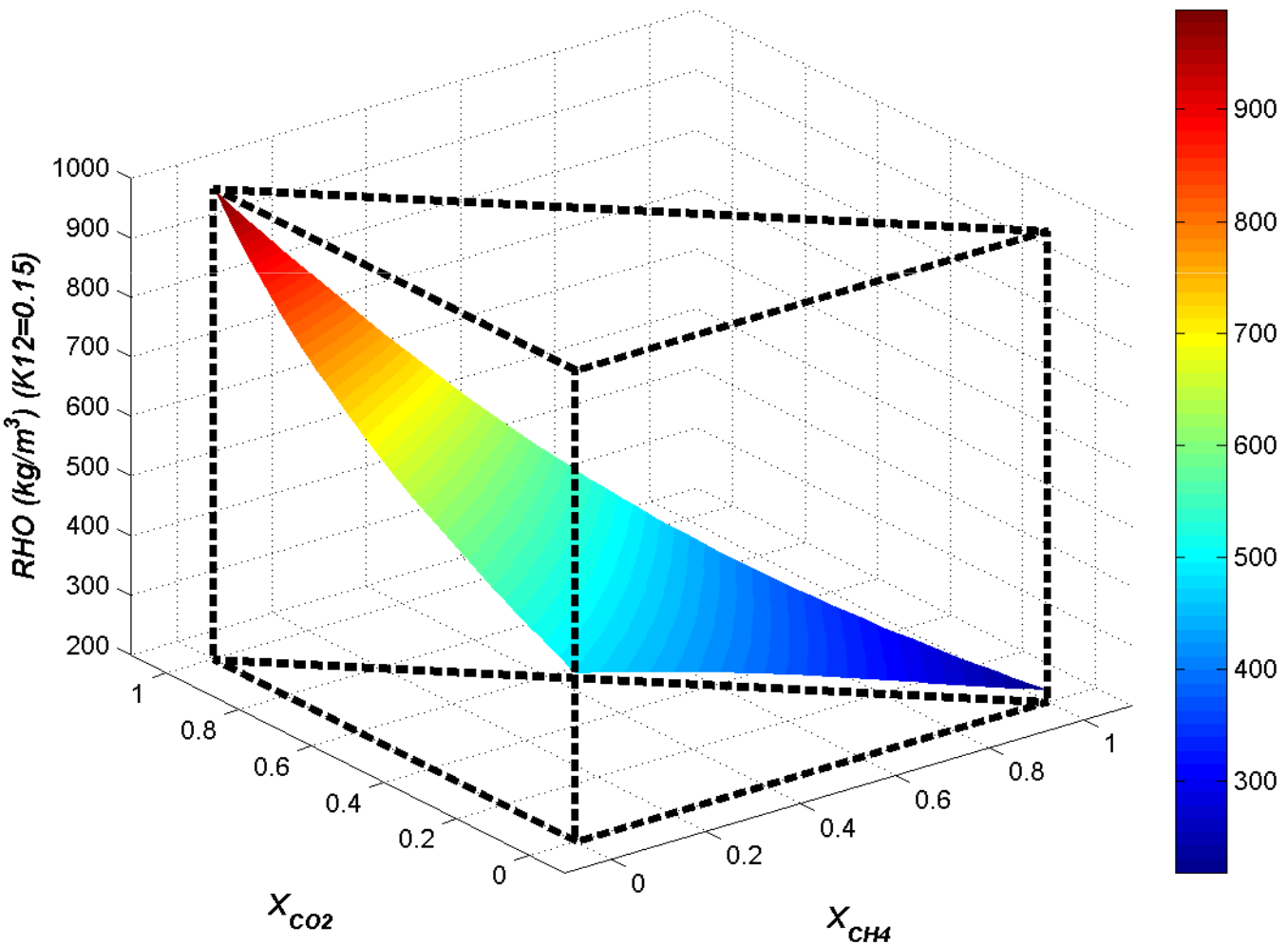
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*

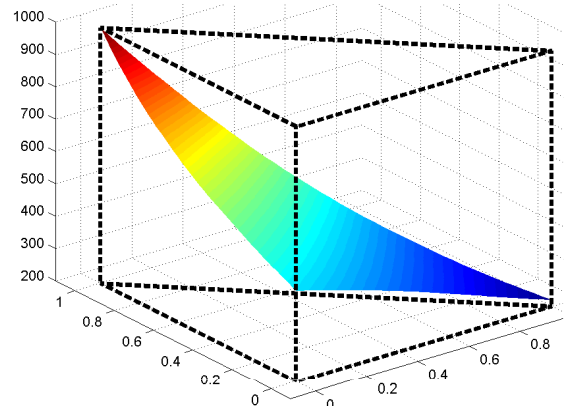




$K_{CH4-CO2}$
0.1 para 0.15

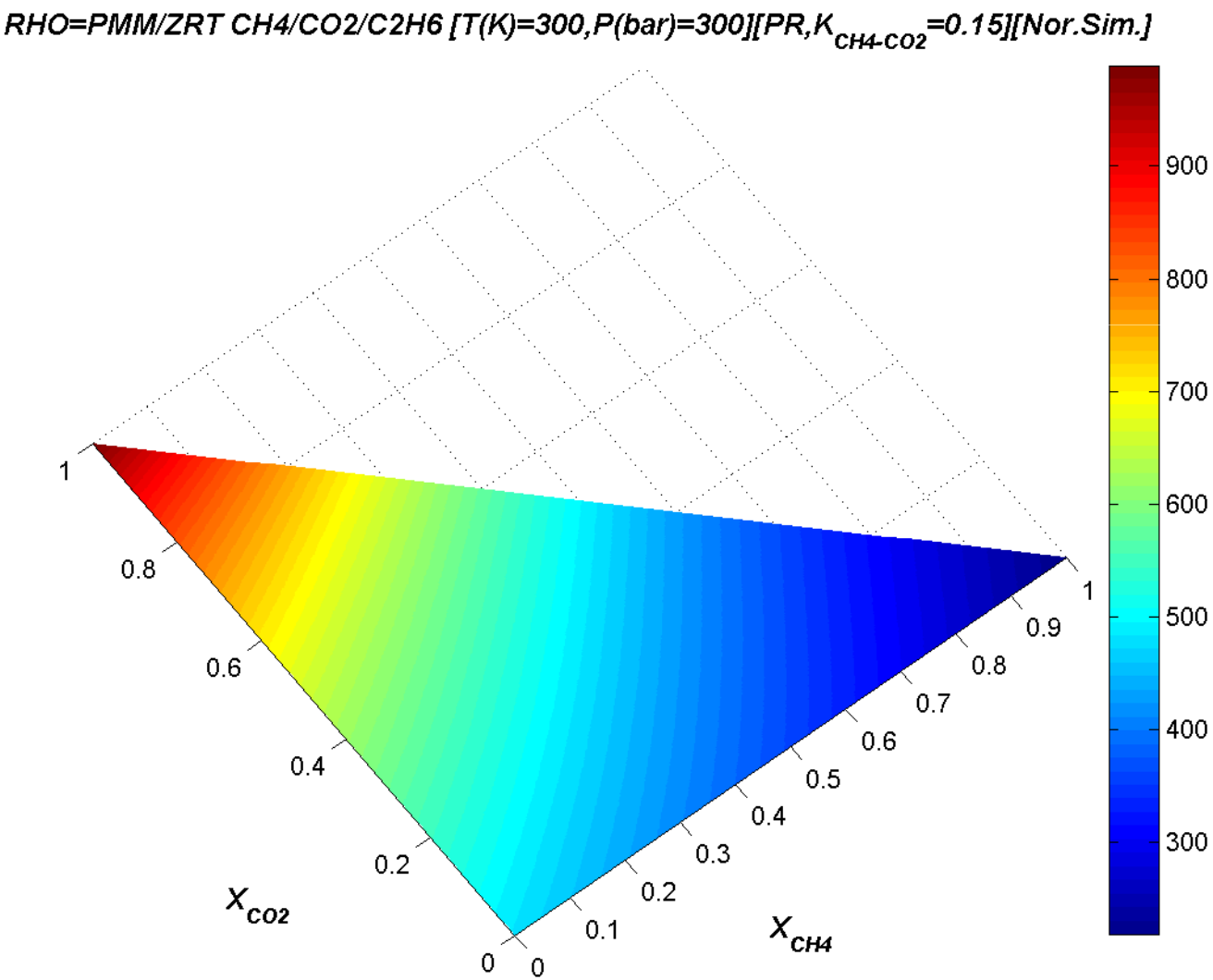
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*

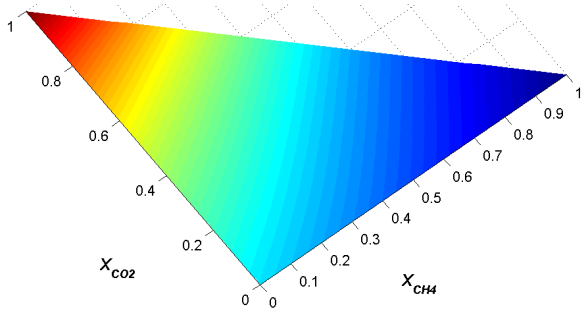




$K_{CH4\text{-}CO2}$
0.1 para 0.15

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.13 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR*





$K_{CH4\text{-}CO2}$
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.

$$\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{f}_k}{f_k(T,P)Y_k} = \frac{P.Y_k.\hat{\phi}_k}{P.\phi_k(T,P)Y_k} \Rightarrow \boxed{\hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{\phi}_k(T,P,\underline{Y})}{\phi_k(T,P)}} \qquad \text{I-173a}$$

$$\hat{\gamma}_k^{LH,S} = \frac{\hat{\gamma}_k^{RLR}}{\hat{\gamma}_k^{\infty,S}} = \frac{\hat{\phi}_k / \phi_k}{\hat{\phi}_k^{\infty,S} / \phi_k} \Rightarrow \boxed{\hat{\gamma}_k^{LH,S} = \frac{\hat{\phi}_k(T,P,\underline{Y})}{\hat{\phi}_k^{\infty,S}(T,P)}} \qquad \text{I-173b}$$

$$\boxed{G_N^E / RT = \sum_k^{nc} Y_k \, ln\, \hat{\gamma}_k} \qquad \text{I-173c}$$

$$\boxed{G_N^M / RT = G_N^{M,ID} / RT + G_N^E / RT} \qquad \text{I-173d}$$

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:**

$$\lim_{Y_k \to 1} \hat{\gamma}_k^{RLR} = \frac{\hat{\phi}_k(T,P,\underline{Y})}{\phi_k(T,P)} = \frac{\phi_k(T,P)}{\phi_k(T,P)} = 1$$

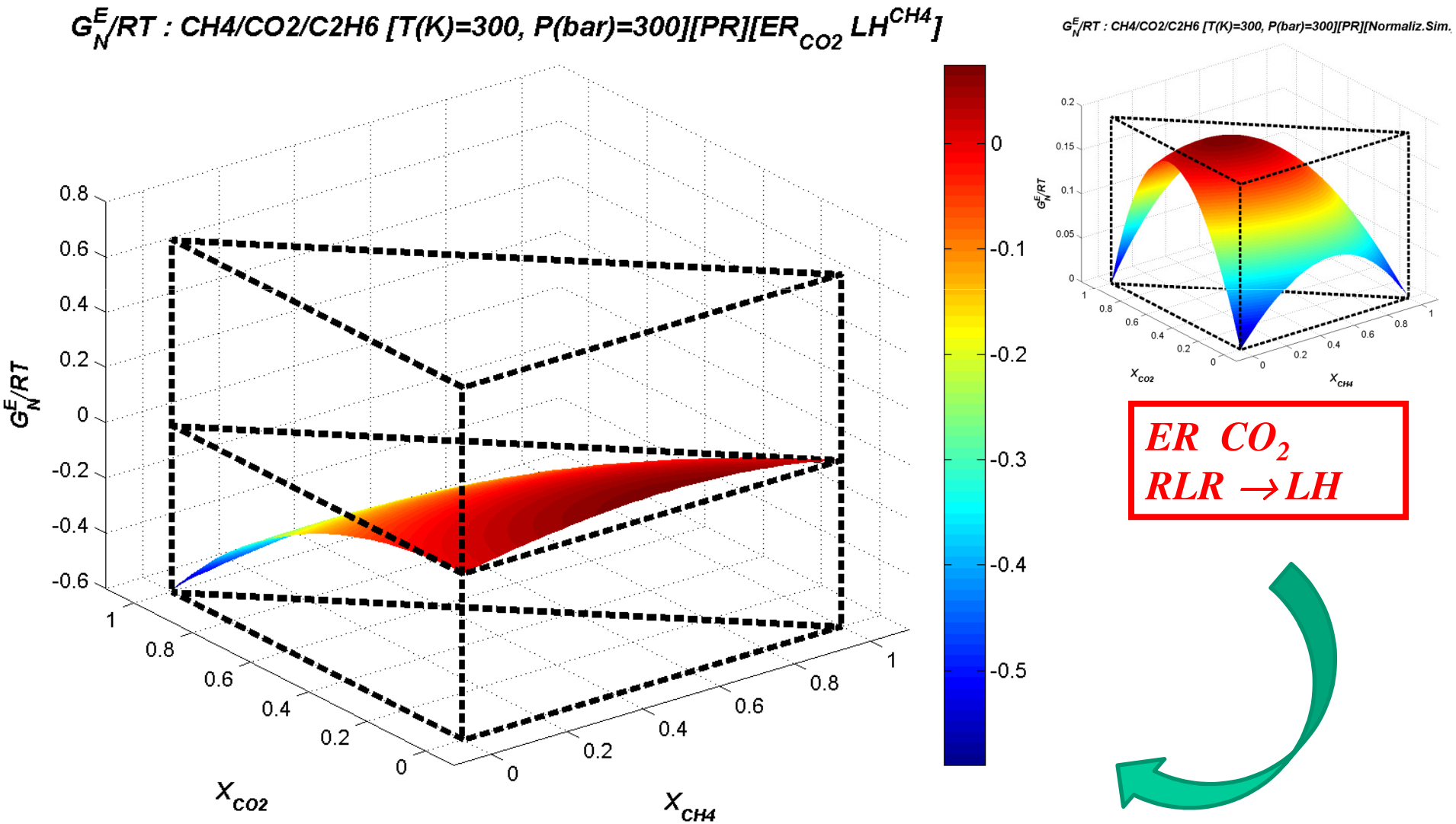
$$\lim_{Y_{S_j} \to 1} \hat{\gamma}_j^{LH,S_j} = \frac{\hat{\phi}_j(T,P,\underline{Y})}{\hat{\phi}_j^{\infty,S_j}(T,P)} = \frac{\hat{\phi}_j^{\infty,S_j}(T,P)}{\hat{\phi}_j^{\infty,S_j}(T,P)} = 1$$

I-174

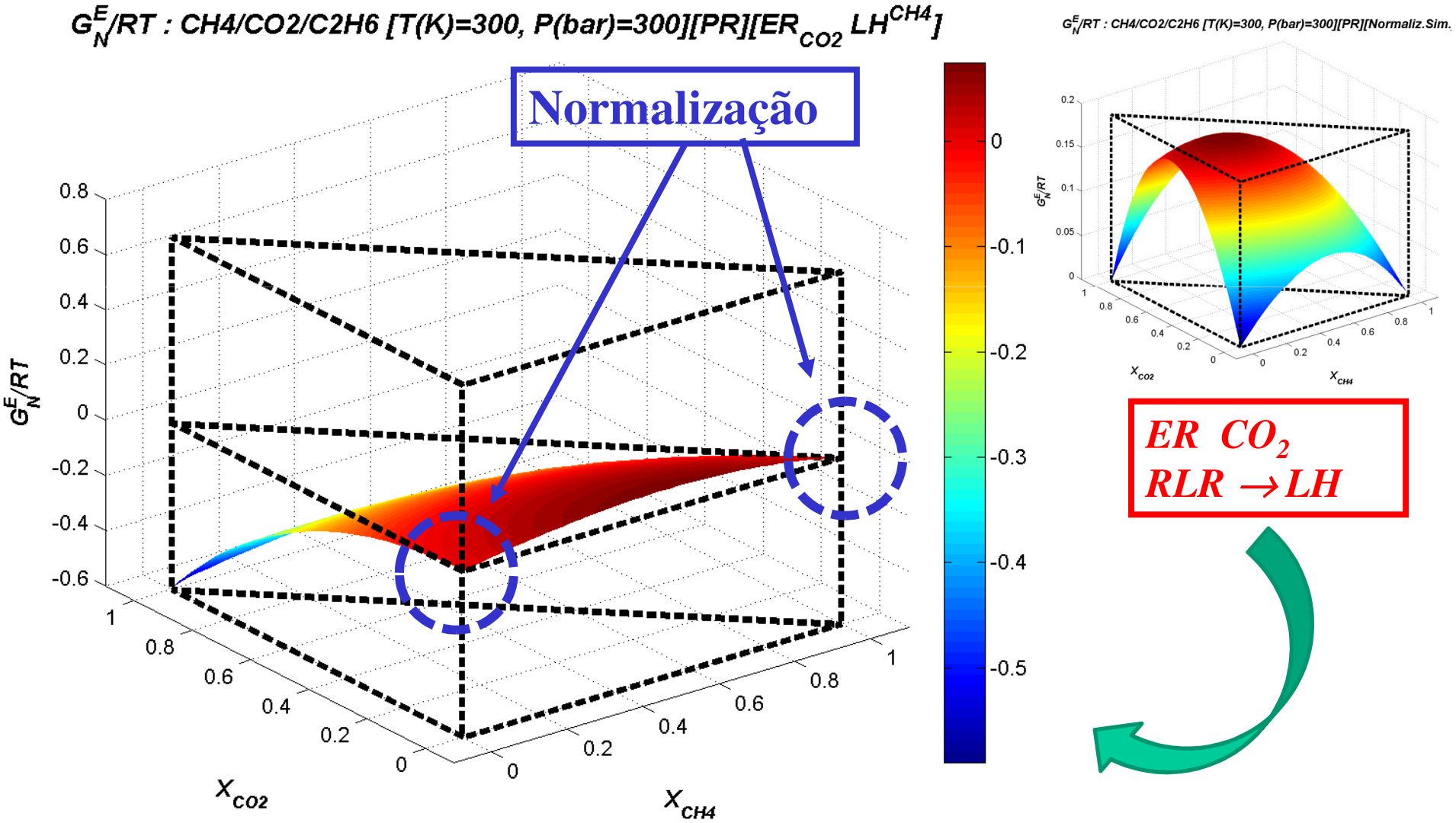
$$\lim_{Y_{S_j} \to 1} G_N^E / RT = \sum_{k}^{nb} Y_k \ln \hat{\gamma}_k^{RLR} + \sum_{j=nb+1}^{nc} Y_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH,S_j} = \lim_{Y_{S_j} \to 1} Y_{S_j} \ln \hat{\gamma}_{S_j}^{RLR} + Y_j \ln \hat{\gamma}_j^{LH,S_j} = 0$$

Só há Normalização para G^E/RT em $Y_k \to 1$ sendo $k = 1 \ldots n_b$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.14 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR+LH*

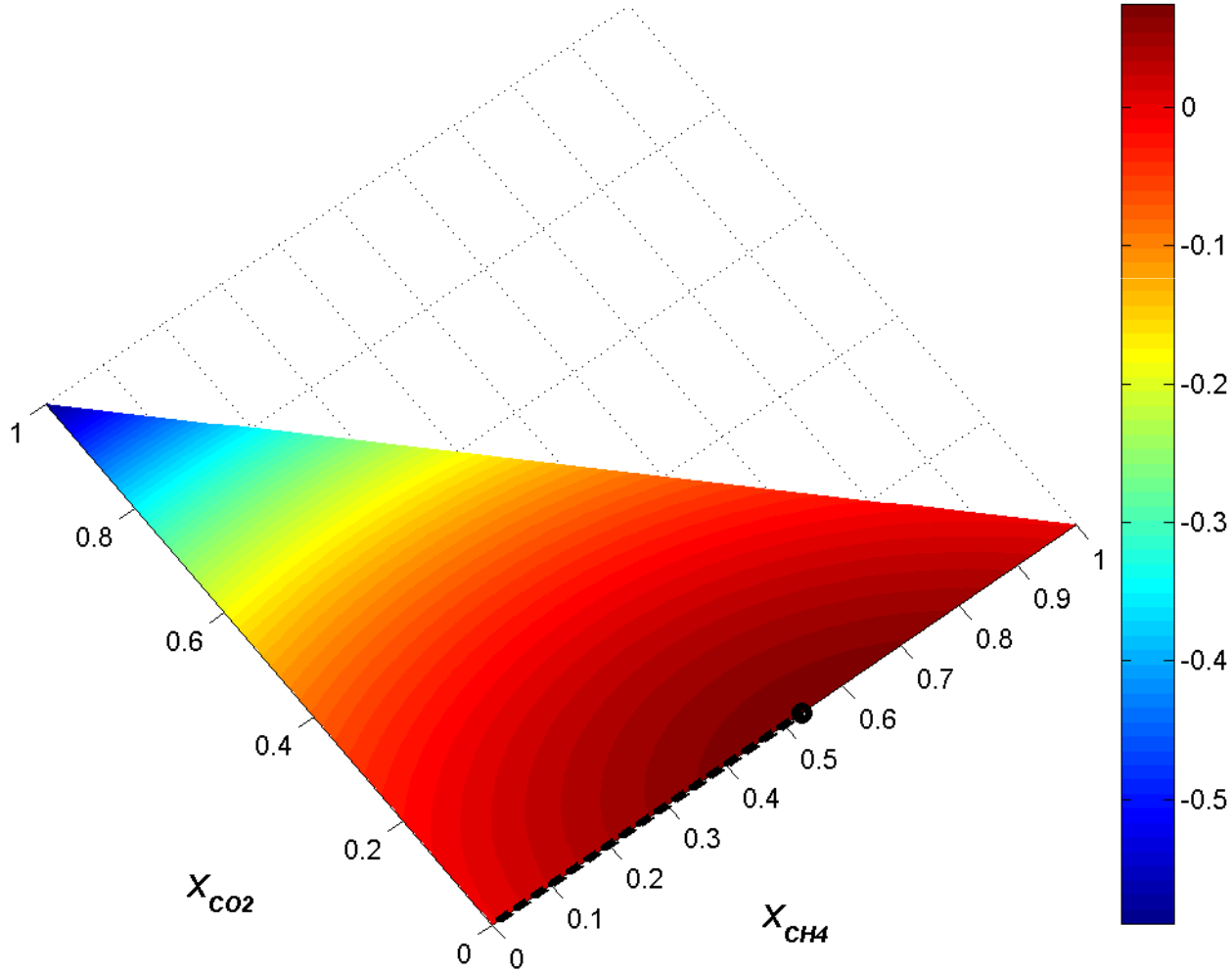


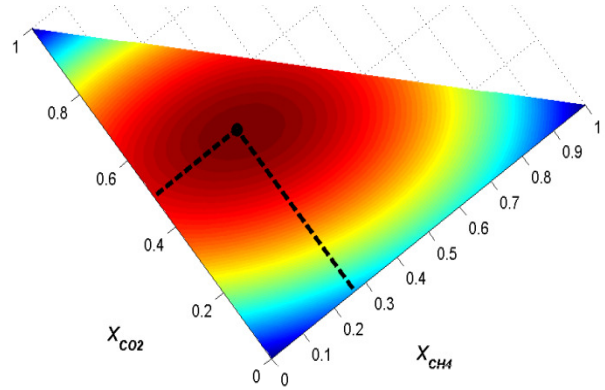
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.14 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR+LH*



Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.14 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR+LH*

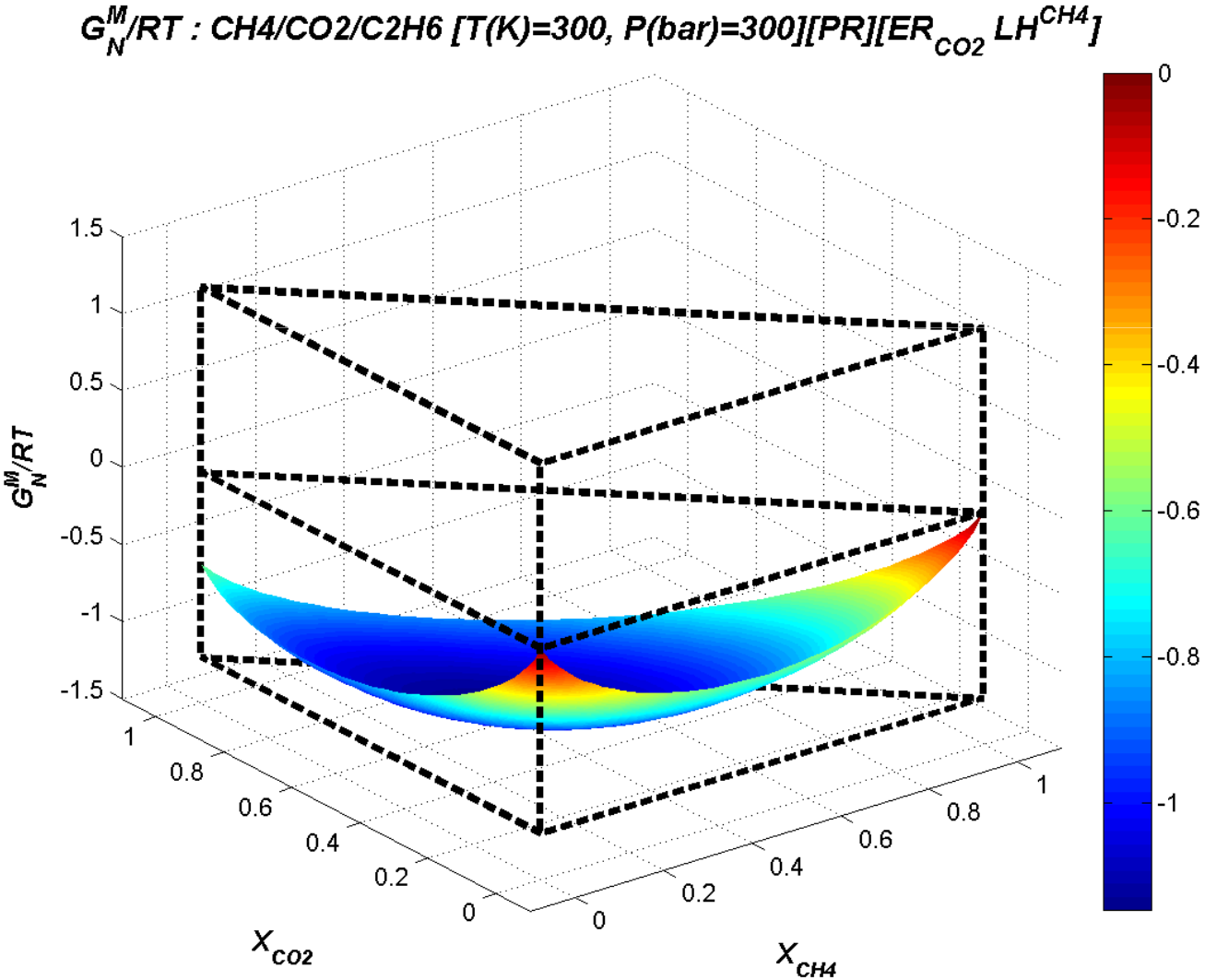
G_N^E/RT : CH4/CO2/C2H6 [T(K)=300, P(bar)=300][PR][ER_{CO2} LH^{CH4}]

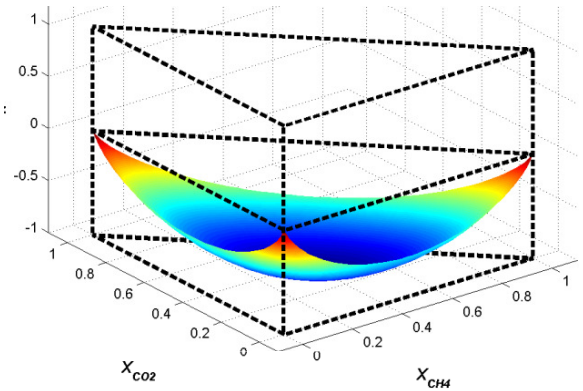




ER CO_2
RLR $\rightarrow$ *LH*

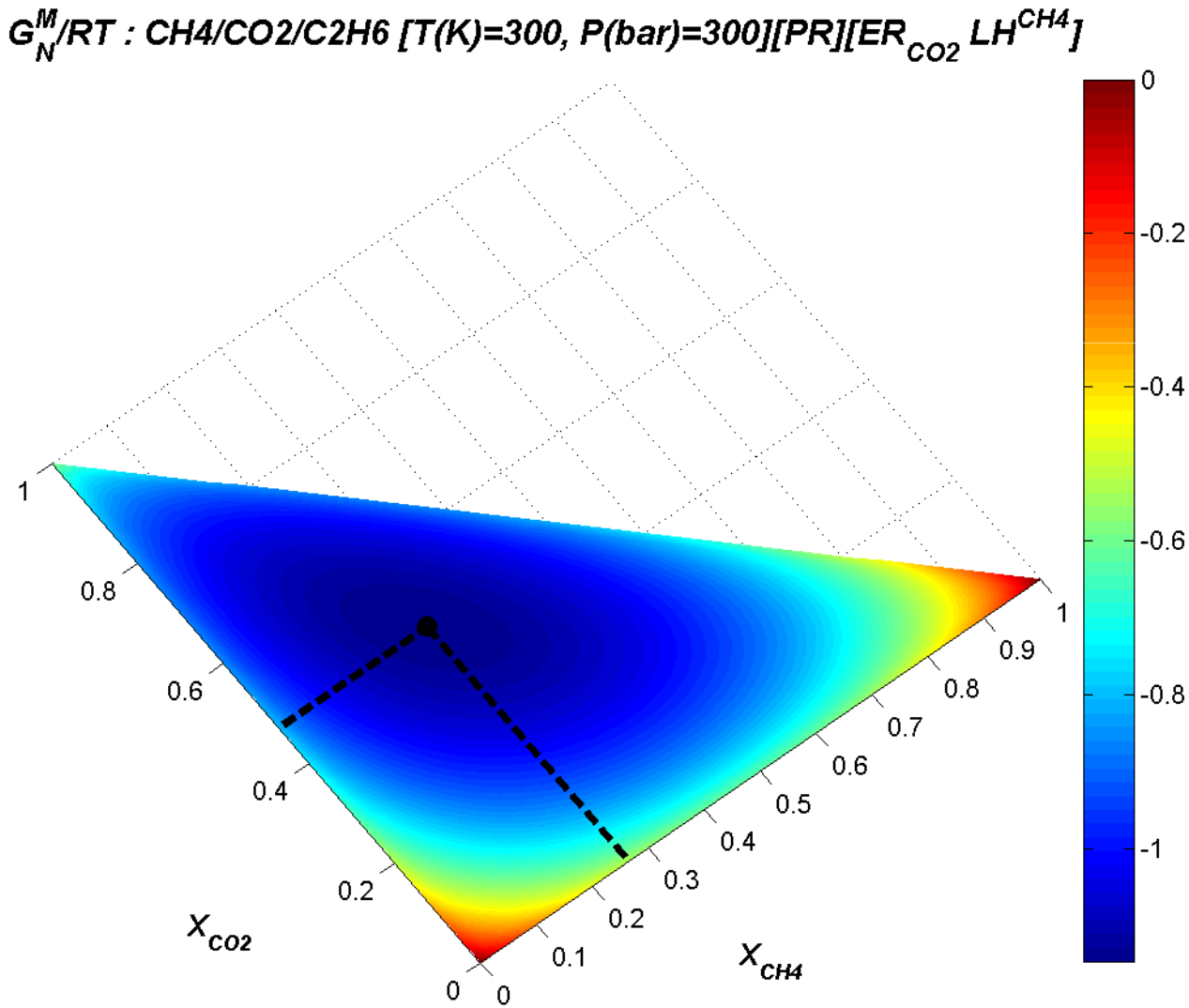
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.14 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR+LH*

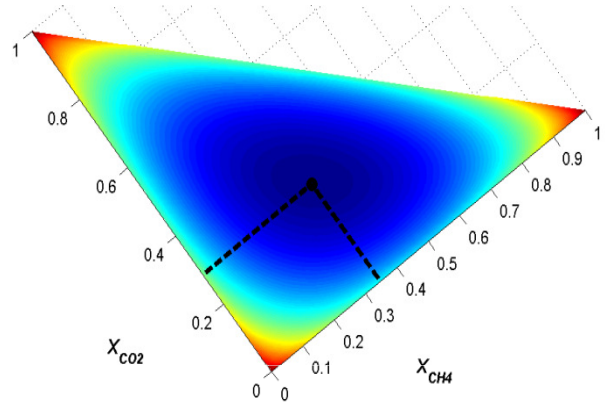




ER CO_2
RLR → LH

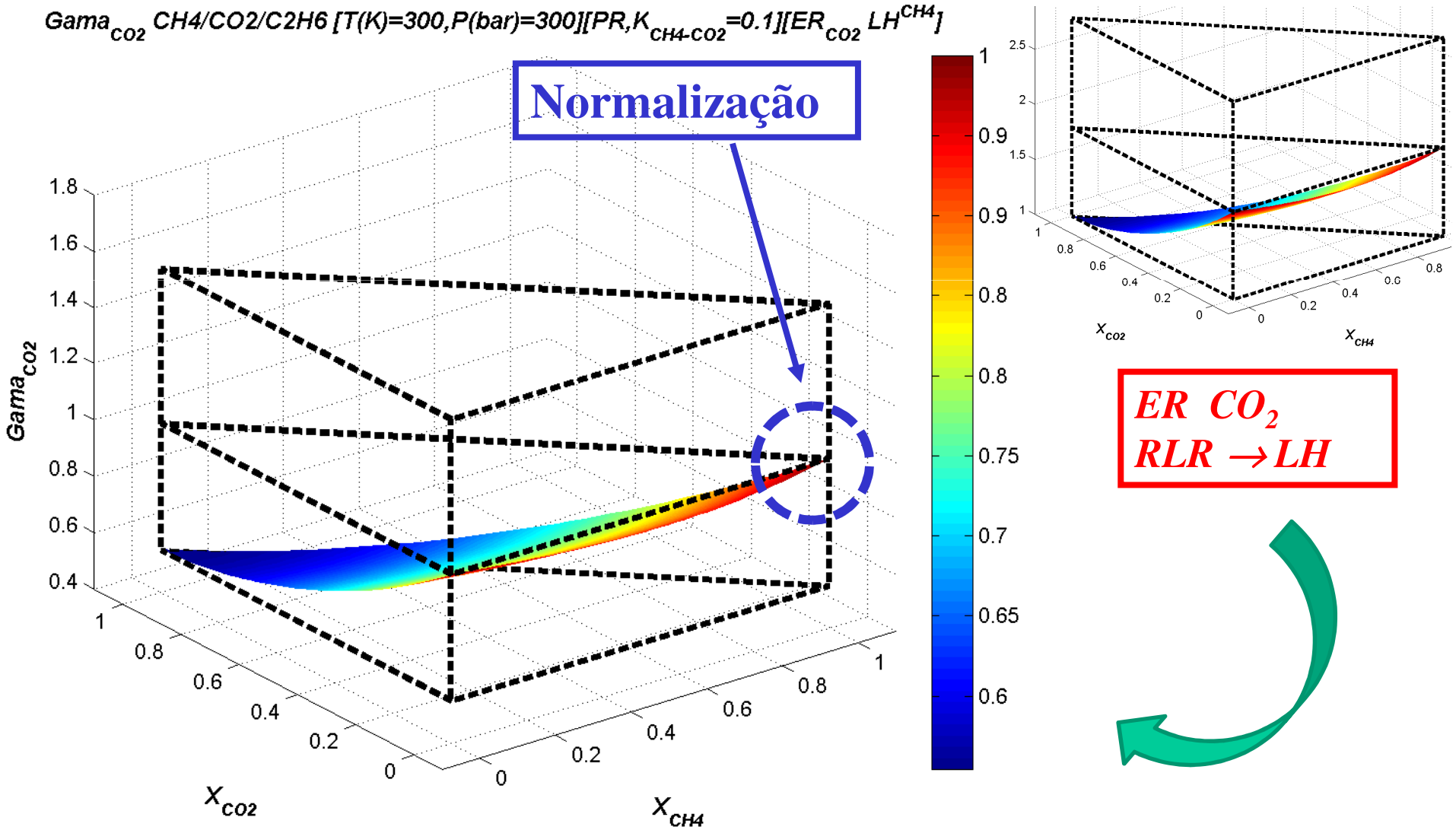
Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.14 G^E/RT com *EOS PR, ER : RLR+LH*





ER CO$_2$
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*



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:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j \, exp(-g_{ji} / RT)}{X_i \, exp(-g_{ii} / RT)} \qquad \text{I-175}$$

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:

$$\sum_{j}^{nc} X_{ji} = 1 \qquad \text{I-176}$$

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*):

$$X_{ji} = \frac{X_j \, exp(-g_{ji} / RT)}{\sum_k^{nc} X_k \, exp(-g_{ki} / RT)} \qquad \text{I-177}$$

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) sustituiu (I-177) na Equação de Flory (I-178a) :

$$X_{ji} = \frac{X_j \, exp(-g_{ji} / RT)}{\sum_k^{nc} X_k \, exp(-g_{ki} / RT)} \qquad \text{I-177}$$

$$G_N^E / RT = \sum_k^{nc} X_k \, ln(\theta_{kk} / X_k) \qquad \text{I-178a}$$

Na qual as Frações Locais de Volume, θ_{kk} , são dadas por :

$$\theta_{kk} = \frac{X_{kk} V_{N_k}^L}{\sum_j^{nc} X_{jk} V_{N_j}^L} \qquad \text{I-178b}$$

Onde V^L_{Nk} 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 :

$$G_N^E / RT = -\sum_i^{nc} X_i \, ln\left(\sum_j^{nc} \Lambda_{ij} X_j\right)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{N_j}^L}{V_{N_i}^L} exp\left(-\frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}\right) \quad , \quad \Lambda_{ii} = 1$$

I-179

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

$$\lim_{X_i \to 1} \ln \hat{\gamma}_i = 1 - \ln \Lambda_{ii} - 1 = 0 \Rightarrow \lim_{X_i \to 1} G_N^E / RT = 0 \qquad (i = 1 \ldots nc)$$

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 consequente 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.

$$\underline{ln\,\hat{\gamma}} = \underline{1} - ln\left(\underline{\underline{\Lambda}}\,\underline{X}\right) - \underline{\underline{\Lambda}}^T\left(\underline{X}./\left(\underline{\underline{\Lambda}}\,\underline{X}\right)\right)$$

I-183

$$\underline{ln\,\hat{\gamma}}^T = \underline{1}^T - ln\left(\underline{X}^T\,\underline{\underline{\Lambda}}^T\right) - \left(\underline{X}^T./\left(\underline{X}^T\,\underline{\underline{\Lambda}}^T\right)\right)\underline{\underline{\Lambda}}$$

Recurso p/ Matrizes Jacobianas com *FM*

$$\underline{\nabla}_X\,\underline{X}^T = \underline{\underline{I}}$$

I-184

$$\underline{\underline{J}} = \left(\underline{\nabla}_X\,\underline{ln\,\hat{\gamma}}^T\right)^T$$

$$\underline{\underline{J}} = -\underline{\underline{\Lambda}}./\left(\underline{\Omega}\,\underline{1}^T\right) - \underline{\underline{\Lambda}}^T./\left(\underline{1}\,\underline{\Omega}^T\right) + \underline{\underline{\Lambda}}^T\,\underline{\underline{Diag}}\left(\underline{X}./(\,\underline{\Omega}.*\,\underline{\Omega}\,)\right)\underline{\underline{\Lambda}}$$

$$\underline{\Omega} = \underline{\underline{\Lambda}}\,\underline{X}$$

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*) :**

I-186

$$G_N^E / RT = \sum_i^{nc} X_i \left(\frac{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} \Gamma_{ji} X_j}{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} X_j} \right)$$

$$\Lambda_{ji} = exp\left(-\alpha_{ji} \Gamma_{ji}\right) \quad , \quad \Lambda_{ii} = 1$$

$$\Gamma_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad , \quad \Gamma_{ji} \neq \Gamma_{ij} \quad , \quad \Gamma_{ii} = 0 \quad , \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

$g_{ki} - g_{ii}$ 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*) :**

$$G_N^E / RT = \sum_i^{nc} X_i \left(\frac{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} \Gamma_{ji} X_j}{\sum_j^{nc} \Lambda_{ji} X_j} \right)$$

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

$$\lim_{X_i \to 1} \ln \hat{\gamma}_i = 0 + \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ii}} \{\Gamma_{ii} - 0\} = 0 \Rightarrow \lim_{X_i \to 1} G_N^E / RT = 0 \quad (i = 1 \ldots nc)$$

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

$$G_N^E / RT = \left(G_N^E / RT\right)^{Combinatorial} + \left(G_N^E / RT\right)^{Residual}$$

$$\left(G_N^E / RT\right)^{Comb} = \sum_i^{nc} X_i \, ln\left(\frac{\Phi_i}{X_i}\right) + \left(\frac{z}{2}\right)\sum_i^{nc} X_i q_i \, ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i}\right)$$

$$\left(G_N^E / RT\right)^{Res} = -\sum_i^{nc} X_i q_i' \, ln\left(\sum_j^{nc} \Theta_i' \Lambda_{ji}\right)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j^{nc} r_j X_j} \quad (Fr.\ Segmento),\ \Theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j^{nc} q_j X_j} \quad (Fr.\ Área)\ ,\ \Theta_i' = \frac{q_i' X_i}{\sum_j^{nc} q_j' X_j} \quad (Fr.\ Área2)$$

$$\Lambda_{ji} = exp\left(-\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad , \quad \Lambda_{ii} = 1 \quad , \quad g_{ji} - g_{ii} \neq g_{ij} - g_{jj} \quad , \quad z = 10\ (no.\ coordenação)$$

Cap. I : Revisão de Termodinâmica
4. Sistemas Abertos, Monofásicos, Sem Reações Químicas
4.15 Modelos de Solução de Composição Local (*MSCL*)

MS UNIQUAC (*Modificada*) :

$$\Phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j^{nc} r_j X_j} \quad (Fr.\ Segmento), \quad \Theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j^{nc} q_j X_j} \quad (Fr.\ Área), \quad \Theta'_i = \frac{q'_i X_i}{\sum_j^{nc} q'_j X_j} \quad (Fr.\ Área2)$$

$$\Lambda_{ji} = exp\left(-\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad , \quad \Lambda_{ii} = 1 \quad , \quad g_{ji} - g_{ii} \neq g_{ij} - g_{jj}$$

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*

I-190

$$\ln \hat{\gamma}_i = \ln\left(\frac{\Phi_i}{X_i}\right) + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i}\right) + \Pi_i - \frac{\Phi_i}{X_i}\sum_j^{nc} X_j \Pi_j$$

$$- q_i' \ln\left(\sum_j^{nc} \Theta_j' \Lambda_{ji}\right) - q_i' \sum_j^{nc} \frac{\Theta_j' \Lambda_{ij}}{\sum_k^{nc} \Theta_k' \Lambda_{kj}} + q_i'$$

$$\Pi_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

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**

$$\lim_{X_i \to 1} \ln \hat{\gamma}_i = \ln(1) + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln(1) + \Pi_i - \Pi_i - q_i' \ln(\Lambda_{ii}) - q_i' \frac{\Lambda_{ii}}{\Lambda_{ii}} + q_i' = 0 \Rightarrow \lim_{X_i \to 1} G_N^E / RT = 0 \quad (i = 1 \ldots nc)$$

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:

$$\frac{H^E}{RT^2}dT - \frac{V^E}{RT}dP + \sum_k^{nc} N_k d\ln\hat{\gamma}_k = 0 \qquad \textbf{I-161a}$$

$$\Downarrow \div N$$

$$\frac{H_N^E}{RT^2}dT - \frac{V_N^E}{RT}dP + \sum_k^{nc} X_k d\ln\hat{\gamma}_k = 0 \qquad \textbf{I-161b}$$

$$\Downarrow T, P\ const.$$

$$\sum_k^{nc} X_k d\ln\hat{\gamma}_k = 0 \qquad \textbf{I-161c}$$

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 $X \equiv X_1$, $Y \equiv Y_1$, $1\text{-}X \equiv X_2$, $1\text{-}Y \equiv Y_2$**

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* :

$$PY = P_1^{SAT}(T)\hat{\gamma}_1 X \qquad \Rightarrow \hat{\gamma}_1 = \frac{PY}{P_1^{SAT} X}$$

$$P(1-Y) = P_2^{SAT}(T)\hat{\gamma}_2(1-X) \quad \Rightarrow \hat{\gamma}_2 = \frac{P(1-Y)}{P_2^{SAT}(1-X)}$$

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	:	---	---

$$\hat{\gamma}_1 = \frac{PY}{P_1^{SAT} X} \quad \Rightarrow \left(\frac{\Delta ln\,\hat{\gamma}_1}{\Delta X}\right)^{(n)} = \frac{ln\,\hat{\gamma}_1^{(n+1)} - ln\,\hat{\gamma}_1^{(n)}}{X^{(n+1)} - X^{(n)}}$$

$$\hat{\gamma}_2 = \frac{P(1-Y)}{P_2^{SAT}(1-X)} \Rightarrow \left(\frac{\Delta ln\,\hat{\gamma}_2}{\Delta X}\right)^{(n)} = \frac{ln\,\hat{\gamma}_2^{(n+1)} - ln\,\hat{\gamma}_2^{(n)}}{X^{(n+1)} - X^{(n)}}$$

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., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$:

$$\frac{H_N^E}{RT^2}dT - \frac{V_N^E}{RT}dP + \sum_k^{nc} X_k d\ln\hat{\gamma}_k = 0 \qquad \textbf{I-161b}$$

$$\Downarrow T\ const.,\ nc = 2,\ V_N^E \approx 0$$

$$X_1 d\ln\hat{\gamma}_1 + X_2 d\ln\hat{\gamma}_2 = 0$$

Com $X \equiv X_1$, $1\text{-}X \equiv X_2$ e com divisão por dX :

$$X\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_1}{dX}\right)_T + (1-X)\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_2}{dX}\right)_T = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_2}{dX}\right)_T = -\left(\frac{X}{1-X}\right)\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_1}{dX}\right)_T}$$

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

$$X\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_1}{dX}\right)_T + (1-X)\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_2}{dX}\right)_T = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left| X^{(n)}\left(\frac{\Delta\ln\hat{\gamma}_1}{\Delta X}\right)^{(n)} + (1-X^{(n)})\left(\frac{\Delta\ln\hat{\gamma}_2}{\Delta X}\right)^{(n)} \right| \leq 10^{-2}}$$

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

$$\Downarrow T\ const., nc = 2, V_N^E \approx 0$$

$$X_1 d\ln\hat{\gamma}_1 + X_2 d\ln\hat{\gamma}_2 = 0$$

Com $X \equiv X_1$, $1\text{-}X \equiv X_2$ e com a divisão por dX :

$$X\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_1}{dX}\right)_T + (1-X)\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_2}{dX}\right)_T = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_2}{dX}\right)_T = -\left(\frac{X}{1-X}\right)\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_1}{dX}\right)_T}$$

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., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$:

$$\frac{G_N^E}{RT} = X \ln \hat{\gamma}_1 + (1 - X) \ln \hat{\gamma}_2 \qquad \text{I-194}$$

$\Downarrow$ *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:

$$\boxed{\left(\frac{dG_N^E / RT}{dX} \right)_T = \ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right)} \qquad \text{I-195}$$

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., $P \approx 0$, $V^E \approx 0$:

$$\left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=1} = \left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=0} + \int_0^1 \left(\frac{dG_N^E/RT}{dX}\right)_T dX \qquad \textbf{I-196}$$

Com Normalização Simétrica em (I-196) – *ERs RLR* – e (I-195):

$$\left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=1} = 0 \;,\; \left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=0} = 0 \;\Rightarrow\; \boxed{\int_0^1 ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2}\right).dX = 0} \qquad \textbf{I-197}$$

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.

$$\int_0^1 ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2}\right).dX = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\left|\int_0^1 ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2}\right).dX\right| \leq 10^{-3}}$$

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 $X \equiv X_1$, $Y \equiv Y_1$, $1\text{-}X \equiv X_2$, $1\text{-}Y \equiv Y_2$**

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* :

$$PY = P_1^{SAT}(T)\hat{\gamma}_1 X \qquad \Rightarrow \hat{\gamma}_1 = \frac{PY}{P_1^{SAT} X}$$

$$P(1-Y) = P_2^{SAT}(T)\hat{\gamma}_2(1-X) \quad \Rightarrow \hat{\gamma}_2 = \frac{P(1-Y)}{P_2^{SAT}(1-X)}$$

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 $V^E \approx 0$:

$$\frac{H_N^E}{RT^2}dT - \frac{V_N^E}{RT}dP + \sum_k^{nc} X_k d\ln\hat{\gamma}_k = 0 \qquad \textbf{I-161b}$$

$$\Downarrow\ P\ const.,\ ou\ V_N^E / RT \approx 0,\ nc = 2$$

$$\frac{H_N^E}{RT^2}dT + X_1 d\ln\hat{\gamma}_1 + X_2 d\ln\hat{\gamma}_2 = 0$$

Com $X \equiv X_1$, $1\text{-}X \equiv X_2$ e com a divisão por dX :

$$\frac{H_N^E}{RT^2}\left(\frac{dT}{dX}\right) + X\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_1}{dX}\right) + (1-X)\left(\frac{d\ln\hat{\gamma}_2}{dX}\right) = 0 \qquad \textbf{I-199}$$

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 $V^E \approx 0$:

$$\frac{G_N^E}{RT} = X \ln \hat{\gamma}_1 + (1 - X) \ln \hat{\gamma}_2 \qquad \textbf{I-194}$$

$\Downarrow$ *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) :

$$\frac{H_N^E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dX} \right) + X \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_1}{dX} \right) + (1 - X) \left(\frac{d \ln \hat{\gamma}_2}{dX} \right) = 0$$

$$\boxed{\frac{dG_N^E / RT}{dX} = \ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2} \right) - \frac{H_N^E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dX} \right)} \qquad \textbf{I-200}$$

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 $V^E \approx 0$:

$$\left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=1} = \left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=0} + \int_0^1 \left(\frac{dG_N^E/RT}{dX}\right) dX \qquad \textbf{I-196}$$

Com Normalização Simétrica em (I-196) – *ERs RLR* – e (I-200):

$$\left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=1} = 0 \;,\; \left.\frac{G_N^E}{RT}\right|_{X=0} = 0 \;\Rightarrow$$

$$\frac{dG_N^E/RT}{dX} = ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2}\right) - \frac{H_N^E}{RT^2}\left(\frac{dT}{dX}\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\int_0^1 ln\left(\frac{\hat{\gamma}_1}{\hat{\gamma}_2}\right) dX = \int_{T_2}^{T_1} \frac{H_N^E}{RT^2} dT} \qquad \textbf{I-201}$$

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

$$\frac{H_N^E}{RT^2}dT - \frac{V_N^E}{RT}dP + \sum_k^{nc} X_k \, d\ln\hat{\gamma}_k = 0 \xRightarrow[\div\ dX_j]{T,P,X_{i\neq j}\,cte} \sum_k^{nc} X_k \left(\frac{\partial \ln\hat{\gamma}_k}{\partial X_j}\right)_{T,P,X_{i\neq j}} = 0$$

$$\boxed{\underline{X}^T \left(\frac{\partial \ln \underline{\hat{\gamma}}}{\partial X_j}\right)_{T,P,X_{i\neq j}} = 0}$$

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

$$\underline{\underline{J}}_{\gamma} = \left(\underline{\nabla}_X \underline{ln\,\hat{\gamma}}^T\right)^T \qquad \{\ nc\ x\ nc$$

$$\underline{\underline{J}}_{\gamma} = \left[\left(\frac{\partial \underline{ln\,\hat{\gamma}}}{\partial X_1}\right)_{T,P,X_{j\neq 1}} \quad \left(\frac{\partial \underline{ln\,\hat{\gamma}}}{\partial X_2}\right)_{T,P,X_{j\neq 2}} \quad \cdots \quad \left(\frac{\partial \underline{ln\,\hat{\gamma}}}{\partial X_{nc}}\right)_{T,P,X_{j\neq nc}}\right]$$

$$\underline{X}^T \left(\frac{\partial \underline{ln\,\hat{\gamma}}}{\partial X_j}\right)_{T,P,X_{i\neq j}} = 0 \Rightarrow \boxed{\underline{X}^T \underline{\underline{J}}_{\gamma} = \underline{0}^T} \qquad \textbf{I-204a}$$

$$\boxed{\underline{\underline{J}}_{\gamma}^T \underline{X} = \underline{0}} \qquad \textbf{I-204b}$$

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

$$\left(\frac{H_N^R}{RT^2}\right)dT-\left(\frac{V_N^R}{RT}\right)dP+\sum_k^{nc} Y_k\, d\ln\hat{\phi}_k=0 \;\underset{\div\, dY_j}{\overset{T,P,Y_{i\neq j}cte}{\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow}}\; \sum_k^{nc} Y_k\left(\frac{\partial \ln\hat{\phi}_k}{\partial Y_j}\right)_{T,P,Y_{i\neq j}}=0$$

$$\boxed{\underline{Y}^T\left(\frac{\partial \ln\underline{\hat{\phi}}}{\partial Y_j}\right)_{T,P,Y_{i\neq j}}=0}$$

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

$$\underline{\underline{J}}_{\phi} = \left(\underline{\nabla}_{Y}\, \underline{ln\,\hat{\phi}}^{T}\right)^{T}$$

$$\underline{\underline{J}}_{\phi} = \left[\left(\frac{\partial \underline{\underline{ln\,\hat{\phi}}}}{\partial Y_1}\right)_{T,P,Y_{j\neq 1}} \quad \left(\frac{\partial \underline{\underline{ln\,\hat{\phi}}}}{\partial Y_2}\right)_{T,P,Y_{j\neq 2}} \quad \cdots \quad \left(\frac{\partial \underline{\underline{ln\,\hat{\phi}}}}{\partial Y_{nc}}\right)_{T,P,Y_{j\neq nc}}\right]$$

$$\underline{Y}^{T}\left(\frac{\partial \underline{\underline{ln\,\hat{\phi}}}}{\partial Y_j}\right)_{T,P,Y_{i\neq j}} = 0 \Rightarrow \quad \boxed{\underline{Y}^{T}\,\underline{\underline{J}}_{\phi} = \underline{0}^{T}} \qquad \textbf{I-206a}$$

$$\boxed{\underline{\underline{J}}_{\phi}^{T}\,\underline{Y} = \underline{0}} \qquad \textbf{I-206b}$$